

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В
ОРГАНИЗОВАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Яцков Николай Николаевич

Научные руководители:

Профессор, доктор Т.Й. Схафсма
Заведующий кафедрой молекулярной физики
Вагенингенского университета

Профессор, доктор физико-математических наук В.В. Апанасович
Заведующий кафедрой системного анализа
Белорусского государственного университета

Члены комиссии по защите диссертации:

Профессор, доктор Р. Ван Гронделе (Университет Амстердама)

Профессор, доктор Й. Кнустер (Университет Гронингена)

Профессор, доктор Е.Й.Р. Судхолтер (Вагенингенский Университет)

Профессор, доктор физико-математических наук Б.М. Джагаров

(Институт молекулярной и атомной физики, НАН РБ)

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В
ОРГАНИЗОВАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Яцков Николай Николаевич

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата наук

по решению ректора

Вагенингенского Университета

проф. др. Л. Спилмана

допускается к общественной защите

в среду 25 апреля 2001 года

в 14:00 в муниципальном зале Аула

ISBN: 90-5808-398-5

Содержание

Введение	1
Глава 1 Общее введение в область исследований.....	11
1.1. Фотофизические процессы в искусственном фотосинтезе	11
1.2. Принципы флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением	18
1.2.1. Измерения флуоресценции с временным разрешением (обзор).....	20
1.2.2. Методы анализа экспериментальных данных измеренных по МСЕФ (обзор).....	23
1.3. Математическое моделирование и методы Монте-Карло (обзор)...	26
Глава 2 Экспериментальные методы.....	31
2.1. Исследуемые системы.....	31
2.1.1. Тетрамеры порфиринов в органических растворах.....	32
2.1.2. Твердотельные пленки порфиринов.....	32
2.2. Оптическая спектроскопия.....	33
2.3. Лазерная спектроскопия с временным разрешением.....	35
2.3.1. Пикосекундная лазерная установка и электронно-оптическая камера.....	35
2.3.2. Измерение затухания флуоресценции.....	37
2.3.3. Измерение затухания анизотропии флуоресценции	39
Глава 3 Методы оптимизации для анализа затухания флуоресценции.....	43
3.1. Введение.....	43
3.2. Алгоритмы оптимизации.....	44
3.2.1. Поисковые методы оптимизации.....	44
3.2.2. Градиентные методы оптимизации.....	46
3.3. Статистические критерии и анализ ошибок	47
3.4. Оценка доверительных интервалов.....	50
3.5. Исследование алгоритмов оптимизации на основе имитационных моделей.....	51
3.5.1. Аналитические и имитационные модели.....	51
3.5.2. Сравнительный анализ методов оптимизации.....	53
3.5. Выводы.....	61

Глава 4 Глобальный анализ процессов релаксации и переноса энергии.....	63
4.1. Имитационная модель процессов релаксации и переноса энергии (статья опубликована в J.Phys.Chem.A).....	65
4.2. Анализ кинетики затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции с использованием имитационного моделирования	91
4.3. Исследование метода имитационного моделирования для анализа процессов релаксации и переноса энергии.....	96
4.4. Выводы.....	99
Глава 5 Фотофизические свойства самоорганизующихся систем порфиринов.....	101
5.1. Введение в моделирование фотофизических процессов систем порфиринов.....	101
5.2. Фотофизические свойства систем порфиринов в растворах и твердотельных пленках.....	102
5.2.1. Энергетические уровни и модель Каша.....	102
5.2.2. Оптические свойства самоорганизующегося тетрамера Zn- порфиринов: I. Стационарная оптическая спектроскопия (статья опубликована в J.Phys.Chem.A).....	105
5.2.3. Оптические свойства самоорганизующегося тетрамера Zn- порфиринов: II. Флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением (статья опубликована в J.Phys.Chem.A).....	121
5.3. Исследование процессов переноса энергии в пленках Zn- порфиринов с использованием имитационного моделирования затухания флуоресценции (статья опубликована в Chem.Phys.Lett.)	145
5.4. Влияние процессов переноса энергии на кинетику поляризации флуоресценции тонких пленок Zn-порфиринов.....	157
5.5. Заключение.....	164
Summary.....	165
Samenvatting.....	168
Резюме.....	171
Благодарность.....	174
Биография.....	175

Список сокращений

ПЕ	Перенос энергии
МСЕФ	Метод счета единичных фотонов
МК	Монте-Карло
ПШМШИ	Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности импульса
ВУ	Вагенингенский университет
БГУ	Белорусский государственный университет

Введение

Актуальность и постановка задач диссертации

Утилизация солнечной энергии растениями с последующим преобразованием в химически полезные формы представляет собой уникальное явление, яркий пример эффективного использования натуральных природных ресурсов. Необходимость создания подобного искусственного прибора, который бы преобразовывал солнечную энергию аналогично природному фотосинтезу, очевидна. Естественно, идея не является абсолютной новой. Попытки создания различных схем утилизации солнечной энергии предпринимаются на протяжении нескольких сотен лет. В последние десятилетие активно разрабатываются искусственные приборы на основе органических молекул, в том числе – фотодетекторы, молекулярные полупроводники, светособирающие системы, фотодиоды, солнечные элементы [1,2,3,4,5,6,7,8]. Использование органических материалов имеет ряд преимуществ (по сравнению с неорганическими материалами): невысокие себестоимость и затраты на обслуживание, широкий выбор молекулярных структур, натуральный характер трансформации энергии [9,10,11]. Из экспериментов с различными опто-электронными приборами следует, что искусственные солнечные элементы необходимо создавать в форме ультра тонких твердотельных органических пленок. В настоящее время, подобные пленки разрабатываются на основе молекул порфиринов. Порфирины хорошо известны как инициаторы многих биологических процессов в природе, являются оптимальными молекулярными кандидатами для создания самоорганизующихся структур [12,13,14,15], что позволят изучать механизмы биологических процессов фотосинтеза. Соединения порфиринов играют важную роль в быстроразвивающейся супрамолекулярной химии [16,17], являясь составными блоками искусственных систем и выполняя важные практические функции [18], такие как поглощение света и разделение зарядов, что, впрочем, характерно и для фотосинтеза. Основная проблема в области связана с малой изученностью фотофизических свойств тонких пленок, главным образом связанных с механизмами электронной и дырочной проводимости, переносом энергии, безизлучательной дезактивацией. Это и послужило одним из основных мотивирующих факторов для выполнения работы представленной в диссертации.

Тонкие органические пленки, используемые в фотогальванических ячейках, могут содержать один или несколько фотоактивных молекулярных слоев. В бинарных ячейках, один из слоев является энергетическим донором, другой – акцептором [19,20,21]. Эффективность пленок может быть увеличена с помощью светособирающей антенны, предназначенной для переноса энергии возбуждения в фотоактивный регион, в котором

происходит разделение заряда. Основными объектами изучения тонких пленок порфиринов в данной работе являются:

1. Структура и фотофизические свойства модельной системы тетрамера порфиринов, в которой происходит внутренний перенос энергии.

2. Структура и фотофизические свойства самоорганизующегося слоя порфириновых молекул на инертной подложке.

3. Процессы переноса энергии и эффективность переноса в синтезированных пленках порфиринов. Системы порфиринов исследуются с применением методов имитационного моделирования и в будущем будут использоваться в качестве светособирающих антенн в органических солнечных батареях.

Цели диссертационной работы

Данная диссертационная работа представляет собой комбинированное исследование усовершенствованных алгоритмов компьютерного моделирования и систем порфиринов (молекулярные фотофизические свойства). Предложенный подход позволил создать уникальные методы анализа сложных кинетических кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции порфириновых олигомеров в растворах и в твердотельных пленках в присутствии процессов переноса и релаксации энергии. Вместе с разработкой подхода (на основе компьютерного моделирования) к анализу процессов переноса энергии в организованных молекулярных системах решались следующие задачи:

- изучение оптических свойств самоорганизующихся тетрамеров порфиринов в растворах методами оптической спектроскопии;
- нахождение количественных характеристик процессов переноса энергии в тонких органических пленках порфиринов.

Методы Монте-Карло [22,23,24,25] являются эффективными методами анализа процессов передачи энергии электронного возбуждения в молекулярных системах [26,27]. В данной работе предлагается более общий подход к анализу данных, основанный на совместном использовании методов Монте-Карло и оптимизации. Обычно алгоритмы оптимизации [28,29,30,31] используются для нахождения экстремумов целевых функций, представимых в виде аналитических функциональных выражений, в большинстве случаев слишком упрощенных математических описаний физических процессов. Для получения достоверных результатов анализа экспериментальных данных с использованием имитационных моделей, методы оптимизации должны быть дополнительно исследованы. Разработанный метод на базе имитационного моделирования является достойной альтернативой традиционным способам анализа систем по передаче и миграции энергии

электронного возбуждения, математическим выражениям законов протекания которых сложно подобрать аналитическое описание.

Диссертационная работа посвящена исследованию систем порфиринов в растворах и в твердотельных пленках. Рассмотренные молекулярные системы содержат два типа молекул, один из которых – донор энергии, другой – акцептор энергии.

Логическая последовательность проведения экспериментов по исследованию оптических процессов в системах порфиринов выстроена следующим образом:

- i) самоорганизующиеся тетрамеры порфиринов в органических растворах;
- ii) твердотельные пленки самоорганизующихся тетрамеров (пример модельной системы для более сложных пленок порфиринов);
- iii) упорядоченные ансамбли порфиринов на инертном основании;
- iv) твердотельные пленки порфиринов содержащие два вида молекул (пары донор-акцептор).

Пункты i), iii) и iv) успешно выполнены в представленной работе, для полного выполнения пункта ii) необходимо проведение дополнительных исследований.

Ряд производных тетрафенилпорфирина, включая Zn-тетрафенилпорфирин (ZnTPP), Zn-монопиридилтрифенилпорфирин (ZnM(4-Py)TrPP), тетраоктилфенилпорфирин (ZnTOPP), Cu-тетраоктилфенилпорфирин (CuTOPP), тетраоктилфенилпорфирина по свободному основанию (H₂TOPP), исследованы в качестве образцов вышеизложенных систем. Фотофизические свойства мономеров большинства рассмотренных порфиринов подробно описаны в литературе [32,33,34,35,36,37].

Общие сведения

Ансамбли и агрегаты порфиринов. Различные типы ансамблей и агрегатов порфиринов были синтезированы с целью последующего использования молекулярных олигомеров в фотонных приборах и искусственных светособирающих антеннах. В основе создания молекулярных агрегатов лежит молекулярное лигандирование, обычно через мезопозицию. Известны структуры порфиринов на основе соединений через этин-, этен-, битадин-, фуран-, энин-, гексатрин-, p-фенилен-, фенилэтин-, бифенил-, пиридин-соединения [38,39,40,41,42,43,44]. Несмотря на широкое разнообразие подобных пигментов и соединений, непосредственный выбор наиболее удачной связи определяется требуемой функцией для конкретного применения, т.к. число и размер молекул в агрегатах, а также их спектральные и электронные свойства в значительной мере определяют общие фотофизические свойства организующихся систем порфиринов.

Различные типы соединений можно условно разделить на две основные группы:

- i) соединение *сторона-к-стороне*, включает формирование ковалентных связей между кольцами порфиринов (обычно через мезо- позиции);
- ii) соединение *сторона-к-фасаду*, включает осевую координацию одного порфирина через мезо- позицию другого порфирина.

В последние десятилетия удалось синтезировать огромное количество мультипорфириновых систем различающихся формой, 3D архитектурой и функциями [45,46,47,48,49]. Примерами таких мультипорфириновых систем являются (не)линейные пентамеры, димерные, тримерные, линейные порфириновые матрицы и полимеры [50,51,52,53,54,55,56]. В настоящее время огромное внимание уделяется олигомерам порфирина, таким как производные Zn-тетрафинилпорфирина. Молекулы порфирина удобны тем, что их флуоресценция легко регистрируется, они подходят для создания молекулярных агрегатов, эффективны для переноса энергии без больших потерь. Структуры на основе Zn-порфиринов синтезированы и исследованы в различных растворах [8,37,57,58,59,60,61]. Результаты экспериментов обеспечили создание практической базы данных фотофизических свойств Zn-порфиринов в растворах. Приобретенные знания могут эффективно использоваться для изучения фотофизических свойств тонких органических пленок. С другой стороны, нельзя пренебрегать межмолекулярным взаимодействием между молекулами в твердотельном окружении. Тонкие слои агрегатов порфирина в твердотельных пленках подвержены влиянию окружения, которое обусловлено тесной упаковкой и группированием молекул в микро-кристаллические структуры. Таким образом, систематический подход к исследованию фотофизических свойств твердотельных пленок следует начать с изучения фотофизических свойств и кинетики возбужденных состояний организуемых агрегатов.

Пленки порфиринов. Первые образцы тонких органических молекулярных пленок были созданы во второй половине прошлого века [62,63,64,65,66,67,68]. Намного меньше внимания уделяется тонким пленкам на основе Zn-порфирина. Тем не менее, следует отметить прогресс научно-исследовательских работ Грега [69], Такахаши [70], Флайчера [34], Крупицкого [37], Схафсма [71], Савинье [72], Лера [73], Канаёма [74] и Донкера [75].

Процессы передачи энергии в ансамблях порфиринов. Достижения полученные в ходе синтеза агрегатов порфирина в растворах и твердотельных пленках направлены на решение фундаментального вопроса о связи фотофизических свойств, в частности передачи и миграции энергии, и молекулярной архитектуры. Природные системы обладают уникальным свойством мгновенной передачи энергии на большие расстояния. Несмотря на огромный прогресс в изучении фотофизических свойств подобных сложных систем, динамика

возбужденных состояний агрегатов порфиринов и причины столь эффективного переноса энергии в природных системах мало изучены. Аналогичный вывод характерен и для процессов переноса энергии в жидко-кристаллических материалах, где еще меньшее число научных работ выполняется в настоящее время [76,77,78,79,80,81].

Проблема переноса энергии в твердотельных пленках выражается следующим образом: молекулярный слой должен обладать свойствами антенны, т.е. иметь анизотропные свойства для осуществления максимально эффективного переноса энергии электронного возбуждения в направлении перпендикулярном плоскости основания пленки, на которой происходит разделение заряда (акцепторный слой). Свойства переноса электронного возбуждения в пленках определяются расположением и размерами агрегатов, расстоянием и взаимной ориентации молекул. Известны примеры упорядоченных структур на основе порфирина для которых определен механизм межмолекулярного переноса энергии, однако, их число ограничено [82,83,84,85,86,87].

Первая удовлетворительная теория переноса энергии разработана Фёрстером [88] и основана на предположении слабого взаимодействия молекул. Из теории Фёрстера следует, что для межмолекулярного взаимодействия может быть использована диполь-дипольная аппроксимация, а константа скорости переноса энергии пропорциональна интегралу перекрытия спектров поглощения и испускания. Часто данная теория хорошо согласуется с экспериментальными данными, но вместе с тем условия ее применимости далеко не бесспорны. Впоследствии Декстер обобщил данную теорию на случай мультипольных и обменных взаимодействий [89]. Несмотря на существование большого числа аналитических выражений, основанных на приближениях теорий Фёрстера и Декстера процессов переноса энергии в молекулярных системах, для описания кинетики затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции – часто данные выражения непригодны. Особенно в исследованиях сложных, неизотропных систем, таких как линейные молекулярные агрегаты в растворах, жидкие кристаллы, твердотельные пленки, содержащие упорядоченные домены порфиринов [90,91,92,93,94]. Причины по которым затруднено применение традиционных теорий для интерпретации твердотельных пленок порфиринов:

- i) сложность сопоставления механизму переноса энергии математического описания, решение которого находится в явном аналитического виде;
- ii) функциональный вид аналитического выражения настолько громоздок, что физический смысл переменных и параметров выражения теряется;
- iii) если ферстеровский радиус сопоставим с молекулярными размерами, то диполь-дипольная аппроксимация может быть непригодна, и, следовательно, возникает необходимость использования обменных или мультипольных взаимодействий;

iv) если какие-либо свойства среды твердотельной пленки неизвестны (например, показатель преломления), то невозможно точно вычислить константы скоростей переноса энергии.

Применение метода Монте-Карло для исследования передачи энергии в агрегатах порфирина. Метод Монте-Карло является наиболее эффективным неаналитическим методом описания процессов переноса энергии в сложных молекулярных системах, в том числе и в неизотропных системах [24,25,95]. Несмотря на то что метод часто используется для проверки аналитических теорий [96,97,98,99], возможности метода намного шире. Основным достоинством моделирования переноса энергии по методу Монте-Карло является возможность прямого наблюдения за воздействием параметров модели на свойства системы (например, на изменения в спектрах поглощения во времени). В настоящее время, метод Монте-Карло применяется для анализа процессов переноса энергии как в изотропных, так и в анизотропных средах [90,92,93,94,95,97,98]. Данные алгоритмы требуют *априори* выбранный механизм переноса энергии (например, механизм Фёрстера, высших мультипольных или обменных взаимодействий). Однако часто в системах имеющих средние донорно-акцепторные расстояния сравнимые с размерами молекул выбор *априори* определенного механизма не известен, что приводит к неправильной интерпретации полученных констант скоростей переноса энергии.

Ключевые вопросы

Резюмируя обзорную часть введения, ключевые вопросы данной работы следующие:

- Какие фотофизические свойства самоорганизующихся агрегатов порфирина наблюдаются в растворах и твердотельных пленках?
- Какие структуры порфиринов формируются в твердотельных пленках?
- Каким образом количественно и качественно объяснить перенос энергии в самоорганизующихся структурах порфиринов?
- Какова эффективность передачи энергии и каким образом ее повысить?

В данной диссертационной работе подробно рассмотрены следующие вопросы:

- Как использовать метод имитационного моделирования (метод Монте-Карло) для анализа процессов переноса энергии в агрегатах порфирина в твердотельных пленках?
- Какие фотофизические свойства самоорганизующихся тетрамеров порфирина наблюдаются в органических растворах и твердотельных пленках?
- Каким образом количественно и качественно объяснить константы скоростей переноса энергии в самоорганизующихся тетрамерах?

- Какова эффективность переноса энергии в системах пленок молекул ZnTOPP-CuTOPP/H₂TOPP, полученных методом центрифугирования?

Следует особенно отметить метод компьютерного моделирования разработанный в данной работе. Метод может успешно использоваться для определения параметров передачи энергии как искусственных молекулярных системах, так и синтетических немолекулярных системах. Возможности применения метода ограничены только вычислительными ресурсами.

Краткое содержание глав диссертации

Глава 1 вводит теоретическое описание принципов искусственного фотосинтеза и методов спектроскопии. Дается обзор экспериментальных методов флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением, методов анализа данных. Обсуждаются концепции моделирования и компьютерные методы анализа экспериментальных данных.

Глава 2 содержит описание систем порфиринов, синтеза и подготовки образцов, экспериментальных методов и используемых установок. Приводятся примеры спектральных и кинетических характеристик исследуемых систем.

В **главе 3** представлены результаты сравнительного анализа методов оптимизации для оценки параметров затухания флуоресценции с использованием моделей Монте-Карло. Проверка методов оптимизации и статистических критериев проведена на примерах известных аналитических и имитационных моделей интенсивности затухания флуоресценции. Обсуждаются методы анализа ошибок и вычисления оценок доверительных интервалов параметров.

В **главе 4** обсуждается имитационная модель процессов релаксации и передачи энергии, влияющих на кинетические кривые затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции. Приведены примеры использования имитационных моделей для анализа процессов релаксации энергии электронного возбуждения.

Глава 5 содержит описание фотофизических свойств систем самоорганизующихся порфиринов. Для интерпретации оптических спектров используется простейшая экситонная теория и некалориметрический термодинамический метод. Представлены результаты компьютерного моделирования процессов переноса энергии в самоорганизующемся тетрамере и агрегатах порфиринов, расположенных на твердотельной подложке кварца. Обсуждаются результаты компьютерного моделирования, приводится сравнение с теорией Фёрстера.

Список цитируемой литературы

[1] M. Quillec (1996) *Materials for Optoelectronics* Kluwer Academic Publishers, Boston.

- [2] S. Donati (2000) *Photodetectors, Devices, Circuits and Applications* Plenum Press, New York.
- [3] S.R. Das (1983) *Thin Film Solar Cells* Plenum Press, New York.
- [4] J.J. Andre, K. Holczer, P. Petit, M.-T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigue, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.*, 115 (1985) 463.
- [5] B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 15.
- [6] B.A. Gregg, M.A. Fox, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1586.
- [7] H.L. Anderson, S.J. Martin, D.D.C. Bradley, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 655.
- [8] H.L. Anderson, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 972.
- [9] J. Simon, J.J. André (1985) *Molecular Semiconductors* Springer-Verlag, Berlin.
- [10] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, 3 (1991) 129.
- [11] K. Gurunathan, A. Vadivael Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulic, D.P. Amalnerkar, *Mat. Chem. Phys.*, 61 (1999) 173.
- [12] D. Dolphin (1978) *The Porphyrins* Vols. 1-5 Academic Press, New York.
- [13] C.M. Drain, D. Mauzerall, *Biophys. J.*, 63 (1992) 1556.
- [14] C.M. Drain, D. Mauzerall, *Biophys. J.*, 63 (1992) 1544.
- [15] C. Liu, H.-I. Pan, M.A. Fox, A.J. Bard, *Science*, 261 (1993) 897.
- [16] J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle (1996) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Pergamon, Oxford.
- [17] J.-M. Lehn (1995) *Comprehensive Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* WCH, Weinheim.
- [18] V. Balzani, F. Scandola (1991) *Supramolecular Photochemistry* Horwood, Chichester, UK.
- [19] T.J. Savenije, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 363.
- [20] S. Günster, S. Siebentritt, D. Meissner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 230 (1993) 351.
- [21] D. Wöhrle, B. Tennigkeit, J. Elbe, L. Kreienhop, G. Schnurpfeil, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 230 (1993) 221.
- [22] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 6 (1953) 1087.
- [23] H. Gould, J. Tobochnik (1988) *Computer Simulation Methods* Addison-Wesley, Reading, MA.
- [24] R. Rubinstein, A. Shapiro (1998) *Modern Simulation and Modelling* John Willey & Sons Inc., New York.
- [25] K. Binder, D.V. Heerman (1992) *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* Springer-Verlag, Berlin.
- [26] S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, 42 (1991) 2377.
- [27] B. Kalman, L.B.-Å. Johansson, M. Lindberg, S. Engström, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 8371.
- [28] R. Fletcher (1987) *Practical Methods of Optimization* John Willey & Sons Inc., New York.
- [29] D.M. Himmelblau (1970) *Process Analysis by Statistical Methods* John Willey & Sons Inc., New York.
- [30] P.E. Gill, W. Murray, M.A. Saunders, M.H. Wright (1989) *Practical Optimization* Academic Press, New York.
- [31] P.R. Bevington (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* McGraw-Hill, New York.
- [32] J.V. Nardo and J.H. Dawson, *Inorg. Chem. Acta.*, 123 (1986) 9.
- [33] E. Alessio, S. Gremia, S. Mestroni, E. Iengo, I. Srnova, M. Slof, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 869.
- [34] E.B. Fleischer and A.M. Shachter, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3763.
- [35] A.M. Shachter, E.B. Fleischer, R.C. Haltiwanger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 60.
- [36] I.V. Rubtsov, Y. Kobuke, H. Miyaji, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, 308 (1999) 323.
- [37] H. Krupitsky, Z. Stein, I. Goldberg, *J. Inclusion Phenom. and Molec. Recognit. Chem.*, 18 (1994) 177.
- [38] H. Higuchi, M. Takeuchi, J. Ojima, *Chem. Lett.*, (1996) 593.
- [39] V.S.-Y. Lin, S.G. DiMagno, M.J. Therien, *Science*, 264 (1994) 1105.

- [40] D. Arnold, L. Nitschinsk, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1992) 8781.
- [41] D. Arnold, L. Nitschinsk, *Tetrahedron Lett.*, 48 (1992) 972.
- [42] M.G.H. Vicente, K. Smith, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 4407.
- [43] A. Osuka, B.-L. Lui, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, (1993) 949.
- [44] A. Burrell, D. Officer, D. Reid, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 900.
- [45] V. Marvaud, J.-P. Launay, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1993) 1376.
- [46] M. Ikonen, D. Guez, V. Marvaud, D. Markovitsi, *Chem. Phys. Lett.*, 231 (1994) 93.
- [47] C.J. Walters, H.L. Anderson, J.K.M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 458.
- [48] P.N. Taylor, A.P. Wylie, J. Huuskonen, H.L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 110 (1998) 1033.
- [49] C.M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 2313.
- [50] J. Davila, A. Harriman, L.R. Milgrom, *Chem. Phys. Lett.*, 136 (1987) 427.
- [51] A. Prodi, M.T. Indelli, C.J. Kleverlaan, F. Scandola, E. Alessio, T. Gianferrara, L.G. Marzilli, *Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 2668.
- [52] K. Ichihara, Y. Naruta, *Chem. Lett.*, (1995) 631.
- [53] A. Osuka, N. Tanabe, S. Nakajima, K. Maryama, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.2*, (1996) 199.
- [54] H. Aota, Y. Itai, A. Matsumoto, M. Kamachi, *Chem. Lett.*, (1994) 2043.
- [55] D.L. Officer, A.K. Burrell, D.C.W. Reid, *Chem. Commun.*, (1996) 1657.
- [56] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3054.
- [57] F. Li, S. Gentemann, W.A. Kalsbeck, J. Seth, J.S. Lindsey, D. Holten, D.F. Bocian, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1245.
- [58] H.S. Cho et al., *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 3287.
- [59] D. Lawrence, I. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2229.
- [60] P.J. van Patten, A.P. Shreve, J.S. Lindsey, R.J. Donohoe, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4209.
- [61] K. Takahashi, T. Komura, H. Imanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 386.
- [62] F.J. Kampas, K. Yamashita, J. Fajer, *Nature*, 40 (1980) 284.
- [63] K. Yamashita, *Chem. Lett.*, (1982) 1085.
- [64] K. Yamashita, Y. Harima, Y. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 1761.
- [65] G.E. Fanucci, C.R. Bowers, and D.R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1088.
- [66] T.-A. Pham et al., *Chem.Phys.Lett.*, 318 (2000) 459.
- [67] M.A. Petruska, D.R. Talham, *Chem. Mater*, 10 (1998) 3672.
- [68] G.E. Fanucci, C.T. Seip, M.A. Petruska, C.M. Nixon, S. Revaine, D.R. Talham, *Thin Solid Films*, 327-329 (1998) 331.
- [69] B.A. Gregg, M.A. Fox, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 4227.
- [70] K. Takahashi, T. Komura, H. Imanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 386.
- [71] T.J. Schaafsma, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 38 (1995) 349.
- [72] T.J. Savenije (1997) *Ph.D. Thesis "Artificial Photosynthesis Towards the Development of Molecular Photodiodes"*, Wageningen, The Netherlands.
- [73] I. Leray, M.C. Vernières, R. Pansu, C. Bied-Charreton, J. Faure, *Thin Solid Films*, 303 (1997) 295.
- [74] N. Kanayama, T.Kanbara, H. Kitano, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 271.
- [75] H. Donker, R.B.M. Koehorst, A. van Hoek, W. van Schaik, M.M. Yatskou, T.J. Schaafsma, submitted to *J. Phys. Chem B*.

- [76] B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.J. André, J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6193.
- [77] J. Blasse at al., *Chem. Phys. Lett.*, 154 (1989) 420.
- [78] D. Markovitsi at al., *Chem. Phys. Lett.*, 135 (1987) 236.
- [79] D. Markovitsi at al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2001.
- [80] U. Gómez, M. Leonhardt, H. Port, H.C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.*, 268 (1997) 1.
- [81] B. Richter, S. Kirstein, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 5191.
- [82] J.S. Lindsey, P.A. Brown, D.A. Siesel, *Tetrahedron*, 45 (1989) 4845.
- [83] D. Gust at al., *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3631.
- [84] D. Gust at al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3590.
- [85] R. Hermant at al., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2080.
- [86] F. Effenberger at al., *Angew Chem., Int. Edn. Engl.*, 27 (1988) 281.
- [87] A. Osuka at al., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 9439.
- [88] T. Förster, *Ann. Physik.*, 2 (1948) 55.
- [89] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 836.
- [90] D. Markovitsi at al., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1005.
- [91] C. Bacchiocchi, C. Zannoni, *Chem. Phys. Lett.*, 268 (1997) 541.
- [92] M.N. Berberan-Santos, P. Choppinet, A. Fedorov, L. Jullien, B. Valeur, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 2526.
- [93] N. Sato, S. Ito, K. Sugiura, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 3402.
- [94] L.M.S. Loura, M. Prieto, *J. Chem. Phys. B*, 104 (2000) 6911.
- [95] L. Andrews, A. Demidov (1999) *Resonance Energy Transfer* John Willey & Sons Ltd Inc., New York.
- [96] S.C. Harvey, H.C. Cheung, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69(12) (1972) 3670.
- [97] M.N. Berberan-Santos, B. Valeur, *J. Chem. Phys.*, 95(11) (1991) 8049.
- [98] L.B.Å. Johansson, S. Engström, M. Lindberg, *J. Phys. Chem.*, 96(5) (1992) 3845.
- [99] D.M. Hussey, S. Matzinger, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 8708.

Глава 1

Общее введение в область исследований

Данная глава содержит описание простейших фотофизических процессов искусственного фотосинтеза, введение в системы порфиринов, исследуемые в данной диссертации. Дается обзор экспериментальных методов флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением, методов анализа данных. Обсуждаются концепции моделирования и компьютерные методы анализа экспериментальных данных с использованием моделей фотофизических процессов.

1.1. Фотофизические процессы в искусственном фотосинтезе

Природный фотосинтез [1,2] представляет собой уникальный набор биохимических процессов, преобразовывающих солнечный свет в обогащенные энергией продукты, необходимые для роста и воспроизводства организмов. [3,4]. Начальные этапы данного процесса состоят в сборе солнечного света и преобразовании энергии света в химическую потенциальную энергии в результате электронного разделения заряда. Фотосинтетический процесс начинается с поглощения солнечного света антенной системой организма, обычно состоящего из хлорофилла и множества других пигментов. Такая антенная система принимает световую энергию в спектре солнечного света и передает поглощенную энергию фотона к центру фотохимических реакций со скоростью передачи $\sim 1 \text{ пс}^{-1}$. Разделение заряда в центре фотохимических реакций происходит таким образом, чтобы произведенные электроны могли уменьшить содержание углекислого газа в последовательности биохимических событий, в конечном счете, преобразуя захваченную энергию фотона в химическую энергию.

Искусственный фотосинтез [5] широко известен и рассматривается во многих разделах естественных наук. Например, в физике твердого тела, биохимии, органической и неорганической химии [6,7,8,9]. Основные вопросы исследований фотосинтетических систем следующие:

- Как стимулировать перенос энергии и/или заряда от возбужденного донора к акцептору за время меньшее времени протекания других оптических процессов, вовлеченных в возбужденные состояния?
- Как улучшить эффективность разделения заряда и стабилизировать продукты разделения заряда в центрах фотохимических реакций?

Диссертационная работа рассматривает первый вопрос.

Перенос заряда в фотосинтезе широко изученное явление [10,11,12,13,14,15,16]. Подробно исследованы процессы переноса заряда и передачи электрона в димерах, тримерах и других ансамблях молекул порфирина [17,18,19,20,21]. Показано, что расстояние и относительная ориентация электронных компонент донора и акцептора критически важны для быстрого разделения заряда, а также необходим высокий уровень организации молекулярных систем. Результаты позволяют сделать вывод о том что самоорганизующиеся олигомеры порфиринов и пленки на их основе являются потенциальными кандидатами для создания искусственных твердотельных фотосинтетических устройств, в частности – органических солнечных элементов [15,18,20]. Однако перенос энергии в таких системах недостаточно изучен. В работе исследуются процессы переноса энергии в системах самоорганизующихся порфиринов. Материал главы сфокусирован на описании безизлучательного переноса энергии и фотофизических процессов, вовлеченных в возбужденные состояния порфирина.

Хромофоры молекулярных систем, играющие роль синтетической антенны, могут быть условно разделены на энергетические доноры и акцепторы. Донор поглощает энергию света, вследствие чего возбуждается одно из его синглетных S_n или триплетных T_n энергетических состояний. Энергия электронного возбуждения передается непосредственно или последовательно через цепь доноров на один из акцепторов, на котором происходит разделение заряда. Фотофизические процессы, протекающие в возбужденных состояниях взаимодействующих хромофоров, показаны на диаграмме Яблонского [22] (Рис. 1).

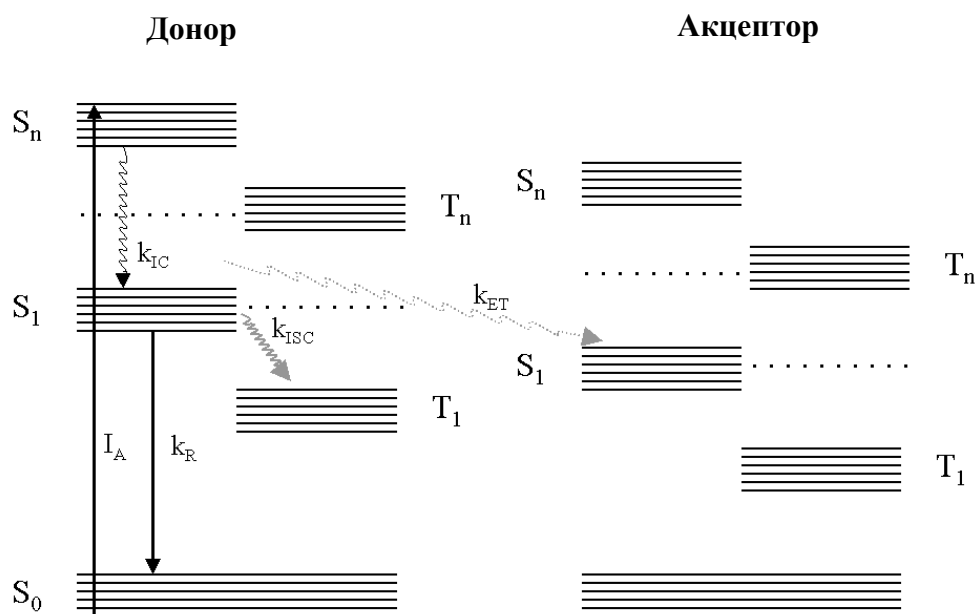
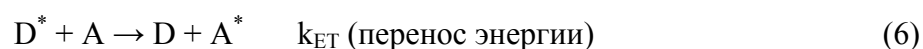
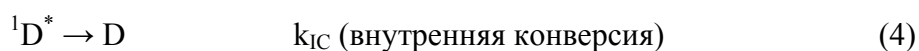


Рис. 1. Диаграмма Яблонского для фотофизических процессов происходящих в молекулярной системе донор-акцептор.

Кинетические схемы протекания фотофизических процессов в результате возбуждения донора представлены следующими выражениями:



Процессы релаксации энергии в возбужденном состоянии донора конкурирующие с безизлучательным переносом энергии следующие:

- колебательная релаксация на нижнее возбужденное состояние с последующим излучением или безизлучательной релаксацией;
- интеркомбинационная конверсия через триплетные состояния с последующей фосфоресценцией;
- внутренняя конверсия в основное состояние;
- фотохимическая реакция [23].

Приведенные механизмы релаксации энергии электронного возбуждения широко исследованы для молекулярных систем в растворах и конденсированных средах [24].

Важный аспект систем на основе молекул порфирина связан с изучением безизлучательного переноса энергии электронного возбуждения и его эффективностью. Значительное количество работ посвящено исследованию процессов безизлучательного переноса энергии в молекулярных системах [25,26,27,28,29,30], представленных классическими работами Фёрстера [31], Декстера [32], Аграновича и Галанина [33]. Согласно теориям, механизмы переноса энергии могут быть разделены на три основные группы по виду донорно-акцепторных взаимодействий и типу их молекулярного окружения:

Кулоновский (индуктивно-резонансный) перенос энергии. Данный механизм переноса энергии обычно происходит на расстояниях намного меньше длины волны испускания. Для разрешенных переходов основной вклад в перенос энергии вносится вследствие диполь-дипольных взаимодействий

$$E_{dd} = \frac{\mu_D \cdot \mu_A}{R^3} - 3 \frac{(\mu_D \cdot R)(\mu_A \cdot R)}{R^5}, \quad (7)$$

где μ_D и μ_A – дипольные моменты переходов донора и акцептора соответственно, R – расстояние от центров векторов μ_D и μ_A . Из выражения (7) следует, что энергия диполь-дипольного взаимодействия связана с углами θ_1 , θ_2 , φ , определяющими взаимную ориентацию дипольных моментов, выражением

$$\kappa(\theta_1, \theta_2, \varphi) = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2, \quad (8)$$

где $\kappa(\theta_1, \theta_2, \varphi)$ – ориентационный фактор (см. ниже), θ_1 и θ_2 – углы между векторами μ_D и R , μ_A и R , соответственно; φ – азимутальный угол между векторами μ_D и μ_A . В общем случае, для порфиринов $E_{dd} < 10 \text{ см}^{-1} \sim 10^{-3} \text{ eV}$.

Константа скорости для кулоновского переноса энергии k_{dd} задается выражением

$$k_{dd} = k_R^D \kappa^2 \left(\frac{R_0^{dd}}{R} \right)^6, \quad (9)$$

где k_R^D – константа скорости излучательного затухания энергии донора и R_0^{dd} – критическое (фёрстеровское) расстояние, на котором эффективность переноса энергии составляет 50%; R_0^{dd} вычисляется из выражения

$$R_0^{dd} = \frac{9000 (\ln 10) q_D}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty E m_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (10)$$

где q_D – абсолютный квантовый выход флуоресценции энергетического донора, n – показатель преломления среды, N_A – число Авогадро, $E m_D$ – нормированный спектр испускания донора, ε_A – коэффициент поглощения акцептора.

Из (7) следует, что вероятность кулоновского переноса энергии пропорциональна $1/R^6$ и спектральному перекрытию спектров испускания донора и поглощения акцептора. Спектральное перекрытие, а значит и константа скорости переноса энергии k_{dd} , уменьшается с понижением температуры. Для взаимодействующих порфиринов кулоновские константы скоростей переноса энергии находятся в пределах от 0.1 до 500 пс^{-1} . Типичные расстояния кулоновского переноса энергии для взаимодействующих порфиринов от 5 до 60 Å .

В общем случае кулоновский перенос энергии может происходить с участием синглет-триплетных или триплет-синглетных возбужденных состояний молекул донора и акцептора. Несмотря на запрет данных переходов, они часто успешно конкурируют с излучательными процессами.

Мультипольный перенос энергии. Когда дипольные переходы не разрешены, перенос энергии может осуществляться вследствие мультипольных взаимодействий. Например, диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного или обменного взаимодействия (см ниже).

Для квадруполь-квадрупольного взаимодействия константа скорости переноса энергии равна

$$k_{dq} = k_R^D k_R^A \frac{135 \pi \hbar c^8}{4R^8} \int_0^\infty \epsilon_{m_D}(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^8 d\lambda, \quad (11)$$

где k_R^A – константа скорости излучательного затухания энергии акцептора и c – скорость света в вакууме. В соответствии с (11) вероятность диполь-квадрупольного переноса энергии пропорциональна $1/R^8$; для квадруполь-квадрупольного переноса энергии $\sim 1/R^{10}$, в то время как для диполь-дипольного переноса $\sim 1/R^6$.

Обменно-резонансный перенос энергии. Перенос энергии осуществляется через триплетные возбужденные состояния или через состояния различной мультиплетности. Физическая причина обменного переноса энергии – перекрытие электронных волновых функций взаимодействующих молекул.

Константа скорости переноса для обменно-резонансных взаимодействий задается

$$k_{Exc} = \frac{2\pi}{\hbar} e^{-2R/L} \int_0^\infty \epsilon_{m_D}(\lambda) \epsilon_A(\lambda) d\lambda, \quad (12)$$

где L – средний эффективный борковский радиус. Типичные расстояния обменно-резонансного переноса энергии для взаимодействующих порфиринов составляют от 1 до 4 Å.

Следует отметить, что обменный перенос энергии может быть доминирующим и для синглет-синглетных переходов если молекулы образуют жестко связанный комплекс.

Диффузионный перенос энергии. Теория диффузионного переноса энергии используется для движущихся молекул. Возбужденный донор движется к невозбужденному акцептору, их случайная встреча на определенном расстоянии приводит к возбуждению акцептора.

Константа скорости диффузионного переноса энергии зависит от времени и в простейшем случае выводится из диффузионной теории Смолуховского [34]

$$k_{\text{Dif}} = 4\pi R \tilde{N}_A D \rho (1 + R \rho \sqrt{\pi D t}), \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии, ρ – вероятность переноса энергии в результате одного столкновения и \tilde{N}_A – численная плотность акцепторов.

Теория диффузионного переноса энергии также может быть использована для описания экситонной миграции энергии возбуждения в молекулярных кристаллах (см ниже).

Экситонный перенос энергии. В случае очень сильных молекулярных взаимодействий $E > 100 \text{ cm}^{-1}$ ($> 10^{-2} \text{ eV}$) перенос энергии электронного возбуждения может быть значительно быстрее процессов колебательной релаксации, т.е. возбуждение не успевает локализоваться на какой либо из молекул. В данном случае волновая функция описывающая возбуждение включает до нескольких сотен молекул. Такое когерентное, мобильное возбуждение называется экситоном. Данный тип переноса энергии характерен для молекулярных кристаллов.

Дополнительно к вышеизложенным механизмам переноса энергии следует отметить:

- несколько механизмов передачи энергии могут быть задействованы одновременно если межмолекулярное расстояние между донором и акцептором сопоставимо с размерами молекул;
- самостоятельный излучательный перенос энергии также возможен;
- в растворах диффузионный перенос энергии часто доминирующий процесс.

Основные модели релаксации и передачи энергии электронного возбуждения в молекулярных системах. Для идеальной системы переноса энергии, представляющей собой статические молекулы донора и акцептора в вакууме и находящиеся на фиксированном расстоянии R , функция плотности вероятности нахождения донора все еще возбужденным в момент времени t есть

$$f_D(t) = e^{-(k_R^D + k_{ET})t}, \quad (14)$$

где k_{ET} – константа скорости передачи энергии с возбужденного донора в основное состояние акцептора. В физических системах, таких как, растворы, конденсированные среды, твердотельные кристаллы, функциональный вид выражения (14) становится более сложным, т.к. требуется включение дополнительных факторов (пространственное распределение молекул, вид межмолекулярных взаимодействий и т.д.). Некоторые основные аналитические

модели релаксации энергии в молекулярных системах случайно распределенных доноров и акцепторов в растворах рассмотрены ниже.

Модель переноса энергии в донорно-акцепторной системе, считающейся неподвижной в диапазоне времен кулоновских взаимодействий, была разработана Хаузером (Hauser) [35]; выражение (14) принимает вид

$$f_D(t) = e^{-k_R^D t} e^{-\int \left(1.5\kappa^2 (\tilde{c}_s / 6) a_s \Gamma(1-s/6) (R_0^{dd} \sqrt[6]{k_R^D})^s t^{(s/6)-1} \right) dx}, \quad (15)$$

где s – размерность системы, $\Gamma(x)$ – гамма функция, \tilde{c}_s – объемная или линейная концентрация молекул акцепторов в 1, 2 или 3-х размерностях, соответственно; пространственный фактор a_s задается следующим образом: $a_1 = 2$, $a_2 = 2\pi$ и $a_3 = 4\pi$.

Для обменно-резонансного механизма энергии по Декстеру (Dexter) выражение (14) принимает вид [36]

$$f_D(t) = e^{-k_R^D t} e^{-(\pi/6)L^3 N_A g(k_R^D e^{2R_T/L} t)} \quad (16)$$

и

$$g(z) = -\int_0^1 e^{-zy} (\ln^3 y) dy, \quad (17)$$

где R_T – критическое расстояние на котором эффективность обменно-резонансного переноса энергии составляет 50%, k_R^D – константа скорости излучательного затухания энергии донора, L – средний эффективный борковский радиус.

Модель диффузионного переноса энергии в присутствии кулоновских взаимодействий разработана Йокото (Yokota) и Танимото (Tanimoto) [37]; выражение (14) сводится к

$$f_D(t) = e^{-k_R^D t} e^{-\Gamma(1/2)\tilde{c}(3\pi/4)(R_0^{dd})^3 \left(\frac{1+10.87x+15.5x^2}{1+8.743x} \right)^{3/4} \sqrt{k_R^D t}} \quad (18)$$

где

$$x = D \left((R_0^{dd})^6 k_R^D \right)^{-1/3} t^{2/3} \quad (19)$$

Известны и другие модели процессов переноса энергии, которые успешно применяются для исследования сложных молекулярных систем с использованием измерений флуоресценции и анизотропии флуоресценции [24,23,33,36,38].

1.2. Принципы флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением

Времена жизни и квантовый выход флуоресценции. Флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением обеспечивает надежную методологию для исследования фотофизических процессов в возбужденных состояниях [23]. Ее потенциал в первую очередь основан на измерении времен жизни и квантового выхода возбужденных состояний, являющихся основными характеристиками флуорофора. Время жизни возбужденного состояния – это среднее время, которое молекула проводит в возбужденном состоянии, перед тем как перейти в основное невозбужденное состояние (см. Рис. 1):

$$\tau = (k_R + k_{ISC} + k_{IC} + k_D + k_{ET})^{-1} \quad (20)$$

Время жизни определяет время необходимое на взаимодействие флуорофора с окружением, диффузию, и, следовательно, рассчитывается из испускания флуоресценции.

Квантовый выход – число испущенных фотонов по отношению к числу поглощенных фотонов (см. Рис. 1):

$$q = k_R^{-1} / (k_R + k_{ISC} + k_{IC} + k_D + k_{ET})^{-1} \quad (21)$$

Активно люминесцирующие вещества имеют квантовый выход близкий к 1. В общем случае, молекулярные времена жизни находятся в наносекундном диапазоне. Например, время жизни мономеров свободного порфирина и Zn-порфирина в органических растворах составляет 9-12 нс и 1.8-2.6 нс, а их квантовый выход 0.1-0.14 и 0.02-0.04, соответственно.

Анизотропия флуоресценции. Следующий набор молекулярных характеристик, таких как, размер, форма, ориентация флуорофора, являющихся важными в процессах переноса энергии, может быть получен из измерений кинетических кривых анизотропии флуоресценции [23]. Феномен анизотропии флуоресценции основан на принципе фотоселективного возбуждения флуорофора поляризованным светом. Флуорофоры преимущественно поглощают фотоны, электронные вектора которых ориентированы параллельно моментам перехода флуорофора. Момент перехода флуорофора имеет определенную ориентацию. В изотропных растворах флуорофоры ориентированы случайно. В результате возбуждения поляризованным светом, преимущественно возбуждаются флуорофоры, моменты поглощения которых параллельны электронным векторам

возбуждающего света. Такое селективное возбуждение частично ориентированной популяции флуорофоров приводит к частичной поляризации испускания флуоресценции. Моменты переходов поглощения и испускания флуорофора имеют фиксированную ориентацию, а относительный угол между векторами определяет максимальную величину измеряемой анизотропии r_0 . Анизотропия флуоресценции r определяется соотношением

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (22)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности флуоресценции вертикально (\parallel) и горизонтально (\perp) поляризованного испускания для случая возбуждения образца вертикально поляризованным светом. Некоторые процессы, такие как вращательная диффузия и перенос энергии, могут снизить измеряемое значение анизотропии (от максимальной величины r_0).

Условно, флуоресцентная спектроскопия подразделяется на стационарную и с временным разрешением. Стационарная спектроскопия рассматривает непрерывное возбуждение и спускание. Измеренные стационарные спектры испускания флуоресценции (I_{SS}) или спектры анизотропии флуоресценции (r_{SS}) усредняются по времени в соответствии с формулами (23) и (24).

$$I_{SS} = \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (23)$$

$$r_{SS} = \frac{\int_0^{\infty} r(t) I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (24)$$

В спектроскопии с временным разрешением образец возбуждается импульсом света, ширина которого обычно не превышает время затухания образца. Испускание регистрируется системой детектирования, позволяющей измерять интенсивность флуоресценции $I(t)$ и анизотропии $r(t)$ в наносекундном или пикосекундном диапазоне.

Для флуорофора, характеризующегося временами затухания τ и вращательной корреляцией ϕ , как, например, свободный или Zn-порфирин в толуоле (см. подразд. 5.2.2), выражения для кинетики затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции заданы формулами (25) и (26), а их стационарные значения формулами (27) и (28), соответственно.

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (25)$$

$$r(t) = r_0 e^{-\frac{t}{\phi}}, \quad (26)$$

где I_0 и r_0 – интенсивность и анизотропия флуоресценции в момент времени $t = 0$ (относительно импульса возбуждения). Следует отметить, что

$$I_{SS} = I_0 \tau, \quad (27)$$

а

$$r_{SS} = \frac{r_0}{1 + \frac{\tau}{\phi}} \quad (28)$$

В общем случае, I_0 является функцией концентрации флуорофоров и набора экспериментальных параметров; параметр r_0 характеризует форму флуорофора; время вращательной корреляции ϕ , представляющие вращательную диффузию молекулы, задается выражением Стокса-Энштейна

$$\phi = \frac{\eta V}{kT}, \quad (29)$$

где η – вязкость раствора, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, V – эффективный объем вращения молекулы.

В то время как стационарные измерения флуоресценции вследствие относительной простоты получили более широкое распространение, эксперименты с временным разрешением позволяют получить больше информации. Например, информацию о временах затухания, форме молекул, их подвижности, статическом и динамическом тушении, а также о процессах переноса энергии.

1.2.1. Измерения флуоресценции с временным разрешением (обзор)

Методы измерения флуоресценции с временным разрешением подразделяются на фазово-модуляционные и импульсные методы.

Фазово-модуляционные методы [23]. В фазово-модуляционных методах образец возбуждается светом, интенсивность которого модулирована по синусоидальному закону, частота которого превышает обратную величину времени затухания флуоресценции τ . Испускание измеряется на той же частоте модуляции. Так как время затухания конечно, испускание задерживается по времени относительно момента возбуждения. Данная задержка представляет собой фазовый сдвиг и используется для вычисления времени

затухания. Ввиду того, что в диссертационной работе использовались импульсные методы, подробное описание фазово-модуляционных методов здесь не приводится.

Импульсные методы [23]. В импульсных методах образец возбуждается импульсом света. Ширина импульса выбирается как можно меньше времени жизни флуорофора τ . Измеряется зависимость интенсивности от времени относительно возбуждающего импульса. Время затухания вычисляется как угол наклона кривой интенсивности флуоресценции в логарифмической шкале. Далее рассматриваются несколько импульсных методов измерения затухания флуоресценции:

Метод счета единичных фотонов (МСЕФ). Основные принципы метода показаны на схеме устройства аппаратуры, работающей по МСЕФ (Рис. 2).

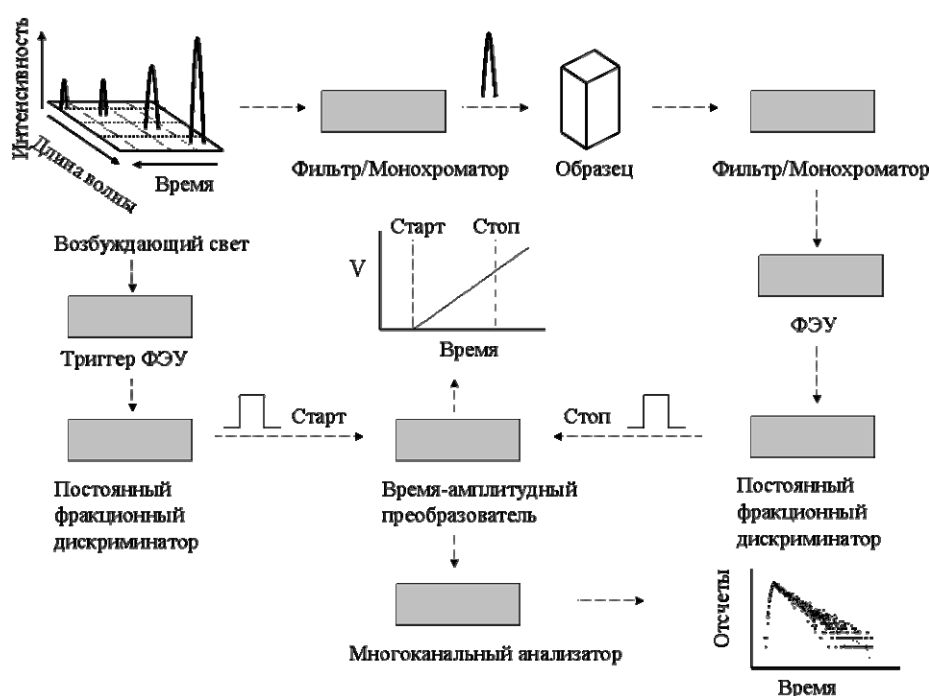


Рис.2 Схематическая диаграмма устройства аппаратуры, работающей по МСЕФ.

Измерение начинается с запуска возбуждающего образец импульса. МСЕФ является цифровым методом, позволяющим регистрировать фотоны коррелированные по времени с импульсом возбуждения. В основе метода – время-амплитудный преобразователь (ВАП). Образец возбуждается импульсом света (вспышка лампы, лазера). Высокоскоростной фотодиод или анод фотоумножителя оптически формируют каждый импульс, создавая стартовый сигнал, который используется для запуска генерации напряжения на ВАП. Генерация напряжения прекращается если регистрируется первый фотон испущенный образцом. ВАП обеспечивает выходной импульс, напряжение пропорционально интервалу времени между началом вспышки лампы и анодным импульсом. В импульсном многоканальном анализаторе зарегистрированные импульсы напряжения записываются в цифровой форме с использованием аналого-цифрового преобразователя. С помощью

многоканального анализатора число отсчетов, соответствующие каждому импульсу напряжения, генерируемому ВАП, представляется в форме гистограммы. Эксперимент продолжается до тех пор, пока не накопится более 10^3 отсчетов в каком-либо канале. Гистограмма времен регистрации фотонов представляет собой затухание интенсивности флуоресценции образца. Измеряемая интенсивность затухания $F^E(t)$ является сверткой функции отклика образца $i(t)$ и δ -функции вспышки лампы, обычно представляемой конечной функцией отклика аппаратуры $e(t)$. Математически свертка для интенсивности затухания $F^E(t)$ записывается в виде

$$F^E(t) = e(t) \otimes i(t) = \int_0^t e(t-x)i(x)dx \quad (30)$$

Регистрация электронно-оптической камерой. Электронно-оптические камеры позволяют получать временное разрешение до нескольких пикосекунд, а полуширина функции отклика аппаратуры может составлять несколько сотен фемтосекунд, что значительно превосходит точность МСЕФ. Принцип работы электронно-оптических камер основан на рассеянии фотоэлектронов через экран изображения с использованием отклоняющих пластинок внутри детектора (Рис. 3).

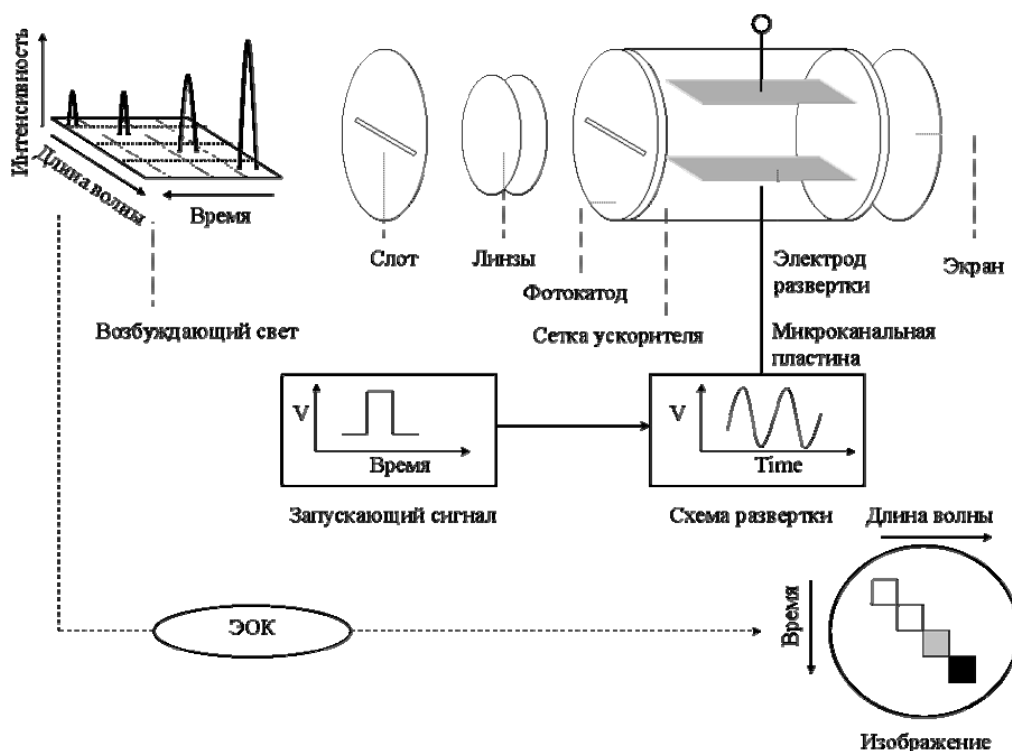


Рис. 3. Схематическая диаграмма электронно-оптической камеры (ЭОК).

Электронно-оптические камеры позволяют одновременно регистрировать спектры и кривые затухания люминесценции. Данная техника получила распространение в

спектральных исследованиях с временным разрешением флуорофоров испускающих на различных длинах волн. Несмотря на высокую разрешающую способность, оптические камеры имеют ряд недостатков. Основной недостаток – ограниченный динамический диапазон измеряемых интенсивностей. Отношение *сигнал-шум* значительно ниже, чем в МСЕФ. Данные факторы значительно ограничивают использование оптических камер.

Методы лазерной подкачки. Необычайно высокое временное разрешение достигается с помощью методов лишенных недостатков ограничения разверстки детекторов, а также использующих пикосекундные и фемтосекундные импульсы лазеров. Основная идея методов заключается в прохождении испущенного сигнала через кристалл подкачки с последующим вентилированием кристалла другим пикосекундным или фемтосекундным световым импульсом. На выходе генерируется коротковолновая гармоника – комбинация лазерного импульса и сигнала испускания. Кривая интенсивности затухания устанавливается разверткой управляющего импульса синхронизации с временной задержкой. Временное разрешение определяется шириной импульса лазера. Получаемые сигналы обычно слабы, а уровень шума значителен. Для усиления выходного сигнала используется оптический преобразователь и синхронный детектор. Следует отметить, что вследствие ограничения выбора времени задержки методы лазерной подкачки практически не применяются для регистрации времени затухания в наносекундном диапазоне.

Стробоскопический метод. В стробоскопическом методе фотоумножитель периодически включается на короткое время в течение затухания флуоресценции. При большом числе стробирующих импульсов можно получить полную кривую затухания флуоресценции во времени. Стробоскопический метод может быть реализован двумя способами: i) включением усиления детектора на короткий период времени в течение затухания интенсивности, что позволяет проводить измерение наносекундных времен затуханий; ii) детектор включен в течение полного затухания интенсивности, а выходной импульс измеряется с помощью стробирующего электронного микроскопа. Такая установка может генерировать электронные сигналы с разрешением порядка десятка пикосекунд. Достоинством данного метода является возможность регистрации многих фотонов на один импульс вспышки лампы, что позволяет значительно улучшить статистическую выборку. Недостаток метода – отсутствие информации об уровне шума в каждой из измеряемых точек, что приводит к необходимости оценки экспериментальной неопределенности на этапе анализа данных.

1.2.2. Методы анализа данных измеренных по МСЕФ (обзор)

Методы анализа данных измеренных по МСЕФ направлены на решение уравнения (30), т.е. на выполнение деконволюции $I(t)$ для вычисления параметров затухания

флуоресценции и анизотропии. Краткое описание наиболее распространенных методов анализа приведено ниже.

Метод наименьших квадратов [39]. Метод наименьших квадратов является популярным способом решения задачи деконволюции в уравнении (30). Для получения достоверных результатов данный статистический метод требует большие наборы данных. Как и во многих процедурах аппроксимации данных, полученные параметры должны быть связаны с физически адекватной моделью. Несколько вариантов нелинейного метода наименьших квадратов рассматриваются в главе 3.

Метод моментов [40]. Другой широко используемый метод – метод моментов. Данный метод применяется только для многоэкспоненциальных функций затухания. Основные этапы метода:

- i) определение статистического момента набора из j параметров для функций откликов образца $f(t)$ и аппаратуры $e(t)$;
- ii) преобразование выражения (30) в систему $2n$ линейных уравнений с использованием статистического момента;
- iii) решение системы $2n$ уравнений с целью определения n величин параметров τ , используемых далее для вычисления предэкспоненциальных факторов.

Метод фазовых плоскостей [40]. Метод удобен для анализа одноэкспоненциальных затуханий, времена которых значительно превосходят длительность импульса возбуждения. Данный метод использует линеаризацию и напрямую рассчитывает τ из угла наклона кривой. Достоинства метода – простота реализации. Однако на практике метод применяется редко, вследствие того, что большинство методов наименьших квадратов имеют более высокую точность и возможность анализа многоэкспоненциальных кривых.

Методы трансформаций [40,45]. Выражение (30) трансформируется с использованием преобразования Лапласа или Фурье, а затем решается. Данные методы имеют существенные ограничения в сходимости к точным решениям, т.к. преобразования требуют интегрирования до бесконечности по времени, в то время как временной диапазон регистрации ограничен. Необходимо использовать коэффициенты коррекции. Для оценки коэффициентов коррекции требуются итерационные алгоритмы, позволяющие достигать приемлемую сходимость в результате выполнения нескольких итераций. В случае анализа многоэкспоненциальной кривой затухания, характеризующейся близко лежащими временами ($\tau_1/\tau_2 < 2$) происходит значительное накопление ошибок.

Глобальный анализ [41]. Глобальным анализом называется одновременное исследование нескольких связанных наборов данных. Данный метод решения наиболее

сложных задач деконволюции был разработан Брандом (Brand) и коллегами [41]. В глобальном анализе однотипные или связанные экспериментальные кривые затухания формируются в трехмерные поверхности для совместного анализа. Такой подход позволяет получить высокую точность оценки параметров, что определяет наиболее правильный выбор модели. В качестве экспериментальной оси наблюдения для построения поверхности кривых затухания может быть выбрана шкала длин волн испускания. Анализ суммарной поверхности выполняется для всего набора как независимых, так и связанных параметров.

Целевой анализ [42]. В данном походе используется непосредственный анализ интенсивностей затухания в терминах физических моделей. Достоинство метода заключается в отсутствии промежуточной обработки результатов связанных с операциями многоэкспоненциальной конволюции. Глобальный анализ объединяет два подхода в один эффективный метод и является наилучшей методологией для исследования сложных экспериментальных систем, представленных набором связанных кривых затуханий. Примеры таких систем могут включать: вариации концентрации тушителей или температуры или каких-либо других параметров, связывающих наборы данных в функциональные блоки. Подход удобнее применять с использованием формализма преобразований.

Деконволюция с использованием эталонного образца [43]. Точность анализа данных можно значительно увеличить если использовать профиль экспериментальной кривой эталонного раствора, кинетика затухания которого напоминает функцию отклика аппаратуры. Эталонный образец может испускать на длине волны образца, тогда анализ его затухания выполняется одновременно с кривой образца. Иначе эталонная кривая анализируется как отдельный компонент. Достоинством метода является возможность учета функции отклика аппаратуры и комплексных кинетических составляющих в одиночном наборе эталонных данных.

Метод максимальной энтропии (ММЭ) [44]. Метод обладает определенным потенциалом для анализа сложных систем, т.к. позволяет получить распределение времен затухания флуоресценции в широком диапазоне. ММЭ не использует дискретный набор многоэкспоненциальных функций для анализа кривых затуханий, а перебирает набор из N функций затуханий, логарифмически распределенных по временному спектру. Амплитуды времен затуханий восстанавливаются из функции подобной на функцию энтропии при условии, что целевая функция (функциональное выражение для критерия χ^2) должна быть близка к 1.

1.3. Математическое моделирование и методы Монте-Карло (обзор)

Математическое моделирование. Методы математического моделирования широко используются в различных областях науки [45,46,47,48,49,50]. Моделирование подобно другим междисциплинарным научным направлениям использует специфические термины и концепции. Такие термины как "модель", "моделирование", "параметры", "имитация" и т.д. используются в весьма различном контексте. Например, "моделирование" подразумевает серию операций, в то время как модель представляет математическое описание реального процесса. Другие наиболее часто встречающиеся в тексте термины: "модель" – математическое или алгоритмическое описание помогающие интерпретировать и понимать комплексный физический процесс; "параметр" – некое свойство процесса или его окружения, которому ставятся в соответствие численные величины; "имитация" – исследование системы или ее частей в результате искусственного воспроизведения результатов математической или физической модели системы [51].

Моделирование помогает понять глубже физические процессы и системы, что дает следующие преимущества:

- экономическую целесообразность;
- исследование пределов экспериментальных условий, которые трудно или невозможно воспроизвести на практике;
- многократное воспроизведение экспериментов;
- анализ чувствительности основных системных параметров;
- возможность исследования стабильности системы.

Методы Монте-Карло. Математическое моделирование включает большую группу методов рассматриваемых в данной работе – методов Моте-Карло* [52,53,54,55]. Методы Монте-Карло являются стохастическими способами моделирования и основаны на использовании случайных чисел и статистических вероятностей для решения прикладных задач.

Методы Монте-Карло позволяют получать асимптотические решения ко многим математическим задачам в результате генерации экспериментальных статистических выборок на компьютере. Методы используются как для задач не имеющих вероятностного содержания, так и для задач с содержанием вероятностной структуры. Среди множества численных методов нахождения приближенных решений использующих вычисления в N точках M -мерного пространства, методы Монте-Карло имеют абсолютную ошибку оценки

* Методы названы в честь столицы княжества Монако, в игорных заведениях которого использовалась рулетка – простейший генератор случайных чисел. Название и систематическая разработка методов Монте-Карло датируется 1944 годом.

уменьшающуюся со скоростью $N^{-\frac{1}{2}}$. Другие методы в отсутствие определенной структуры данных имеют в лучшем случае ошибки пропорциональные $N^{-\frac{1}{M}}$.

Методы Монте-Карло для задач молекулярного моделирования. Несмотря на широкое разнообразие использования методов Монте-Карло, в приложениях молекулярной спектроскопии применяются пять вариантов:

- **"классический" метод Монте-Карло:** наборы данных генерируются исходя из функции распределения вероятностей (часто распределение Больцмана), исследуются термодинамические свойства системы, выполняется глобальный статистический поиск по параметрам системы для определения структуры соответствующий энергетическому минимуму системы;
- **"квантовый" метод Монте-Карло:** случайные поиски производятся для вычисления квантово-механических энергий и волновых функций. Метод в основном используется для задач нахождения электронной структуры систем. В качестве стартовой точки используется уравнение Шредингера;
- **"интегральный" метод Монте-Карло:** для нахождения термодинамических параметров и констант скоростей вычисляются квантово-механические статистические интегралы, в качестве предварительной формализации используется интеграл Феймана;
- **"волюметрический" метод Монте-Карло:** с помощью случайных или псевдослучайных чисел генерируются молекулярные объемы поверхности образцов;
- **"имитационный" метод Монте-Карло:** стохастические алгоритмы используются для генерации начальных условий имитации квазиклассических траекторий. Имитируется процесс в реальном времени, используются параметры шкалирования для установки заданного временного диапазона.

В литературе встречается множество других вариаций упомянутых методов. Например, методы молекулярной динамики часто опираются на стохастические механизмы для обеспечения быстрой термализации (обходы Нозе, броуновская динамика). Результаты молекулярного метода Монте-Карло используются для расчета термически усредненных структур, распределения заряда на молекулах, констант скоростей реакций, свободных энергий, диэлектрических констант, коэффициентов сжатия и теплопроводности, температур фазовых переходов.

Моделирование переноса энергии методом Монте-Карло. Методы Монте-Карло часто используются во флуоресцентной спектроскопии для решения задач связанных с процессами переноса энергии. В частности, метод может напрямую имитировать процессы передачи

энергии и генерировать наборы данных достаточно близко расположенные к выходным данным физических экспериментов [56].

Стоит отметить, традиционно, методы Монте-Карло находят приложения в двух направлениях:

- проверка достоверности приближенных решений, полученных в результате аналитических вычислений, т.е. для подтверждения разработанных теорий численным экспериментом [57,58,59,60];
- для сравнения смоделированных и экспериментальных данных с последующей более глубокой интерпретацией данных в терминах имитационных моделей [61,62,63].

В представленной работе рассматривается второе направление приложений методов Монте-Карло.

Список цитируемой литературы

- [1] H.A. Spoehr (1926) *Photosynthesis* Chemical Catalog Company, New York.
- [2] D. Guest, T.A. Moore, *Science*, 244 (1989) 35.
- [3] J.S. Katz, J.C. Hindman (1982) in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* Academic Press, New York, p.27-28.
- [4] G. Renger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 660.
- [5] R.C. Jennings, R. Bassi, G. Zucchelli, *Topics in Current Chemistry*, 177 (1996) 147.
- [6] A.R. Grofts, C.A. Wright, *Biochimica et Biophysica Acta*, 726 (1983) 149.
- [7] G. Feher, J.P. Allen, M.Y. Okamura, D.C. Rees, *Nature*, 6220 (1989) 111.
- [8] R. Lahtinen, D.J. Fermin, K. Kontturi, H.H. Girault, *J. Electroanalytical Chem.*, 483 (2000) 81.
- [9] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Kuciauskas, P. A. Liddell, and B. D. Halbert, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 43 (1998) 209.
- [10] R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophysica Acta*, 811 (1985) 265.
- [11] S.G. Boxer, D.J. Lockhart, T.R. Middendorf, *Chem. Phys. Lett.*, 123 (1986) 476.
- [12] M.W. Windsor, *Faraday Trans.*, 82 (1986) 2237.
- [13] J.S. Conolly (1982) in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* Academic Press, New York, p. 175-204.
- [14] M. Sykora, K.A. Maxwell, J.M. DeSimone, T.J. Meyer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 97 (14) (2000) 7687.
- [15] T.J. Savenije, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 363.
- [16] W.-H. Han, E. N. Durantini, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, P. Rez, G. Letherman, G. R. Seely, N. Tao and S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 10719.
- [17] N. I. Maniga, J. P. Sumida, S. Stone, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3 (1999) 32.
- [18] U. Hofstra, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, *Magn. Reson. Chem.*, 25 (1987) 1069.
- [19] J. P. Sumida, P. A. Liddell, A. N. Macpherson, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5512.

- [20] R.B.M. Koehorst, G.K Boschloo, T.J. Savenije, A. Goossens, T.J. Schaafsma, *J. Phys. Chem. B*, 104(10) (2000) 2371.
- [21] D. Gust, and T. A. Moore, In *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guillard, Eds., Academic Press: New York, in press.
- [22] A. Jabłoński, *Z. Phys.*, 94 (1935) 38.
- [23] J.R. Lakowicz (1999) *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [24] N.J. Turro (1991) *Modern molecular photochemistry* University Science Books, Mill Valley.
- [25] B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.J. André, J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6193.
- [26] J. Blasse at al., *Chem. Phys. Lett.*, 154 (1989) 420.
- [27] J.S. Lindsey, P.A. Brown, D.A. Siesel, *Tetrahedron*, 45 (1989) 4845.
- [28] C. Bacchiocchi, C. Zannoni, *Chem. Phys. Lett.*, 268 (1997) 541.
- [29] N. Gleffer, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 1396.
- [30] N. Gleffer, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1250.
- [31] T. Förster, *Ann. Physik.*, 2 (1948) 55.
- [32] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 836.
- [33] V.M. Agranovich and M. D. Galanin (1982) *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*, North-Holland, New York.
- [34] M. von Smoluchovsky, *Z. Phys. Chem.*, 92 (1917) 192.
- [35] M. Hauser, U.K.A. Klein, U. Gösele, *Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd.*, 101 (1976) 255.
- [36] M. Kaschke, K. Vogler, *Laser Chem.*, 8 (1988) 19.
- [37] M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jap.*, 22 (1967) 779.
- [38] K.P. Ghiggino, T.R. Smith, *Prog. Reaction Kinetics*, 18 (1993) 375.
- [39] D.V. O'Connor, D. Phillips (1984) *Time-correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London.
- [40] J.N. Demas (1984) *Excited State Lifetime Measurement* Academic Press, New York.
- [41] J.M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Chem. Phys. Letts.*, 120 (1985) 466.
- [42] J.M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Analytical Instruments*, 14 (1985) 379.
- [43] K. Vos, A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Biochemistry*, 165 (1987) 55.
- [44] A.K. Levesey, J.C. Brochon, *Biophys. J.*, 52 (1987) 693.
- [45] M. Niss, W. Blum, I. Huntley (1991) *Teaching of mathematical modelling and applications* Horwood, New York.
- [46] R. Dautray, J.L. Lions (1988-1993) *Mathematical analysis and numerical methods for science and technology Vol.1-6* Springer-Verlag, Berlin.
- [47] E.L. Allgower, K. Georg (1990) *Numerical Continuation: An Introduction* Springer-Verlag, Berlin.
- [48] M. Iri, K. Tanabe (1989) *Mathematical Programming-Recent Developments and Applications* Kluwer-Nijhoff, Boston.
- [49] R. Rubinstein, A. Shapiro (1998) *Modern Simulation and Modelling* John Willey & Sons Inc., New York.
- [50] J. Banks (1998) *Handbook of Simulation: Principles, Methodology, Advances, Applications, and Practice* John Willey & Sons Inc., New York.
- [51] D.M. Himmelblau, K.B. Bischoff (1970) *Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems* John Willey & Sons Inc., New York.
- [52] R. Rubinstein (1981) *Simulation and the Monte Carlo Method* John Willey & Sons Inc., New York.
- [53] J. M. Hammersley and D.C. Handscomb (1964) *Monte Carlo Methods* Methuen, London.

- [54] H. Gould, J. Tobochnik (1988) *Computer Simulation Methods* Addison-Wesley, Reading, MA.
- [55] K. Binder, D.V. Heerman (1992) *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* Springer-Verlag, Berlin.
- [56] L. Andrews, A. Demidov (1999) *Resonance Energy Transfer* John Willey & Sons Ltd Inc., New York.
- [57] S.C. Harvey, H.C. Cheung., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69 (1972) 3670.
- [58] M.N. Berberan-Santos, B. Valeur, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 8049.
- [59] L.B.Å. Johansson, S. Engström, M. Lindberg, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3845.
- [60] D.M. Hussey, S. Matzinger, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 8708.
- [61] M.N. Berberan-Santos, P. Choppinet, A. Fedorov, L. Jullien, B. Valeur, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (11) 2526.
- [62] N. Sato, S. Ito, K. Sugiura, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 3402.
- [63] L.M.S. Loura, M. Prieto, *J. Chem. Phys. B*, 104 (2000) 6911.

Глава 2

Экспериментальные методы

Глава содержит описание систем порфиринов, подготовку образцов, экспериментальные методы и установки. Приводятся примеры спектральных и кинетических характеристик исследуемых систем. Практическое применение приведенных методов рассматривается в главах 4 и 5.

2.1. Исследуемые системы

Тетрамеры в растворах, состоящие из замещаемых соединений порфиринов, представляют собой простейшие примеры пигментов растений (подобные формы имеют комплексы хлорофиллов в окружении различных белков). Как и в фотосинтезе, данная модельная система демонстрирует:

- (i) перенос электронной энергии от возбужденного порфирина к одному из соседних;
- (ii) потерю энергии вследствие релаксации в основное состояние.

Zn-мезоперидилтрифенилпорфирина ZnM(4-Py)TrPP является наилучшим кандидатом для самоорганизующихся агрегатов [1,2,3]. Поэтому, фотофизические свойства данного порфирина изучены в двух органических системах, в растворе толуола и в разбавленном растворе полистирола и толуола. На следующем этапе исследований методом центрифугирования были созданы твердотельные пленки на основе инертных стекол кварца из растворов тетрамеров порфирина. Для лучшего понимания фотофизических свойств твердотельных пленок порфиринов проведено сравнение систем тетрамеров в растворах и в пленках. Предполагалось, что в подобных пленках порфиринов молекулы в тетрамерных блоках будут иметь фиксированные взаимные позиции (ориентации). Т.е. пленки дублируют природные системы пигментов, свойства которых передавать энергию определяются фиксированным расположением, обусловленным окружающими белками. Однако, вследствие того, что квантовый выход флуоресценции тетрамеров на кварцевых стеклах оказался значительно ниже чем в растворах – исследование методами спектроскопии твердотельных пленок тетрамеров оказались ограниченным. Данная проблема отсутствует в исследовании пленок Zn-тетраоктилфенилпорфирина ZnTOPP, полученных аналогичным способом (те же экспериментальные условия). Пленки ZnTOPP имеют относительно высокий выход флуоресценции, вместе с тем демонстрируют высокую эффективность переноса энергии. Известно, что молекулы ZnTOPP способны организовываться в стопы (стеки) на инертных твердых поверхностях [4]. Твердотельные пленки ZnTOPP имеют в

основе два порфирина, один из которых действует как энергетический донор, другой как энергетический акцептор. Подобные смешанные пленки достаточно легко создаются дополнительным добавлением заданных или варьирующихся концентраций молекул акцепторов (в этой работе молекул CuTOPP, H₂TOPP).

2.1.1. Тетрамеры порфиринов в органических растворах

H₂TRP и его производная H₂M(4-Py)TrPP синтезированы стандартными методами из пиррола и бензальдегида, пиррола и смеси бензальдегида и 4-пиридинкарбальдегида, соответственно [5]. Цинк добавлялся в свободный порфирин в результате сливания в растворе диметилформамида (DMF) в условиях избытка хлорида цинка [6], приводя к образованию Zn-тетрафинилпорфирина ZnTRP и ZnM(4-Py)TrPP, соответственно. Zn-порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck) с хлороформом. Чистота очистки порфиринов составляла >99%, что подтверждается тонкослойной хроматографией и спектральными характеристиками.

Раствор молекул ZnTRP в очищенном толуоле и в толуол/пиридине, 1:10 v/v, использовался как эталон для (не)лигандированных молекул ZnM(4-Py)TrPP. Схематично, ZnTRP, ZnTRP лигандированный пиридином, а также мономеры ZnM(4-Py)TrPP показаны на Рис. 1.

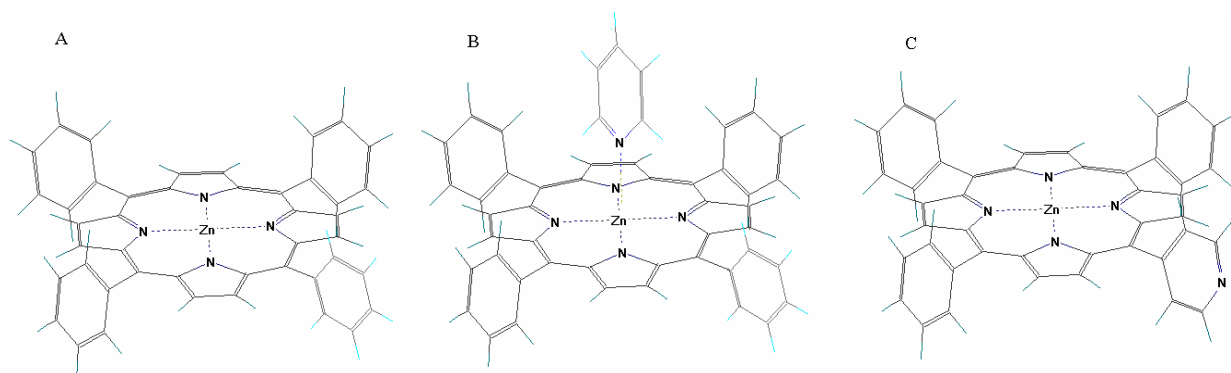


Рис. 1. Структуры молекул ZnTRP (A), ZnTRP-Py (B) и Zn(4-Py)TrPP (C).

Для спектральных экспериментов растворы порфиринов подготовлены в перегнанном над натрием толуоле (Merck, p.a.) или в вязких растворах полистирол/толуола(PS/Tol). Безводный пиридин (Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

2.1.2. Твердотельные пленки порфиринов

ZnTOPP и H₂TOPP (Рис. 2) синтезированы по методикам описанным в подразделе 2.1.1. Для подготовки CuTOPP использовался CuCl₂·2H₂O (Merck, p.a.).

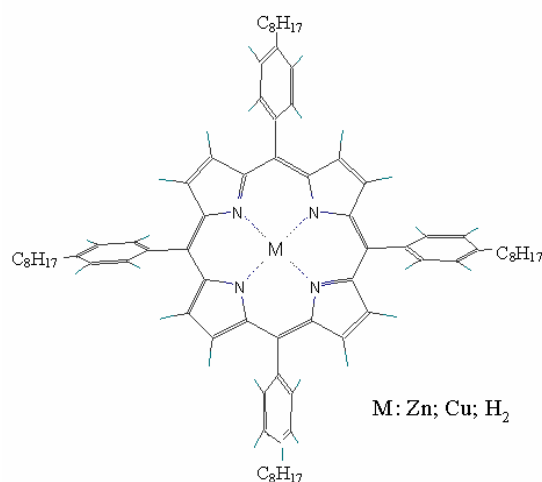


Рис. 2. Структура Zn-, Cu- и H₂TPP

H₂TPP, H₂TOPP и H₂M(4-Py)TrPP синтезированы конденсацией бензальдегида, 4-(n-октил)бензальдегида и смесью бензальдегида и 4-пиридинкарбальдегида, соответственно, с пирролом (Janssen Chimica, 99%) и пропионовой кислотой (Merck, z.s.) [7,8]. Порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck, silica gel 60) с толуолом (ZnTOPP, CuTOPP) или хлороформом (ZnTPP, ZnM(4-Py)TrPP) в элюенте.

Тонкие пленки порфиринов подготовлены на кварцевых подложках (suprasil, толщина 15 мм × 1 мм) методом центрифугирования из растворов заданных молекулярных концентраций. Тонкие пленки ZnTOPP с добавлением различных концентраций молекул CuTOPP/H₂TOPP приготовлены аналогичным образом. Предполагается, что в пленках CuTOPP/H₂TOPP молекулы распределены статистически равномерно среди молекул ZnTOPP. Перед процедурой центрифугирования кварцевые стекла были последовательно обработаны растворами *aqua regia*, воды, метанола и толуола, затем высушены азотом.

2.2. Оптическая спектроскопия

Спектрофотометры Cary 5E, Perkin Elmer LS5, Fluorolog 3-22 Jobin Yvon, оборудованные держателем кювет для жидких образцов или специальной сферой для твердотельных пленок, использовались для регистрации спектров поглощения и испускания. Спектрофотометр Fluorolog был дополнительно оборудован двумя электронными поляризаторами Glann-Thompson UV polarizers (Model 1008 Dual Auto Polarizer) для измерения спектров поляризации флуоресценции.

Спектры поглощения и испускания флуоресценции растворов порфиринов измерены при температурах 10°, 15°, 25°, 35°, 45°, 55° C. Оптические спектры тонких пленок ZnTOPP сняты при комнатной температуре. Для определения степени поляризации использовалась численная характеристика анизотропии:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - GI_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2GI_{\perp}(t)}, \quad (1)$$

где G – геометрический фактор. Примеры спектров показаны на Рис. 3 и 4.

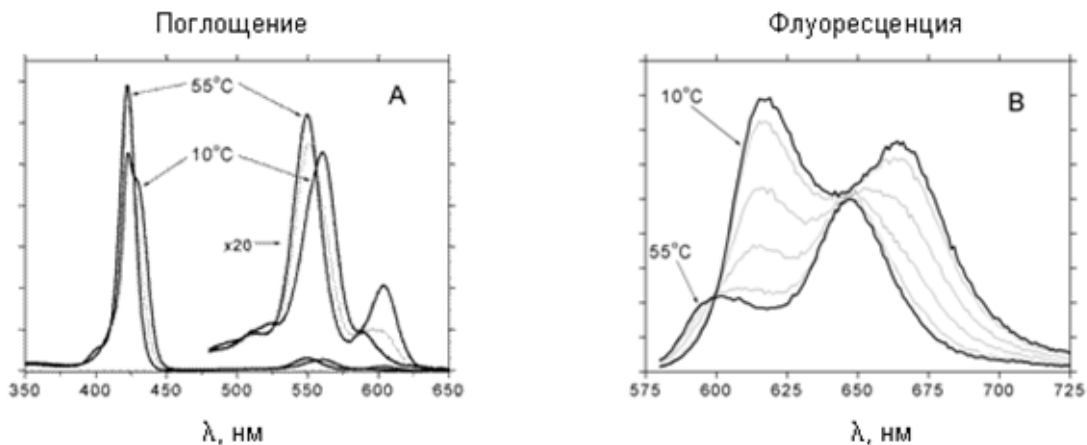


Рис. 3. Спектры поглощения и испускания флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 565$ нм) раствора $2.2 \cdot 10^{-5}$ М Zn(4-Py)TrPP в толуоле: (A) 10°, 35°, 55° С; (B) 10°, 15°, 25°, 35°, 45°, 55° С.

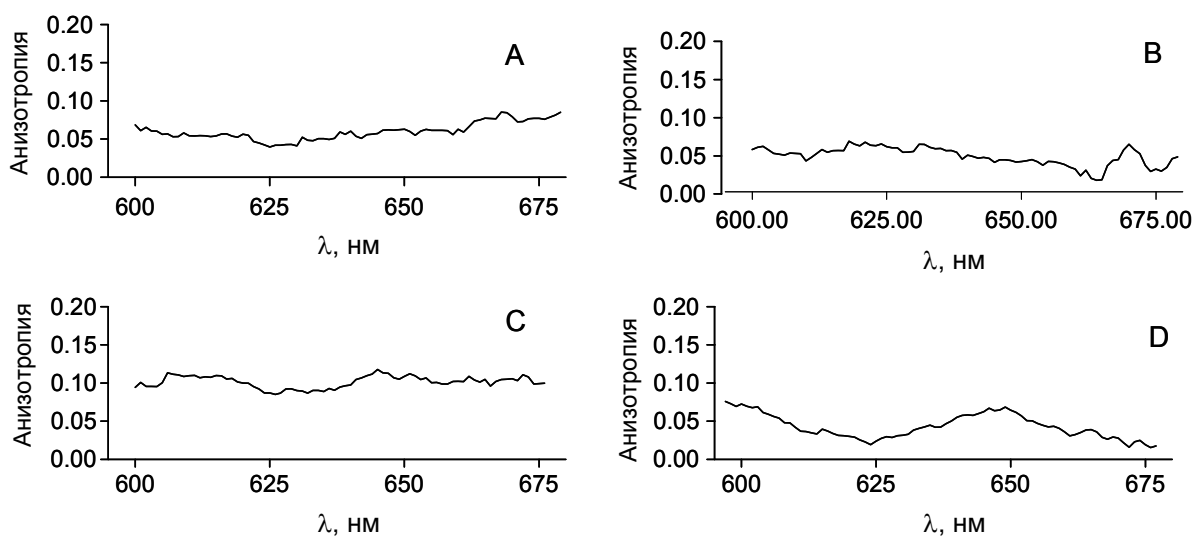


Рис. 4. Спектры анизотропии флуоресценции: $1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в Ps/Tol при (A) $T = 55^{\circ}\text{C}$ и (C) $T = 10^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{возб}} = 550$ нм; $1.6 \cdot 10^{-5}$ М Zn(4-P)TrPP в Ps/Tol при (B) $T = 55^{\circ}\text{C}$, и (D) $T = 10^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{возб}} = 565$ нм.

2.3. Лазерная спектроскопия с временным разрешением

Вертикально $I_{\parallel}(t)$ и горизонтально $I_{\perp}(t)$ поляризованные компоненты флуоресценции (по отношению к направлению поляризации возбуждающего сигнала) регистрировались с помощью методов [9] счета единичных коррелированных фотонов и детектирования на основе электронно-оптической камеры.

2.3.1. Пикосекундная лазерная установка и электронно-оптическая камера

Установка на основе МСЕФ. Эксперименты по регистрации флуоресценции с временным разрешением проводились с использованием лазера с синхронизированными модами для возбуждения и стандартной МСЕФ электроникой для детектирования. Лазер с синхронизированными модами Nd:YLF (Coherent model Antares 76-YLF [10]), оборудованный удвоителем частоты LBO с температурным контроллером (Coherent model 7900 SHGTC) и утроителем частоты BBO (Coherent model 7950 THG) использовались для получения вплоть до 1 Вт энергии синхронизированных выходных сигналов на длине волны $\lambda = 351$ нм посредством синхронной накачки лазера на красителях. Stilbene 420 (Exciton Inc.) использовался в качестве красителя для возбуждения на 435 нм, а Coumarin 460 для возбуждения на длине волны 465 нм. Лазер на красителе был а Coherent Radiation model CR 590, стандартного трехрезонаторного дизайна, выходное зеркало которого размещалось в корректоре расстояний для наилучшего охвата длин резонаторов подкачки и лазера на красителях. Радиусы отражательных линз и линз подкачки – $R = 75$ мм, радиус выходных линз подкачки – $R = 50$ мм. Выходное плоское зеркало отражало порядка $\approx 7\%$ в диапазоне 415-465 нм. Определенный запас был сделан для снижения температурного эффекта длины резонатора лазера. Аппаратура с электронно-оптическими модуляторами использовалась для снижения скорости импульса до 594 кГц [11]. Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности выходного импульса составляла ~ 4 пс, максимум энергии импульса был ~ 100 пДж на длине волны 435 нм.

Растворы порфиринов объемом 0.5 см^3 помещались в 1см пропускающие свет кварцевые кюветы (Hellma model 114F-QS) и располагались в специальном крепящемся термостате. Для возбуждения образца луч лазера проходил через полную длину кюветы 1 см (≈ 45 пс). Образцы окрашенных пленок размещались в термостате, зафиксированном пружинным держателем под углом 15° по отношению к направлению возбуждения. Для предотвращения многократного возбуждения образца под плоскостью образца помещалась черная бумага. Держатель образцов помещался в специальный оптический модуль. Дополнительное внимание уделялось исключению эффектов деполяризации. Перед держателем образцов размещался поляризатор (Glan-laser), оптимизирующий вертикальную

поляризацию входного пучка света. Испускание флуоресценции регистрировалось под углом 90° по отношению к направлению возбуждающего света. Между образцом и фотоумножителем детектора размещались: набор одиночных быстро пропускающих линз (uncoated fused silica, F/3.0) с плоскими поляризаторами между ними, монохроматор, второй набор одиночных быстро пропускающих линз, фокусирующих выходной свет монохроматора на катоде фотоумножителя. Плоскость поляризатора реализована в виде электрически подвижной управляемой шарикоподшипниковой конструкции, способной производить контролируемые механические остановки с заданным шагом вращения. В экспериментах по регистрации флуоресценции поляризованной под углом 54.7° использовался другой механизм остановки. Поляризатор – Polaroid type HNP'B. Монохроматор на детекторе – CVI model Digigröm 112 double monochromator (F/3.9), имеющий две решетки в субтрактивной дисперсионной конфигурации. G-факторы монохроматора на различных длинах волн определялись двумя методами: (i) с использованием поляризованного и неполяризованного света лампы накаливания, (ii) регистрируя кривую затухания анизотропии быстровращающегося флуорофора и используя, так называемую, процедуру подгонки хвоста затухания к 0. Положения поляризаторов были тщательно подобраны. Надежность настроек установки подтверждена измерением эталонных образцов.

В качестве детектирующей электроники использовались стандартные модули МСЭФ. Начало сигнала на время-амплитудном преобразователе (ВАП, Tennelec model TC 864) генерировалось возбуждением высоко-скоростного фотодиода (Hewlett Packard model 5082-4204 at 45 V reverse bias) с использованием небольшой доли интенсивности возбуждающих импульсов. Данный сигнал направлялся на широкополосный усилитель (Becker & Hickl model ACA 35 dB, 1.8 GHz), затем в первый канал постоянного фракционного дискриминатора (CFD, Tennelec modified model TC 454). Одиночные фотонные отклики в микроканальном фотоумножителе (Hamamatsu model R3809U-50 at 3100 V) усиливались в широкополосном усилителе (Becker & Hickl model ACA-2; 21 dB, 1.8 GHz), обрабатывались во втором канале CFD, а затем использовались в качестве сигнала остановки ВАП. Выходные импульсы с ВАП обрабатывались на аналого-цифровом конвертере ADC (Analog to Digital Converter, Nuclear Data model 8715, 800 ns fixed dead-time), работающем в режиме the Coincidence and Sampled Voltage Analysis mode и управляемом импульсами ВАП (the Valid Conversion Output pulses of the TAC). Выход ADC регистрировался в 1024, 2048, 4096 или 8192 каналах многоканального анализатора (MCA board, Nuclear Data model AccuspecB, встроенного в ПК).

Для предотвращения эффекта наложения импульсов методом снижения интенсивности возбуждающих импульсов была выбрана максимальная фотонная частота 30 кГц ($\approx 5\%$ of 594 кГц) [12]. Влияние других источников искажений было минимизировано для улучшения нормальной статистики фотонов [13]. Дополнительные меры проведены по предотвращению искажений связанных с фоновой люминесценцией. Один цикл измерения состоял из 10-секундной регистрации вертикальной составляющей флуоресценции, затем 10-секундной регистрации горизонтальной составляющей. Данный цикл измерений продолжался до тех пор, пока не накапливалось порядка 10^5 - 10^6 отсчетов в каком-либо из каналов многоканального анализатора. Для получения динамических откликов аппаратуры (для последующих задач деконволюции сигналов) использовались быстрое одноэкспоненциальное затухание флуоресценции эритрозина В в воде – для растворов порфиринов, и рассеиватель на основе грубой неокрашенной кварцевой подложки толщиной 1 мм – для твердотельных образцов пленок. Одно полное измерение заключалось в регистрации (поляризованных) компонент флуоресценции от эталона/рассеивателя, образца и снова эталона/рассеивателя. Такая последовательность измерений позволяет оперативно проверять и, если необходимо, то и корректировать условия проведения эксперимента.

Электронно-оптическая камера. Описание экспериментальной аппаратуры для электронно-оптической камеры приведено в литературе [14]. 100 фс импульсы использовались для возбуждения образцов на длинах волн 550 и 565 нм. Генерация импульсов на 125 кГц проводилась с помощью titanium: sapphire based oscillator (Coherent MIRA), регенеративного усилителя (Coherent REGA) и двойного оптического параметрического усилителя (Coherent OPA-9400). Энергия импульса – 25 пДж. Поляризация света возбуждения чередовалась между вертикальной и горизонтальной. Вертикальная и горизонтальная составляющие флуоресценции регистрировалась с использованием электронно-оптической камеры Hamamatsu C5680 со спектрографом Chromex 250IS. Ширина импульса на половине высоты отклика аппаратуры составляла 3.5 пс, а спектральное разрешение – 8 нм. Одно изображение электронно-оптической камеры обеспечивало развертку в 315 нм в спектральной области (1018 пикселей) и 200 пс (1000 пикселей) во временной области.

2.3.2. Измерение затухания флуоресценции

В случае использования методов на основе МСЕФ и электронно-оптической камеры, регистрируемая суммарная флуоресценция $F^E(t)$ (глава 1, выражение (30)) вычисляется как сумма вертикальной $I_{\parallel}(t)$ и горизонтальной $I_{\perp}(t)$ поляризационных компонент флуоресценции

$$I(t) = I_{\parallel}(t) + 2GI_{\perp}(t), \quad (2)$$

где $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ есть

$$I_{\parallel}(t) = \int_0^t e(t-x) f_{\parallel}(x) dx \quad (3)$$

$$I_{\perp}(t) = \int_0^t e(t-x) f_{\perp}(x) dx \quad (4)$$

где $e(t)$ – функция отклика аппаратуры.

Флуоресцентные эксперименты по МСЕФ. МСЕФ использовался для измерения характеристик молекул ZnTPP в толуоле, в толуол/пиридине и в PS/Tol, а молекул ZnM(4-Py)TrPP в толуоле и PS/Tol. Температура образцов варьировалась (10°, 15°, 25° и 55°C) с использованием потока охлажденного азота в температурном контроллере (Oxford ITC4 temperature controller). Для жидких образцов длина волны возбуждения – 435 нм, длины волн испускания устанавливались с помощью фильтра (Schott KV 500) и линейных фильтров длин волн 595 и 625 нм с полосой пропускания 16 нм. Число каналов в многоканальном анализаторе – 4096 (2.081 пс/канал).

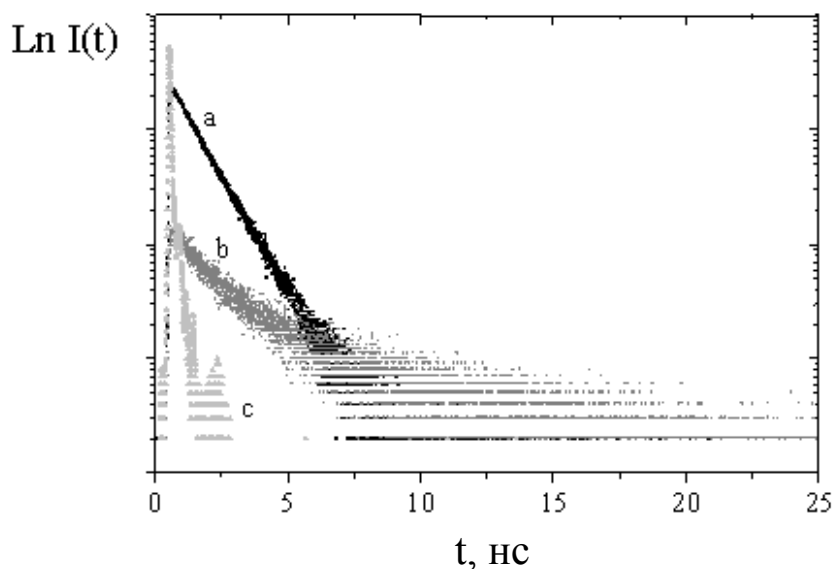


Рис. 5. Кривые затухания флуоресценции пленок ZnTOPP; (a) $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм, (b) $\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм (c) отклика аппаратуры на 465 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 465$ нс, 3.125 пс/канал).

Для твердотельных образцов длина волны возбуждения – 465 нм, длины волн испускания устанавливались с помощью фильтра (Schott KV 500) и линейных фильтров длин волн 580 и 725 нм с полосой пропускания 16 нм. Число каналов в многоканальном

анализаторе – 8192 (3.125 пс/канал). Примеры кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP зарегистрированные на разных волнах испускания расположены на Рис. 5.

Эксперименты на основе электронно-оптической камеры. Эксперименты на основе электронно-оптической камеры проводились для растворов $2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TrPP в толуоле. Растворы порфиринов возбуждались на длине волны 550 нм (55°C) и 565 нм (10°C). Пример спектра испускания флуоресценции с временным разрешением (55°C) представлен Рис.6.

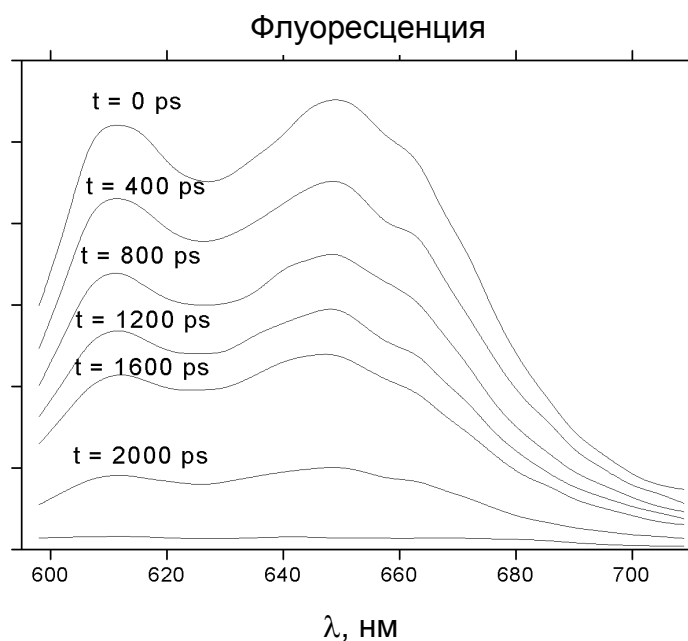


Рис. 6. Пример спектра испускания флуоресценции с временным разрешением $2.2 \cdot 10^{-5}$ М молекул ZnM(4-Py)TrPP в растворе толуола ($\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм, 2.2 пс/пиксель).

2.3.3. Измерение затухания анизотропии флуоресценции

Интенсивность изменения анизотропии не может быть измерена непосредственно. Анизотропия флуоресценции рассчитывается из вертикально $I_{\parallel}(t)$ и горизонтально $I_{\perp}(t)$ поляризованных компонент флуоресценции. Примеры кинетических кривых анизотропии, полученные в результате измерений по МСЕФ и на основе электронно-оптической камеры, представлены на Рис. 7 и 8.

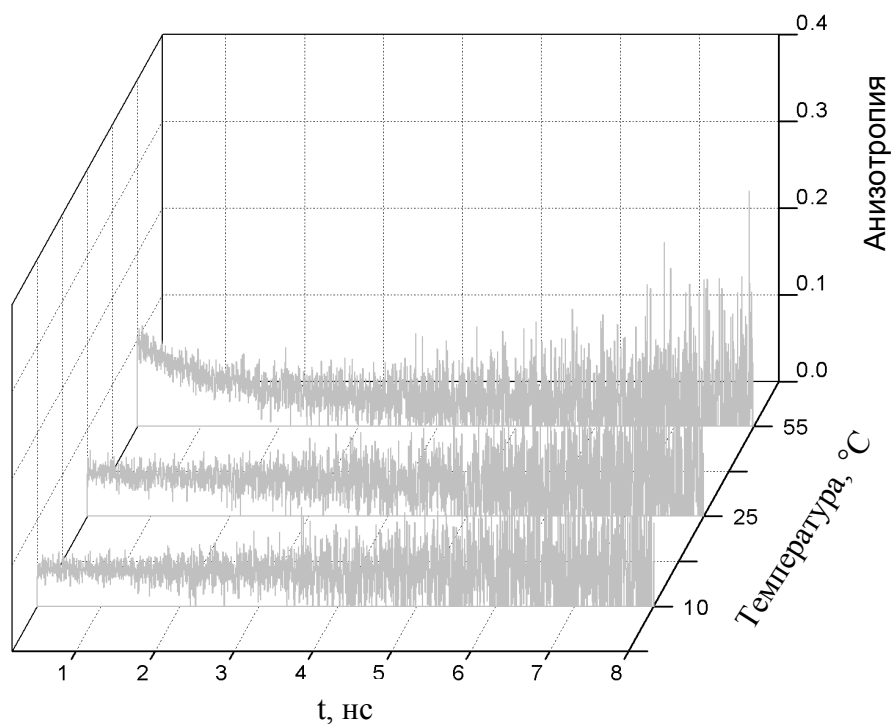


Рис. 7. Кинетические кривые анизотропии в зависимости от температуры для $2.2 \cdot 10^{-5}$ -М Zn(4-РyTrPP) в Ps/Tol ($\lambda_{\text{возб}} = 435$ нм, 2.081 пс/пиксель).

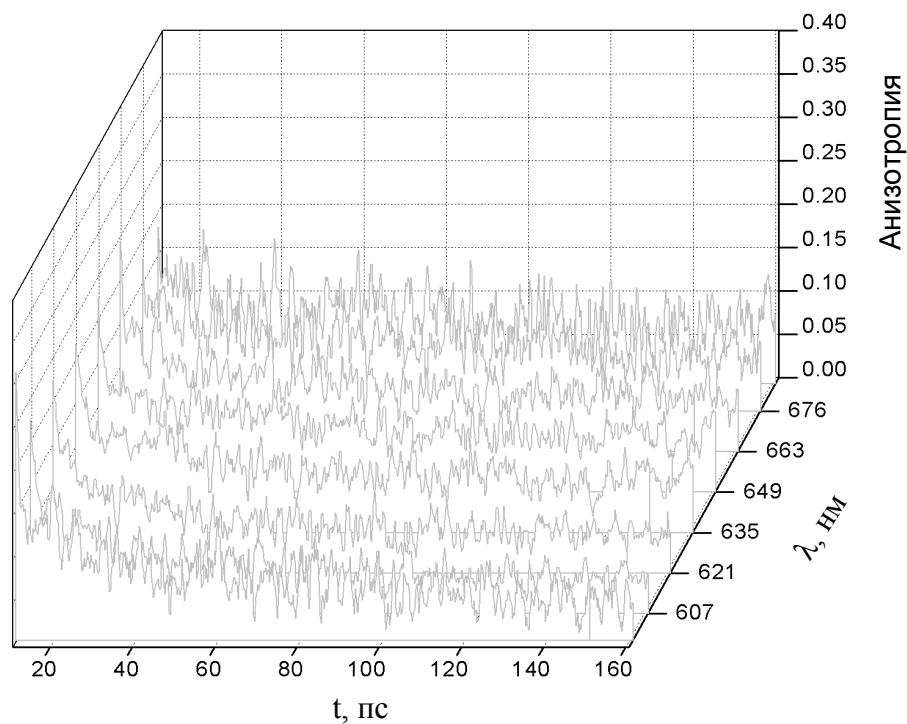


Рис. 8. Кинетические кривые анизотропии в зависимости от длины волны испускания для $2.2 \cdot 10^{-5}$ -М Zn(4-РyTrPP) в толуоле при 10°C ($\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм, 0.2 пс/пиксель).

Список цитируемой литературы

- [1] E. Alessio, S. Gremia, S. Mestroni, E. Iengo, I. Srnova, M. Slof, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 869.
- [2] E.B. Fleischer and A.M. Shachter, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3763.
- [3] A.M. Shachter, E.B. Fleischer, R.C. Haltiwanger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 60.
- [4] H. Donker, R.B.M. Koehorst, A. Van Hoek, W. van Schaik, M.M. Yatskou, T.J. Schaafsma, *J. Phys. Chem.*, submitted.
- [5] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Organic Chem.*, 32 (1967) 476.
- [6] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2443.
- [7] A.D. Adler, F.R. Longo, W. J. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3145.
- [8] R.G. Little, J.A. Anton, P.A. Loach, J.A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, 12 (1975) 343.
- [9] J.R. Lakowicz (1991) *Topics in Fluorescence Spectroscopy* Vol. 1 Plenum Press, New York.
- [10] E. Reed, G. Frangineas, *Proc. SPIE*, 1223: *Solid State Lasers* (1990).
- [11] A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Rev. Sci. Instr.*, 52 (1981) 1199.
- [12] K. Vos, A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Eur. J. Biochem.*, 165 (1987) 55.
- [13] A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Analytical Instrumentation*, 14 (1985) 359.
- [14] F.J. Kleima, E. Hofmann, B. Gobets, I.H.M. van Stokkum, R. van Grondelle, K. Diederichs, H. van Amerongen, *Biophys. J.*, 78 (2000) 344.

Глава 3

Методы оптимизации для анализа затухания флуоресценции

Материалы главы опубликованы в Журнале Прикладной Спектроскопии, №67(5) 2000 г., стр. 612-619.

Выполнен сравнительный анализ методов оптимизации для оценки параметров затухания флуоресценции. Сравнения алгоритмов оптимизации проведены с целью последующего их совместного использования с имитационными моделями в исследованиях процессов переноса энергии электронного возбуждения. Проверка методов оптимизации проведена на примере известных моделей затухания флуоресценции (одно-, двух-, трехэкспоненциальное и "растянутая" экспонента). Представлены результаты исследований статистических критериев качества аппроксимаций с применением имитационных моделей, методов анализа ошибок и оценок доверительных интервалов параметров. Обсуждается вычислительная эффективность алгоритмов.

3.1. Введение

Метод флуоресцентной спектроскопии является надежным и высокоточным инструментом в исследовании химических и физических процессов [1]. Однако потенциал данного метода полностью не раскрыт. Перспективное направление развития метода связано с разработкой новых математических моделей, которые позволили бы с большей степенью адекватности интерпретировать экспериментальные данные. Традиционно для аппроксимации кинетики фотофизических процессов применяются многоэкспоненциальные модели [2,3]. Процедуры многоэкспоненциального анализа хорошо описаны в литературе [2,3,4,5,6]. Но, несмотря на то, что данные процедуры позволяют получить высокое качество аппроксимаций, реальный физический смысл восстановленных параметров не всегда очевиден. Те же недостатки характерны и для других методов анализа затуханий флуоресценции (см. главу 1), которые используют упрощенные аналитические модели. Более глубокое понимание фотофизических процессов может быть достигнуто с использованием методов МК [7,8].

В главе представлены результаты исследований методов оптимизации, статистических критериев качества аппроксимаций, методов оценок доверительных интервалов параметров на примерах одно-, двух-, трехэкспоненциальной моделей, "растянутой" экспоненциальной модели, а также имитационных моделей затухания интенсивности флуоресценции.

3.2. Алгоритмы оптимизации

Наиболее популярные алгоритмы оптимизации для задач аппроксимации кривых затухания флуоресценции условно разделяются на две группы: *градиентные* и *не использующие производные (поисковые)* методы. *Градиентные* методы в отличие от *поисковых* методов используют частные производные в процедуре аппроксимации [9]. Процедура оптимизации заключается в нахождении глобального минимума функции Φ по вектору параметров $\mathbf{a} = \{a_1, \dots, a_N\}$

$$\Phi(\mathbf{a}, t) = \mathcal{F}(F^E(t), F^T(\mathbf{a}, t)), \quad (1)$$

где \mathcal{F} – математический оператор для функции Φ , $F^E(t)$ – гистограмма экспериментальных данных, $F^T(\mathbf{a}, t)$ – гистограмма результатов аналитической или имитационной моделей. В зависимости от особенностей функции Φ существует несколько видов оптимизации: глобальная, одно- и многомодальная, с ограничением или без ограничений и др. [10,11,12].

3.2.1. Поисковые методы оптимизации

Методы не использующие производные (другой термин – поисковые методы) используются для решения в двух случаях, когда: а) производные $\partial\Phi(\mathbf{a}, t)/\partial a_i$ $i=1, \dots, N$ не могут быть определены аналитически; б) функция $\Phi(\mathbf{a}, t)$ содержит шум. Данные свойства позволяют поисковым методам считаться наилучшими кандидатами для анализа кривых затухания флуоресценции с использованием имитационных моделей. По характеру поиска минимумов оптимизируемых функций, поисковые методы можно разделить на: а) методы прямого поиска (методы покоординатного спуска, Хука-Дживса (Hooke-Jeeves), Пауэлла (Powell) и др. [13]); б) симплекс методы (симплекс-метод, метод Нелдера-Мида и др. [14]); в) стохастические методы (метод случайного поиска, метод *simulated annealing* и др. [15]). Ниже более подробно рассмотрены несколько методов из каждой группы.

Метод покоординатного спуска (далее используется аббревиатура GM) [16]. Если значение выбранного критерия $\Phi(\mathbf{a}, t)$ по каждому параметру a_i слабо зависит от качества оптимизации по другим параметрам, то оптимальные значения параметров могут быть определены минимизацией целевой функции $\Phi(\mathbf{a}, t)$ по каждому параметру в отдельности. К преимуществам метода следует отнести его устойчивость для унимодальных целевых функций, простоту в реализации и удовлетворительную точность поиска параметров. Однако, если вариации значений критерия $\Phi(\mathbf{a}, t)$ по различным параметрам зависимы, процесс сходимости крайне замедляется.

Метод Хука-Дживса (НЖМ) [13,14]. Метод Хука-Дживса осуществляет последовательность шагов исследующего *покоординатного поиска* вокруг *базисной точки* с постоянным шагом поиска h . Эффективность работы метода можно значительно увеличить используя экстраполяцию шага поиска h .

Метод Пауэлла (РМ) [13,14]. В методе Паулла производится построение точки сопряженных направлений в пространстве параметров путем проведения последовательности одномерных поисков вдоль системы полученных сопряженных направлений. Метод является итерационным алгоритмом, цикл итерации завершается в случае нахождения наиболее оптимальной точки сопряженных направлений.

Метод Розенброка (RМ) [13,14]. Метод основан на поиске минимума вдоль разрыва производных. Сочетание вращения вектора, направленного вдоль линии разрыва производных, с регулированием масштаба делает метод Розенброка исключительно эффективным при решении сложных задач оптимизации, в особенности для отыскания минимума целевой функции от многих переменных $\Phi(\mathbf{a},t)$. В то же время метод успешно работает в условиях оврагоподобности поверхности целевой функции $\Phi(\mathbf{a},t)$. К недостаткам следует отнести возможность анализа только унимодальных целевых функций.

Симплекс метод (SM) [17]. Идея метода заключается в построении в пространстве варьируемых параметров многогранника, обычно имеющего $N + 1$ вершину (симплекс), где N – число оцениваемых параметров. Метод плохо применим к оврагоподобным функциям $\Phi(\mathbf{a},t)$.

Метод Нелдера-Мида (NM) [18]. Метод Нелдера-Мида представляет собой модификацию симплекс метода. Он предназначен для анализа функций линии уровней которых имеют характер оврагов. Метод плохо применим к неунимодальным функциям $\Phi(\mathbf{a},t)$. Сходимость метода и объем вычислений зависят от выбора начального симплекса.

Метод simulated annealing (SAM) [19]. Данный метод предназначен для поиска глобального минимума многомодальных функций. Достоинством метода является возможность выполнения поиска в направлении возрастающих значений целевой функции $\Phi(\mathbf{a},t)$, что позволяет выходить из области локальных минимумов продолжая поиск глобального минимума.

Модифицированный метод Нелдера-Мида (MNMM) [20]. Основным недостатком поисковых методов является ограниченное применение для задач многомодальной оптимизации. Решением данной проблемы может служить вариант совместного использования одного из рассмотренных методов, например метода Нелдера-Мида, с методом *simulated annealing*. В таком комбинированном методе происходит сходимость в

глобальный минимум, вместе с тем поиск не замедляется, ввиду подключения быстрого метода Нелдера-Мида.

Метод Бокса (BM) [14]. Метод Бокса, по существу, является модификацией метода Нелдера-Мида, однако позволяет учитывать ограничения. Необходимое требование к целевой функции $\Phi(\mathbf{a},t)$ – выпуклость. Метод является итерационным и основан на вычислении $2N$ точек (N – количество оцениваемых параметров).

3.2.2. Градиентные методы оптимизации

Применение градиентных методов оптимизации обычно обеспечивает более высокую скорость сходимости к оптимуму по сравнению с поисковыми (неградиентными) методами. Однако их использование может вызывать проблемы, вследствие того, что градиентные методы требуют вычисления частных производных $\partial\Phi(\mathbf{a},t)/\partial a_i$, $i = 1, \dots, N$ от теоретической функции $\Phi(\mathbf{a},t)$ по оптимизируемым параметрам. В общем случае, частная производная от теоретической функции по i -му параметру задается конечной разностью

$$\frac{\partial\Phi(t, \mathbf{a})}{\partial a_i} \approx \frac{\Phi(t, \{a_1, \dots, a_i, \dots, a_N\}) - \Phi(t, \{a_1, \dots, a_i + \Delta a_i, \dots, a_N\})}{\Delta a_i}, i = 1, \dots, N, \quad (2)$$

где Δa_i есть инкремент (приращение) параметра a_i . Проблема вычисления производной для случая теоретической функции $F^T(\mathbf{a},t)$, 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 $F^T(t, \{a_1, \dots, a_i, \dots, a_N\})$ и $F^T(t, \{a_1, \dots, a_i + \Delta a_i, \dots, a_N\})$ могут быть сильно коррелированы и, следовательно, производная (2) может быть вычислена с относительно высокой точностью. Среди градиентных алгоритмов оптимизации, достаточно широко используемых в флуоресцентной спектроскопии, являются методы Левенберга-Марквардта (Levenberg-Marquardt), Гаусса-Ньютона (Gauss-Newton), линейного поиска, крупного масштаба [21,22,23,24]. Краткое описание основных градиентных методов представлено ниже.

Метод наискорейшего спуска (SDM) [21]. Для получения наилучших оценок параметров в методе производится поиск вдоль градиента функции $\Phi(\mathbf{a},t)$. Невысокое использование компьютерной памяти позволяет применять метод для решения высокочисленных задач. Однако, как и большинство других методов оптимизации, метод наискорейшего спуска демонстрирует линейную сходимость.

Метод Гаусса-Ньютона (GNM) [22]. Метод Гаусса-Ньютона менее общий, но в вычислительном отношении более простой метод оптимизации, т.к. только минимизирует норму наименьших квадратов. Тогда как параболическая экстраполяция $\Phi(\mathbf{a}, t)$ могла бы использоваться для минимизации любой нормы данных и аппроксимирующей функции. Метод демонстрирует квадратичную сходимость, т.е. неопределенность после выполнения $i+1$ итераций пропорциональна квадрату неопределенности после выполнения i итераций. Основной недостаток метода – неустойчивая сходимость. В основе метода лежит разложение аппроксимирующей функции в ряды Тейлора.

Модифицированный метод Гаусса-Ньютона (MGNM) [25]. Модифицированный метод Гаусса-Ньютона представляет собой комбинацию методов Гаусса-Ньютона и квази-Ньютона. Метод основан на выборе шага поиска с использованием аппроксимации Гаусса-Ньютона либо квази-Ньютона. Алгоритм квази-Ньютона имеет сверхлинейную сходимость.

Метод Левенберга -Маквардта (LMM) [23,24]. Метод является комбинацией методов Гаусса-Ньютона и наискорейшего спуска и позволяет получать устойчивую линейную сходимость в областях далеких от минимума и квадратичную сходимость в области точных решений.

3.3. Статистические критерии и анализ ошибок

Критерий χ^2 [26]. Описание критерия χ^2 , используемого для моделей МК, приводится в разд. 4.1., а его применение для задач аппроксимации данных в разд. 4.2. и 4.3.

Критерий Холмогорова-Смирнова [26]. По данному критерию оценивается максимальное отклонение теоретической функции распределения от экспериментальной функции. Функциональное выражение критерия имеет вид

$$K_n = \sqrt{n} \max_{0 < t_i < n} \left| \tilde{F}^E(t_i) - \tilde{F}^T(t_i, \mathbf{a}) \right| = \max(K_n^+, K_n^-) \quad (3)$$

$$\tilde{F}^E(t_i) = \sum_{j=0}^i F^E(t_j) \quad (4)$$

$$\tilde{F}^T(t_i, \mathbf{a}) = \sum_{j=0}^i F^T(t_j, \mathbf{a}) \quad (5)$$

где \max – максимальное отклонение между K_n^+ и K_n^- , K_n^+ – максимальное положительное отклонение от теоретической функции $F^E(t_i)$, а K_n^- – максимальное отрицательное отклонение. Величины K_n^+ и K_n^- сравниваются с табличными значениями.

Критерий Романовского [27,28]. Критерий Романовского проверяет статистику

$$\rho(t_i) = \frac{F^E(t_i) - F^T(t_i, \mathbf{a})}{\sqrt{w(t_i)}} \quad (6)$$

на соответствие распределению Гаусса $N(m, \sigma)$, где $m = 0$ и $\sigma = (\chi^2(\mathbf{a}))^{1/2}$. Используя критерий $\chi^2(\mathbf{a})$ выражение для критерия Романовского принимает вид

$$\mathfrak{R} = \left| \frac{\chi^2(\mathbf{a}) - \nu}{\sqrt{2\nu}} \right| \quad (7)$$

Если $\mathfrak{R} < 3$, то с высокой вероятностью статистическая выборка описывается распределением Гаусса.

Графическое отображение теоретической и экспериментальной кривых. Дополнительным критерием, позволяющим отследить некачественную аппроксимацию данных, часто является непосредственное графическое отображение данных. Однако данный подход может быть не объективен в случае высоких инструментальных искажений в экспериментальных данных.

График взвешенных остатков. Взвешенные остатки, вычисленные в i -ом временном канале, отображаются графически в зависимости от номера канала. Остатки представляющие хорошую аппроксимацию данных распределены случайно вокруг нуля.

Автокорреляционная функция взвешенных остатков [1,2,3]. Автокорреляционная функция имеет вид

$$Cr(t_j) = \frac{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \rho(t_i) \rho(t_{i+j})}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho^2(t_i)}, \quad (8)$$

где $m = n - j$. Автокорреляционная функция представляющая хорошую аппроксимацию данных распределена случайно вокруг нуля.

Параметр Дурбина-Ватсона [2,3]. Дурбин и Ватсон ввели параметр, имеющий определенную схожесть с автокорреляционной функцией взвешенных остатков с автокорреляцией в канале $j = 1$. Выражение для критерия имеет вид

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^n [\rho(t_i) - \rho(t_{i-1})]^2}{\sum_{i=1}^n \rho^2(t_i)} \quad (9)$$

Дурбин и Ватсон табулировали нижние и верхние значения параметра для различного набора данных. Качество аппроксимаций проверяется по таблицам Дурбина и Ватсона.

Мера асимметрии [2,3]. Мера асимметрии вычисляется по формуле

$$SK = \left[\frac{n-1}{\left(\sum_{i=1}^n [\rho(t_i) - \bar{\rho}]^2 \right)^3} \right]^{1/2} \times \sum_{i=1}^n [\rho(t_i) - \bar{\rho}]^3 \quad (10)$$

где

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^n \rho(t_i) / (n-1) \quad (11)$$

Для гауссовских распределений SK имеет нормальное распределение со средним 0 и среднеквадратическим отклонением $[6/(n-1)]^{1/2}$. Абсолютные величины SK превышающие $[6/(n-1)]^{1/2}$ указывают на плохую аппроксимацию.

Коэффициент эксцесса [2,3]. Наиболее чувствительная оценка меры отклонения от нормального распределения вычисляется по формуле

$$K = \frac{(n-1) \sum_{i=1}^n [\rho(t_i) - \bar{\rho}]^4}{\left(\sum_{i=1}^n [\rho(t_i) - \bar{\rho}]^2 \right)^2} \quad (12)$$

Для распределения Гаусса коэффициент эксцесса равен 3.

Другие критерии [16,26]. Другие критерии оценки качества аппроксимаций включают проверку вариаций, диапазона параметров и начальных приближений, критерии прогонов и последовательностей и т.д. Данные критерии не являются эффективными для прямого использования в имитационном анализе данных.

3.4. Оценка доверительных интервалов

Наиболее важный этап в процедурах анализа данных – определение точности оценки параметров. Существует множество методов оценки доверительных интервалов параметров [29]. Рассмотрим некоторые из них более подробно.

Метод Монте-Карло [30]. В методе МК генерируется синтетический набор данных на основе оцененных параметров. Сгенерированный набор данных должен как можно точнее соответствовать экспериментальным данным. В искусственный набор данных вносится шум соответствующий экспериментальной ошибке измерений, затем выполняется дополнительный анализ данных, определяется новый набор параметров. Процесс анализа повторяется многократно. Доверительные интервалы строятся на основе гистограммам распределений по каждому из оцениваемых параметров. Если метод МК используется для вычисления доверительных интервалов параметров в имитационном анализе данных, то для получения гистограмм оценок параметров достаточно варьировать начальные значения датчика случайных чисел в имитационных моделях.

Метод покоординатного поиска [31]. Метод покоординатного поиска основан на построении параметрической решетки, в узлах которой вычисляется значение χ^2 . Доверительные интервалы представляют собой области окружающие точку минимума, в которых значения критерия χ^2 изменяются незначительно. Данный метод весьма точен, однако требует значительных вычислительных ресурсов.

Асимптотические стандартные ошибки [32]. Наиболее широко используемый метод оценки доверительных интервалов основан на вычислении диагональных элементов вариационно-ковариационной матрицы:

$$VC = (A^T A)^{-1} \chi^2 / \nu, \quad (13)$$

где A – нормированная матрица частных производных функции $\Phi(\mathbf{a}, t)$. Квадратные корни от диагональных элементов матрицы VC представляют асимптотические стандартные ошибки оцениваемых параметров. Процедура вычисления доверительных интервалов параметров на основе стандартных ошибок приведена ниже.

β -процентный доверительный интервал по параметру $a_j, j = 1, \dots, N$ представляется в виде

$$a_j - t_{\alpha/2, \nu} \sqrt{\bar{\sigma}^2 C_{jj}} \leq a_j \leq a_j + t_{\alpha/2, \nu} \sqrt{\bar{\sigma}^2 C_{jj}}, \quad (14)$$

где $\alpha = 1 - \beta$; $t_{\alpha/2, \nu}$ – правая $\alpha/2$ процентная точка t -распределения (распределение Стьюдента [33]) с числом степеней свободы ν ; a_j – оценка значения j -го параметра; C_{jj} – jj -ый элемент матрицы VC ; β – доверительная вероятность ($0 < \beta < 1$); $\bar{\sigma}^2$ – оценка среднеквадратического отклонения ошибок ($\bar{\sigma}^2 \equiv \chi^2 \approx 1$ для успешных аппроксимаций). Ошибки должны быть независимы и распределены нормально со средним 0 и дисперсией σ^2 .

Другие методы вычисления доверительных интервалов, такие как методы линейного и исчерпывающего поиска, вспомогательных плоскостей и прочие, не являются эффективными для использования в имитационном анализе данных.

3.5. Исследование алгоритмов оптимизации на основе имитационных моделей

В настоящее время широкое распространение получили такие модели законов затухания интенсивности флуоресценции как экспоненциальная и многоэкспоненциальная модели, модель “растянутой” экспоненты [1,2,3]. Физический смысл данных моделей очевиден, с их помощью можно достаточно качественно изучить поведение исследуемых алгоритмов оптимизации.

3.5.1. Аналитическая и имитационная модели

Экспоненциальная модель. Экспоненциальная модель является наиболее простой моделью интенсивности затухания флуоресценции, используется для математического описания растворов низких концентраций невзаимодействующих молекул (см. формулу (25) главы 1). Моделирование момента времени t_{det} прибытия фотона на детектор производится по формуле (15)

$$t_{\text{det}} = -\tau \ln(\text{rand}(1)), \quad (15)$$

где $\text{rand}(1)$ – генератор реализации равномерной случайной величины в диапазоне $[0,1]$. Разыгрывается N_{SC} возбуждений одной молекулы, регистрируется момент времени t_{det} , который заносится в канал гистограммы $K_{\text{det}} = (t_{\text{det}}/\Delta t)$, где Δt – ширина временного канала многоканального анализатора. Времена затухания, представленные временем прибытия фотона t_{det} , сохраняются в гистограммы $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a}, t)$.

Многоэкспоненциальная модель. Многоэкспоненциальная модель описывает раствор невзаимодействующих молекул нескольких видов с временами затухания флуоресценции τ_i

($i = 1, \dots, j$). Аналитическое выражение закона затухания многоэкспоненциальной модели имеет вид

$$I(t) = \sum_{i=1}^j \frac{p_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (16)$$

где

$$\sum_{i=1}^j p_i = 1 \quad (17)$$

Для генерации момента регистрации фотона t_{det} на i -ой молекуле необходимо разыграть два выборочных значения равномерно распределённой на интервале $[0,1]$ случайной величины $z_1 = \text{rand}(1)$ и $z_2 = \text{rand}(1)$. Затем, интервал $[0,1]$ делится на i каналов, где каждый i -ый канал пропорционален i -му типу молекул. Если z_1 попадает в i -ый канал – момент времени t_{det} генерируется по формуле

$$t_{\text{det}} = -\tau_i \ln(z_2) \quad (18)$$

Заполнение гистограммы производится аналогично предыдущему алгоритму. Таким образом, в результате N_{SC} возбуждений системы многоэкспоненциальная кривая затухания флуоресценции записывается в гистограммы $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a}, t)$.

Модель “растянутой” экспоненты. Модель “растянутой” экспоненты представляет аналитическое описание кинетики затухания интенсивности флуоресценции доноров в донорно-акцепторной системе в присутствии переноса энергии по Фёрстеру. В соответствии с формулой (23) главы 1, выражение для флуоресценции донора в трехмерном пространстве может быть представлено в виде

$$I(t) = I_0 \exp\{-t/\tau_d - q_A(t/\tau_d)^{1/2}\}, \quad (19)$$

где $I_0 = I(t = 0)$; $q_A = 0.5[C_A]/[C_{A0}]$, C_{A0} и C_A – критическая и естественная концентрация акцепторов, соответственно [34]. Имитационная модель для моделирования флуоресценции донора в присутствии переноса энергии по Фёрстеру описана в литературе [35,36]. В данной главе имитационная модель флуоресценции донора реализована на основе метода Неймана [37]. В соответствии с данным алгоритмом, время затухания донора t_{det} генерируется по формуле (15), а время переноса энергии t_{ET} следующим образом: если $z_1 < \exp\{-q_A(t_{\text{ET}}/\tau_d)^{1/2}\}$, где $z_1 = \text{rand}(1)$ и $t_{\text{ET}} = T_w \text{rand}(1)$, T_w – ширина временного окна регистрации) – тогда t_{ET} принимается. Затем, если $t_{\text{det}} < t_{\text{ET}}$ – тогда t_{det} сохраняется в гистограмме $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a}, t)$. Иначе, завершение моделирования без регистрации фотона

(предполагается, что акцепторы являются энергетическими ловушками). Выполняя имитационную процедуру N_{SC} раз, флуоресценция донора, характеризуемая двумя параметрами (q_A и τ_d) заносится в гистограммы $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a},t)$.

3.5.2. Сравнительный анализ методов оптимизации

Для всестороннего исследования алгоритмов оптимизации использовались синтетические данные, сгенерированные по МСЕФ [38] на IBM PII 233MHz IBM на языке программирования C++. Параметры для моделирования численных “экспериментальных” данных $F^E(t)$ выбирались таким образом чтобы максимально исследовать алгоритмы оптимизации, а также пределы их применимости. Рассматривались следующие характеристики качества оптимизации:

- i) стабильность сходимости метода оптимизации

$$St = N_{IG}^+ N_{IG}^{-1}, \quad (20)$$

где N_{IG}^+ и N_{IG} – количество успешных попаданий в глобальный минимум и общее число запусков процедур оптимизации. Успешная сходимость определена как достижение методом 99% критической области глобального минимума $\Phi(\mathbf{a},t)$;

- ii) число вычислений N_F теоретической функции $\Phi(\mathbf{a},t)$;

- iii) время успешной сходимости t^+ алгоритма (миллисекунды);

- iv) число смоделированных отсчетов N_{SC} , необходимое для контроля статистического шума в гистограммах $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a},t)$. Число отсчетов N_{SC} варьировалось от 10^3 до 10^6 ;

- v) размер области генерации начальных приближений параметров S_{IG} . Величина S_{IG} характеризует удаленность начальной точки поиска от положения глобального минимума в пространстве параметров и выражается в процентах (%) к площади области глобального минимума в пространстве параметров. $S_{IG} = [0;10\%], [10\%;30\%], [30\%;50\%], [50\%;100\%], [100\%;150\%], [150\%;200\%], [200\%;300\%], [300\%;400\%], \dots$

Количество каналов гистограмм $F^E(t)$ или $F^T(\mathbf{a},t)$ варьировалось от 128 до 8192, ширина канала изменялась от 0.001 до 0.050 (произвольные единицы). В каждом численном эксперименте, процедура оптимизации повторялась N_{IG} раз, Генерация начальных приближений параметров проводилась случайным образом из заданных областей S_{IG} пространства параметров. Затем, в результате выполнения N_{IG} оптимизаций, оценивались средние значения St , N_F и t^+ по статистическим выборкам $\{St_1, \dots, St_{N_{IG}}\}$, $\{N_{F1}, \dots,$

N_{FNIG} и $\{t^+_1, \dots, t^+_{NIG}\}$. Критерий остановки процедур оптимизации выбран следующим образом. 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 [16]. В наших численных экспериментах критическая доверительная область вычислялась на 99% уровне.

Исследование критериев качества аппроксимаций и процедур оценки доверительных интервалов. Исследование статистических критериев и методов анализа ошибок позволяет ответить на два важных вопроса: какой критерий наилучший для оценки качества аппроксимаций и как он влияет на скорость сходимости метода? Результаты исследований выбранных критериев представлены в Таблице 1. В большинстве случаев критерий χ^2 проявил себя достаточно чувствительным критерием оценки качества аппроксимаций, вместе с тем, являясь целевой функцией, обеспечивал быструю сходимость. Критерий Холмогорова-Смирнова работает успешно для относительно большого числа каналов (> 1024) и превосходит критерий χ^2 , если гистограмма разбита на 8192 каналов.

Таблица 1. Средние значения N_T для различных критериев в зависимости от числа каналов, полученные в результате имитационного анализа интенсивности флуоресценции затухающей по закону “растянутой” экспоненты (см. подразд. 3.5.1.). $N_{IG} = 100$, $S_{IG}=[200\%;300\%]$, $N_T = 6 \cdot 10^6$, (KS) критерий Холмогорова-Смирнова, (R) критерий Романовского.

Критерий /Каналы	256	1024	4096	8192
χ^2	28	30	29	33
KS	212	135	51	29
R	436	401	389	375

Критерий Романовского в принципе работает приемлемо, но менее эффективно, чем критерии χ^2 или Холмогорова-Смирнова. Дополнительных преимуществ для оценки качества имитационного анализа данных рассмотренные критерии не дают. Другие критерии оценки качества и анализа ошибок также могут использоваться для анализа данных в терминах имитационных моделей, их свойства практически не отличаются от стандартного применения.

Исследования методов представленных в разд. 3.4. подтверждают их применимость для вычисления доверительных интервалов параметров имитационных моделей. Увеличение количества фотонов N_{SC} в имитируемой теоретической или экспериментальной кривой влияет на размер области доверительных интервалов, как следует из диаграмм изолиний поверхности χ^2 (Рис. 1)

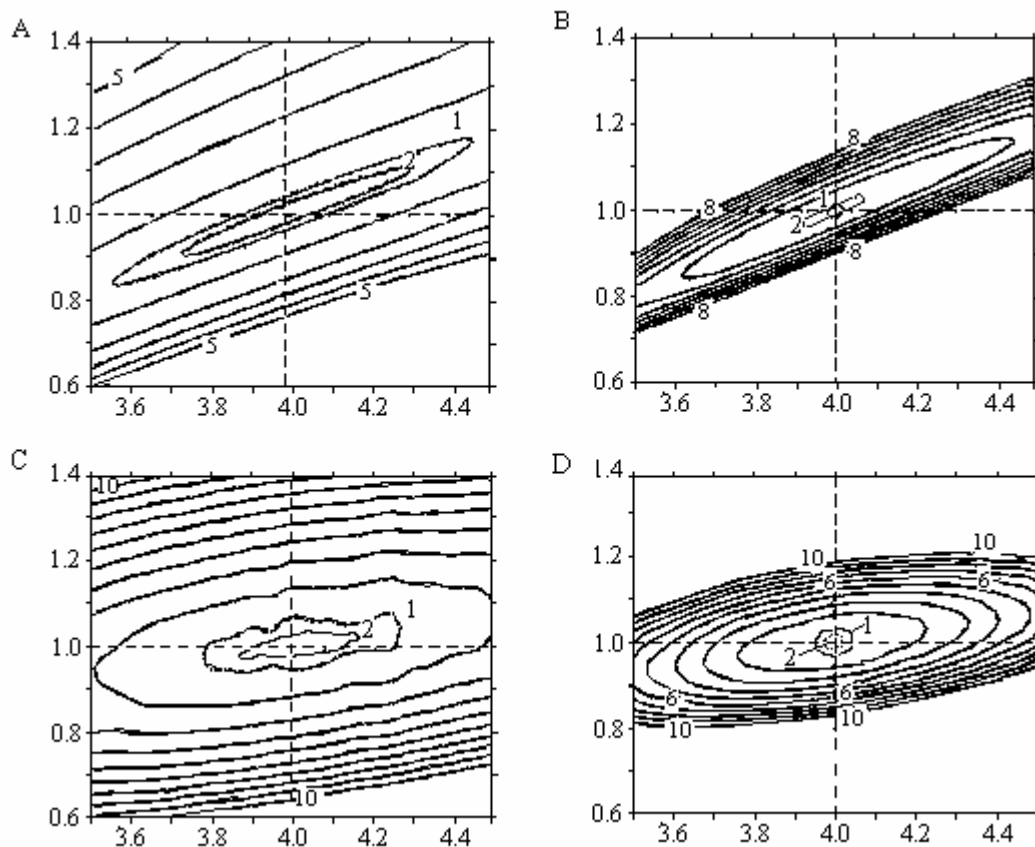


Рис. 1. Контурные карты изоповерхности функции критерия χ^2 , построенные на основе аналитической функции (выр. (19)), (A) и (B), и имитационной модели, (C) и (D), затухания флуоресценции по закону “растянутой” экспоненты. Цифрами 1 и 2 обозначены 99% и 75% доверительные области. Реализации статистического шума заданы общим числом сгенерированных фотонов 10^4 (A), 10^5 (B), $2 \cdot 10^5$ (C), $5 \cdot 10^5$ (D). Параметры $q=1$ и $\tau_d=4$ соответствуют положению минимумов критерия χ^2 .

С увеличением N_{SC} оценки доверительных интервалов асимптотически стремятся к действительным значениям доверительных интервалов параметров. Оба метода, покоординатного поиска и МК, продемонстрировали высокую точность оценки доверительных интервалов, однако требуют значительных вычислительных затрат. Наиболее приемлемый компромисс между точностью оценки и временными затратами на вычисления дает использование метода на основе матрицы VC . Метод асимптотических стандартных ошибок работает значительно быстрее, но менее точно. Например, для “приемлемых” аппроксимаций ($N_{SC} = 10^5-10^6$) дополнительные ошибки в оценке доверительных интервалов могут достигать 10-30%.

Исследование алгоритмов оптимизации. Результаты сравнительного анализа методов оптимизации на примере затухания интенсивности флуоресценции (по законам одно-, двух-, трехэкспоненциального распределений и “растянутой” экспоненты) с использованием аналитических и стохастических моделей представлены на Рис. 2.

дальнейшем может быть определена в качестве начальных приближений для более точных методов.

Метод Хука-Дживса достаточно медлителен в сравнении с большинством поисковых методов, что обусловлено постоянной величиной параметра снижения размера шага поиска h (использовалось значение 10), а так же не стабильно сходится к глобальному минимуму целевой неунимодальной функции. Было замечено, что шаг необходимо уменьшать постепенно, т.е. в 10, 8, 6, 4 и т.д. Данный метод не эффективен для анализа многомодальных поверхностей функций критерия χ^2 , образующихся в результате высоких статистических шумов (см. Рис. 3).

Метод Пауэлла, позволяет получать устойчивые оценки для аналитических функций. Несомненно, это наилучший метод из группы поисковых методов для аппроксимации экспериментальных кривых аналитическими моделями (Рис. 2). Метод так же приемлемо работает и с имитационными функциями, не обращает внимания на оврагоподобность и высокий статистический шум. Основной недостаток метода – невозможность применения к многомодальным целевым функциям.

Оценки, получаемые методом Розенброка, статистически устойчивы. Метод сходился практически со всех сгенерированных приближений параметров. Недостатки – невозможность анализировать неунимодальные целевые функции χ^2 , и все-таки относительно медленная сходимость (см. Рис. 2). Для увеличения скорости сходимости в работе рассмотрена так называемая модификация Дависа, Свена и Кэмпса [14], которая заключается в проведении одномерного поиска по параметру λ . Тестирование алгоритма модификации показало что, в целом, такой прием оправдан. Количество вычислений функции N_F уменьшается на ≈ 80 процентов. Таким образом, метод Розенброка и его модификация могут успешно использоваться для анализа кривых затухания оптического излучения.

Симплекс метод обеспечивает быструю сходимость лишь для простейших целевых функций, где топологические поверхности имеют фундаментальный характер, исключены большие градиенты перепадов высот уровней. Однако метод может успешно работать и в случае неунимодальных целевых функций. Тем не менее, симплекс метод самый медленный из рассмотренных в данной главе методов и поэтому не может быть рекомендован для анализа экспериментальных данных.

Одним из наиболее гибких и универсальных методов поиска для имитационного анализа данных является метод Нелдера-Мида. Метод обеспечивает высокую точность определения экстремума оврагоподобных унимодальных функций. Однако, при анализе

неуниmodalных функций χ^2 , метод склонен сильно замедляться или даже останавливаться в области локальных минимумов, что в целом негативно влияет на процедуру поиска.

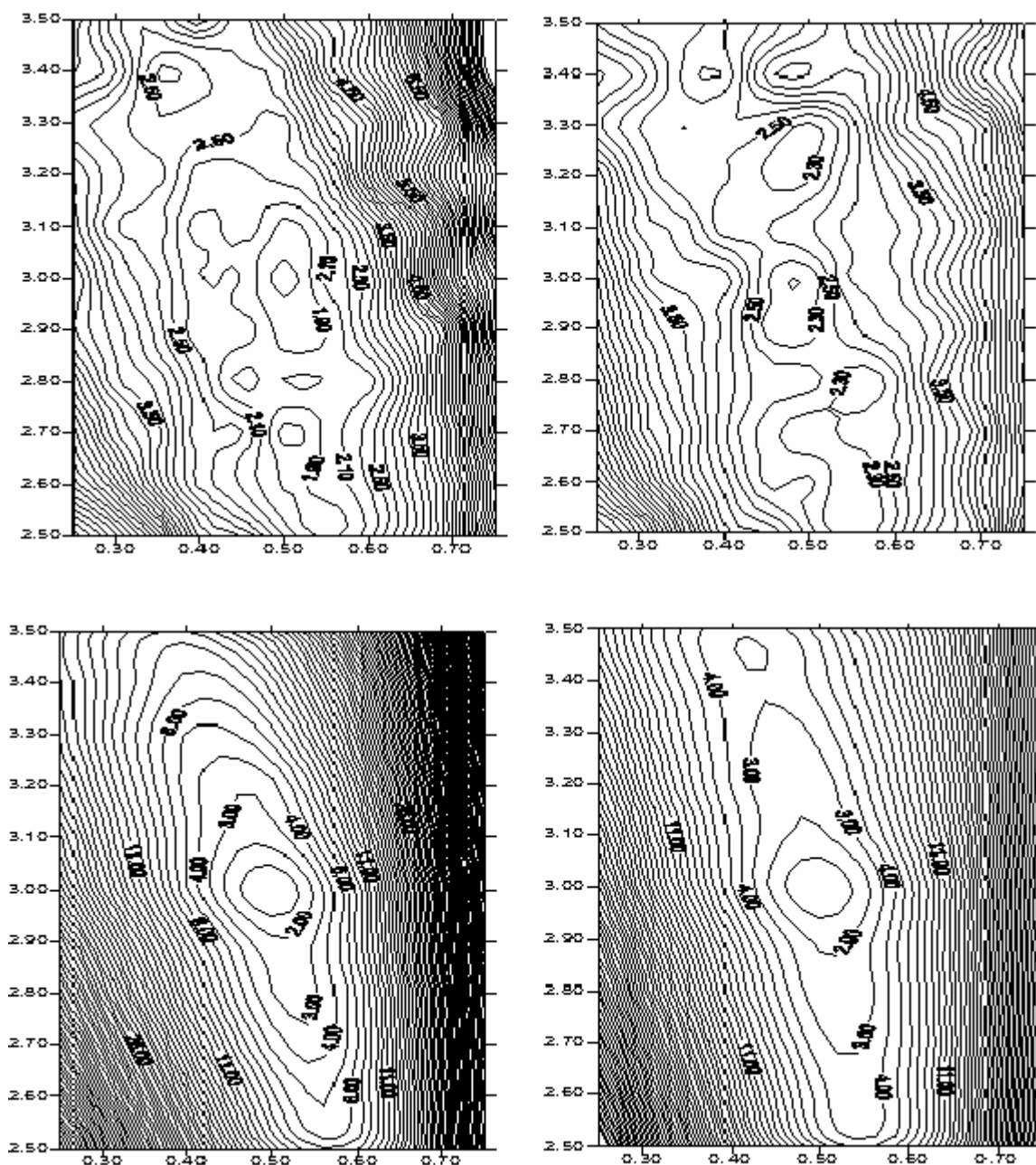


Рис. 3. Контурные карты изоповерхности функции критерия χ^2 , построенные в результате имитационного моделирования двухэкспоненциального затухания интенсивности. Реализации статистического шума заданы общим числом сгенерированных фотонов N_{Sc} 10^3 (A), 10^4 (B), 10^5 (C), 10^6 (D). Параметры $p_1 = 0.75$, $\tau_1 = 0.5$ и $p_2 = 0.25$, $\tau_2 = 3$ соответствуют положению минимумов критерия χ^2 .

Эффективность поиска минимума существенно зависит от выбора начального симплекса. Следовательно, метод Нелдера-Мида целесообразно использовать на завершающей стадии восстановления, когда начальные приближения параметров известны достаточно точно.

Метод *simulated annealing* основан на процедуре вероятностного поиска и не имеет каких-либо ускоряющих механизмов. Отсутствие ускоряющих механизмов, безусловно,

недостаток метода. С другой стороны, процедура вероятностного поиска обеспечивает систематический выход практически из любого локального минимума. Многочисленный анализ данных методом *simulated annealing* показал, что, вследствие огромных временных затрат, в чистом виде исследования проводимые данным методом не эффективны.

Приемлемые результаты восстановления параметров кривых затухания получены для гибридного модифицированного метода Нелдера-Мида (с учетом *simulated annealing*). Число N_F сопоставимо с аналогичной характеристикой метода Нелдера-Мида. Однако в результате анализа многомодальных целевых функций, количество вычислений целевой функции N_T меньше чем в методе Нелдера-Мида.

В методе Бокса относительно большое число вычислений целевой функции N_F компенсировано устойчивой сходимостью в область глобального минимума. Случайный характер формирования начального комплекса предполагает покрытие достаточно большой области изменения параметров, поэтому наблюдается тенденция сходимости к глобальному минимуму. Метод удобен для исследования экспериментальных данных, где возможно значительное увеличение шума. Эксперименты показали, что $\approx 20-30\%$ от общего времени поиска t^+ метод Бокса использует для локализации области глобального минимума, оставшиеся 70-80% метод уточняет восстанавливаемые параметры, стягиваясь в точку минимума. Таким образом, метод Бокса наиболее перспективно использовать для выделения локализованной области глобального минимума, которая далее используется как начальное приближение для “быстрого” метода Нелдера-Мида. Другим усовершенствованием метода может быть модификация, заключающаяся в квадратичной интерполяции вдоль прямой соединяющей отраженную и центральную точки комплекса. Использование квадратичной интерполяции приводит к уменьшению вычислений целевой функции (на $\approx 30-40\%$). Но, в случае, невыпуклых целевых функций χ^2 , метод работает не корректно, движение комплекса преждевременно обрывается, что приводит к непредсказуемым последствиям поиска. Безусловно, данная модификация метода Бокса представляет большой интерес и может достаточно успешно использоваться в широком круге задач имитационного анализа данных.

Применение градиентных методов оптимизации обычно обеспечивает более высокую скорость сходимости к оптимуму по сравнению с поисковыми не градиентными методами. Однако методы наподобие наискорейшего спуска и Гаусса-Ньютона имеют медленную сходимость в случае оврагоподобных изолиний поверхности критерия χ^2 . Другим недостатком градиентных методов является невысокая устойчивость сходимости методов из относительно удаленных областей генерации начальных приближений например, [400%;500%], [500%;600%], и др). Среди градиентных методов алгоритмы Левенберга-

Марквардта и модифицированный Гаусса-Ньютона используют наименьшее количество вычислений целевой функции N_T и время вычислений t^+ .

Рассмотрим более подробно два метода оптимизации: первый, представляющий группу поисковых методов – метод Нелдера-Мида (NMM), второй, представляющий градиентные методы – метод Левенберга-Марквардта (LMM). Оба метода являются наиболее яркими представителями своих групп, поэтому выбраны для подробного сравнительного исследования с целью практического использования. Оценки параметров St' , N_F' и t^+ в зависимости от размеров областей S_{IG} представлены на Рис. 4.

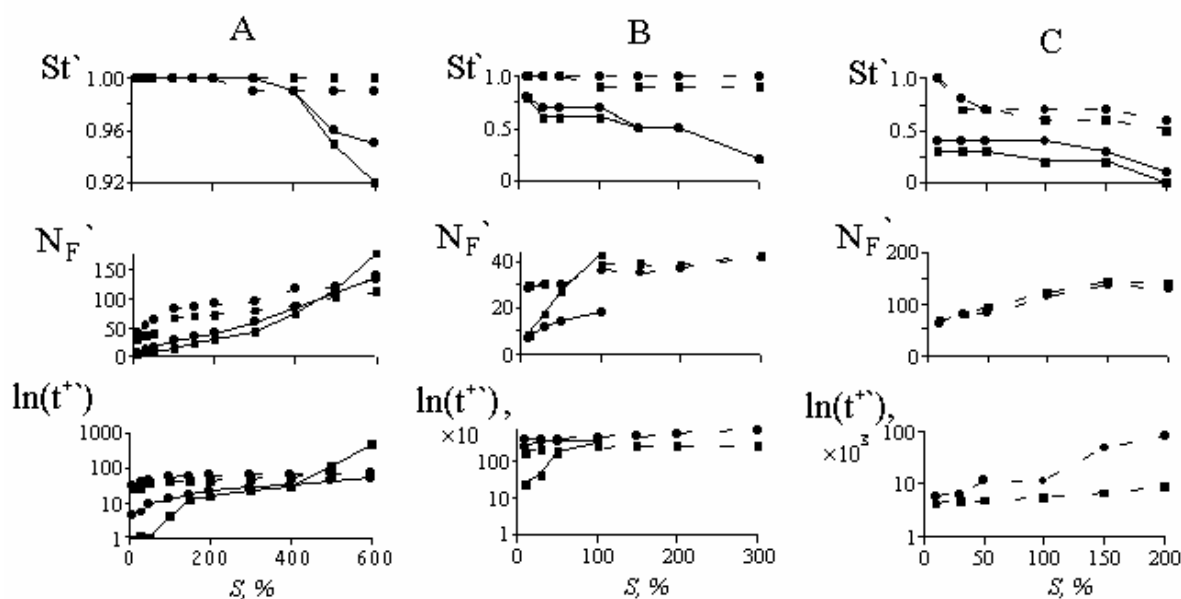


Рис. 4. Зависимости параметра стабильности сходимости St' , числа вычислений теоретической функции N_F' и среднего времени сходимости t^+ от размера S_{IG} области генерации начальных приближений параметров, полученные для LMM (сплошные линии) и NMM (штрихованные линии). (A): аналитическая модель "растянутой" экспоненты (■: $N_{SC} = 10^4$, ●: $N_{SC} = 10^5$); (B): имитационная модель "растянутой" экспоненты (■: $N_{SC} = 10^5$, ●: $N_{SC} = 5 \cdot 10^5$); (C): имитационная модель двухэкспоненциального затухания (■: $N_{SC} = 2 \cdot 10^5$, ●: $N_{SC} = 6 \cdot 10^5$). По причинам низкой статистической значимости значения параметров N_F' и t^+ не отображены на графиках если $St' < 0.5$.

Результаты аппроксимаций кривых затуханий с использованием аналитических зависимостей и моделей МК демонстрируют лучшую эффективность поиска для метода LMM. Однако когда начальные приближения выбраны относительно далеко от положения минимума (случай генерации начальных приближений из $[400\%;500\%]$, $[500\%;600\%]$, областей S_{IG} и выше) сходимость LMM не стабильна. С увеличением числа сгенерированных фотонов N_{SC} , затраты на вычисление теоретической аналитической функции возрастают и время сходимости методов увеличивается. Очевидно, сужение (овраги изолиний) вытягиваются вдоль оси, расположенной под некоторым углом к осям координат

параметров) изолиний поверхности функции критерия χ^2 (Рис. 1А и 1В) для большого числа фотонов приводит к дополнительным итерациям в процессе поиска глобального минимума. В случае имитационного анализа, увеличение числа сгенерированных фотонов N_{SC} в гистограммах $F^E(t)$ и $F^T(\mathbf{a},t)$ улучшает характеристики сходимости и надежность методов. Из Рис. 1.С и 1D отчетливо видно, что наклон изолиний поверхности χ^2 для $5 \cdot 10^5$ фотонов намного круче чем для $2 \cdot 10^5$. Сравнение изолиний поверхностей χ^2 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 $F^T(\mathbf{a},t)$, также существенно улучшает характеристики сходимости и надежность методов.

3.6. Выводы

- Критерий χ^2 является наилучшей функциональной зависимостью для оценки качества анализа экспериментальных данных с использованием имитационных моделей. Другие статистические критерии могут использоваться как вспомогательные для критерия χ^2 .
- Точность оценки параметров имитационных моделей может быть проверена с использованием метода асимптотических стандартных ошибок.
- Сравнительный анализ методов оптимизации на аналитических и имитационных моделях формирования оптического излучения позволяет выделить следующие алгоритмы: метод Нелдера-Мида и его модификацию, метод Пауэлла, метод Бокса, метод Левенберга-Марквардта и модифицированный метод Гаусса-Ньютона. По результатам сравнительного анализа даны рекомендации по использованию методов оптимизации для восстановления параметров процессов оптического излучения при обработке экспериментальных данных с использованием имитационных моделей.

Список цитируемой литературы

- [1] J.R. Lakowicz (1999) *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [2] J.N. Demas (1984) *Excited State Lifetime Measurement* Academic Press, New York.
- [3] D.V. O'Connor, D. Phillips (1984) *Time-Correlated Single Photon Counting* Academic Press, London.
- [4] D.V. O'Connor, W.R. Ware, J.C. Andre, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1333.
- [5] V.V. Apanasovich, E.G. Novikov, *J. Appl. Spec.*, 56 (1992) 538.
- [6] V.V. Apanasovich, E.G. Novikov, *Rev. Sci. Instrum.*, 67(1) (1996) 48.

- [7] R. Rubinstein, A. Shapiro (1998) *Modern Simulation and Modelling* John Willey & Sons Inc., New York.
- [8] K. Binder, D.V. Heerman (1992) *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* Springer-Verlag, Berlin.
- [9] V.V. Apanasovich, E.G. Novikov, N.N. Yatskov, *Proc. SPIE*, 2980 (1997) 495.
- [10] G.L. Nemhauser, A.H.G. Rinnooy Kan, M.J. Todd (1989) *Optimization* North-Holland, Amsterdam.
- [11] D.P. Bertsekas (1996) *Constrained Optimization and Lagrange Multiplier Methods* Athena Scientific, Belmont.
- [12] J.E. Dennis, R.B. Schnabel (1996) *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations* SIAM, Philadelphia.
- [13] H.P. Schwefel (1996) *Evaluation and Optimum Seeking* John Willey & Sons Inc., New York.
- [14] D.M. Himmelblau (1970) *Process Analysis by Statistical Methods* John Willey & Sons Inc., New York.
- [15] Y. Ermoliev, R.J.B. Wets (1992) *Numerical Techniques for Stochastic Optimization* Springer-Verlag, Berlin.
- [16] P.R. Bevington (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* McGraw-Hill, New York.
- [17] W. Spendley, G.R. Hext, F.R. Himsforth, *Technometrics*, 4(4)(1962) 441.
- [18] J.A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.*, 8 (1965) 308.
- [19] S.L. Shew and C.L. Olsen, *Analytical Chemistry*, 64 (1992) 1546.
- [20] I.O. Bohachevsky, M.E. Johnson, M.L. Stein, *Technometrics*, 28 (1982) 209.
- [21] R. Fletcher (1987) *Practical Methods of Optimization* John Willey & Sons Inc., New York.
- [22] M.J. Johanson, S.G. Frasier, *Methods Enzymol.*, 117 (1985) 301.
- [23] D. M. Bates, D. G. Watts (1988) *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications* John Wiley & Sons Inc., New York.
- [24] P.E. Gill, W. Murray, M.A. Saunders, M.H. Wright (1989) *Practical Optimization* Academic Press, New York.
- [25] D. M. Gay, *ACM Trans. Math. Software*, 9 (1983) 503.
- [26] D.E. Knuth (1997-2001) *The Art of Computer Programming* Reading Addison-Wesley, Massachusetts.
- [27] V.E. Gmurman (1977) *Theory of Probability and Mathematical Statistics* Infra-M, Moscow (In Russian).
- [28] V.A. Kolimaev, Ed. (1997) *Theory of Probability and Mathematical Statistics* High School, Moscow (In Russian).
- [29] J.R. Lakowicz (1991) *Topics in Fluorescence Spectroscopy* V.1 Plenum Press, New York.
- [30] M. Straume, M.J. Johanson, S.G. Frasier, *Methods Enzymol.*, 210 (1992) 117.
- [31] M.J. Johanson, L.M. Faunt, *Methods Enzymol.*, 210 (1992) 1.
- [32] M.J. Johanson, *Methods Enzymol.*, 240 (1994) 1.
- [33] G.A. Korn, T.M. Korn (1961) *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers* McGraw-Hill Book Company, New York.
- [34] K.P. Giggino, T.A. Smith, *Prog. Reaction Kinetics.*, 18 (1993) 375.
- [35] L. Andrews, A. Demidov (1999) *Resonance Energy Transfer* John Willey & Sons Ltd Inc., New York.
- [36] M.N. Berberan-Santos, P. Choppinet, A. Fedorov, L. Jullien, B. Valeur, *J.Am.Chem.Soc.*, 121 (1999) 2526.
- [37] Bratley P., Fox B.L., Schrage L.E. (1983) *A guide to simulation*: Springer, New York
- [38] F.N. Chowdhury, Z.S. Kolber, M.D. Barkley, *Rev.Sci.Instrum.*, 62(1) (1991) 47

Глава 4

Глобальный анализ процессов релаксации и переноса энергии

Глава содержит описание имитационной модели процессов релаксации и переноса энергии, влияющих на кинетику затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции. Представлены функциональные выражения критерия χ^2 и его весовых факторов для различных типов имитационного анализа экспериментальных данных с временным разрешением. Обсуждаются принципы построения имитационных моделей для анализа кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции.

4.1. Имитационная модель процессов релаксации и переноса энергии

Перенос энергии электронного возбуждения в частично упорядоченных молекулярных системах: аппроксимация кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции с использованием имитационных моделей

Николай Н. Яцков^{a,b}, Гарри Донкер^a, Евгений Г. Новиков^b, Роб Б.М. Кухорст^a, Ари Ван Хук^a, Владимир В. Апанасович^b, Тьерд Й. Схафсма^{*a}

^a Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

^b Кафедра системного анализа, Белорусский Государственный Университет, 4, Пр-т Ф. Скарины, Минск, 220050, Республика Беларусь

(Journal of Physical Chemistry A, vol. 105(41), 2001, p.9498-9508)

Реферат

Разработан новый метод анализа кривых затухания флуоресценции молекулярных систем с учетом процессов переноса энергии электронного возбуждения. Данная работа сфокусирована на исследовании экспериментальных кривых флуоресценции и анизотропии флуоресценции двух сложных молекулярных систем. Имитационные модели используются для аппроксимации экспериментальных данных в качестве физических моделей систем. В результате анализа получены важнейшие характеристики процессов переноса энергии исследуемых систем. Обсуждаются возможности использования имитационных моделей для задач глобального анализа.

Выполнен анализ процессов переноса энергии в двух модельных системах молекул порфирина, а именно, в системах на основе окрашенных пленок Zn-тетраоктилфенилпорфирина (ZnTOPP) и в тетрамере Zn-моноперицилтрифенилпорфирина (ZnM(4-Py)TrPP). Определены константы скоростей переноса энергии в пленках ZnTOPP, $\sim 1 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $\sim 80 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$, соответствующие переносу энергии вдоль и между стеками молекул. В тетрамере константы скоростей переноса энергии $38 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ и $5 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ соответствуют передаче энергии ближайшей соседней и дальней молекулам по механизму Фёрстера.

* Авторы для переписки: Tel: +31-317482044; Fax: + 31-317482725; e-mail: Tjeerd.Schaafsma@mac.mf.wau.nl
Tel./Fax: + 375-172 789345; e-mail: yatskou@rfe.bsu.unibel.by

Ключевые слова: перенос энергии, компьютерное моделирование, методы Монте-Карло, параметрическая аппроксимация, глобальный анализ, пленки Zn-порфирина, тетрамеры Zn-порфирина.

1. Введение

Переноса энергии в сложных молекулярных системах является чрезвычайно важным процессом фотосинтеза и используется в оптоэлектронных приборах, молекулярных фотоприборах, солнечных батареях [1,2,3,4,5]. Уникальным свойством переноса энергии в фотосинтетических комплексах является необычайно высокая эффективность передачи энергии на сравнительно большие расстояния. Механизм такой эффективной передачи энергии недостаточно изучен.

Для исследования процессов переноса в природных пигментных комплексах и в синтетических системах хромофор широко применяются эксперименты направленные на измерение кинетических кривых флуоресценции и анизотропии флуоресценции [6,7,8,9]. Известные в настоящее время аналитические модели, описывающие феномен переноса энергии и направленные на аппроксимацию кинетических кривых флуоресценции и анизотропии флуоресценции не пригодны для исследования сложных анизотропных молекулярных систем. Примеры таких систем: линейные молекулярные агрегаты в растворах, жидкие кристаллы, твердотельные пленки, содержащие упорядоченные молекулярные домены [10,11,12,13,14]. Для подобных фрагментально упорядоченных систем наиболее перспективным способом нахождения оценок параметров кинетических кривых затуханий является метод имитационного моделирования на основе моделей Монте-Карло (МК) [7,15,16]. Несмотря на широкое использование метода МК для проверки приближенных решений аналитических теорий [17,18,19,20], возможности метода намного шире, что и демонстрируется в данной работе.

Моделирование процессов переноса энергии в молекулярных системах с использованием алгоритмов МК имеет преимущество перед другими методами, т.к. дает возможность понять сущность физических параметров системы, влияющих на выходные экспериментальные характеристики (например, временную зависимость спектра анизотропии флуоресценции). До настоящего времени алгоритмы МК применялись для описания некоторых механизмов переноса энергии в частично анизотропных молекулярных системах [10,12,19]. Данные алгоритмы требуют *априори* выбранный механизм переноса энергии. Например, механизм Фёрстера, высших мультипольных или обменных взаимодействий [6,21,22]. Однако часто в системах имеющих средние донорно-акцепторные расстояния сравнимые с размерами молекул выбор *априори* определенного описания

механизма не очевиден, что приводит к неправильной интерпретации полученных констант скоростей переноса энергии. Другая часто возникающая проблема связана с системами, аналитическое описание которых ведет к невразумительным или неопределенным результатам, не позволяющим определить доминирующий механизм переноса энергии [14].

Мы предлагаем наиболее универсальный метод исследования процессов переноса энергии в упорядоченных или частично упорядоченных молекулярных системах. Наш метод не требует *априори* известного механизма переноса энергии и основан на использовании имитационных моделей МК в качестве аппроксимирующей функции [23,24]. Данный подход состоит из трех этапов: 1) создание физической модели исследуемой молекулярной системы; 2) разработка и программная реализация имитационной модели на основе физической модели, параметры которой в точности описывают кинетические характеристики молекулярной системы; 3) нахождение оптимального набора параметров имитационной модели, дающего наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных.

В статье приводится исследование кинетических констант переноса энергии в неізотропных молекулярных системах порфиринов с использованием имитационного моделирования. Порфирины относятся к широко известному классу соединений образующих упорядоченные структуры [25,26,27,28,29], и, следовательно, способны демонстрировать направленный перенос энергии. Рассмотрим две системы порфиринов для которых трудно получить аналитическое описание процессов переноса энергии исходя из общих принципов.

Первая модельная молекулярная система (далее упоминается как **система 1**) представляет собой образцы тонких пленок (толщина ≤ 100 нм) молекул ZnTOPP (Рис. 1А), и молекул тушителей флуоресценции Cu-тетраоктилфенилпорфирина (CuTOPP). Пленки получены методом центрифугирования с нанесением на кварцевые стекла молекулярных растворов. Исследования данных систем методами оптической спектроскопии показали [30], что пленки имеют слоистую структуру, состоящую из линейных стоп (стеков) молекул порфирина в виде “колоды карт”. Стеки ориентированы таким образом, что их поперечные оси расположены перпендикулярно, а продольные/направляющие оси параллельно основанию подложки (возможно, в виде упорядоченных областей). Кривые затухания флуоресценции являются многоэкспоненциальными, что подтверждает наличие процессов переноса энергии в системе.

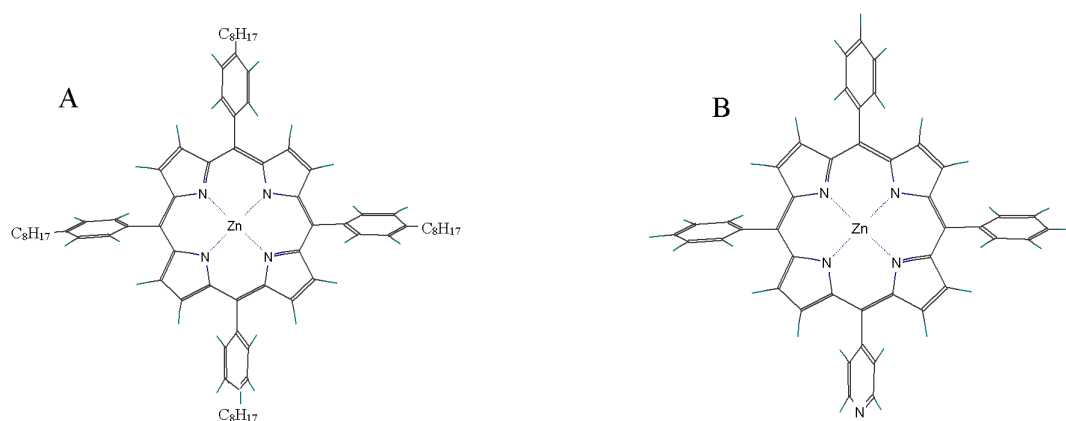


Рис. 1. Структура молекул ZnTOPP (A) и Zn(4-Py)TrPP (B).

Анализ интенсивности флуоресценции с использованием аналитических моделей процессов переноса энергии (синглетного типа) подтвердил наличие квази-одномерного канала передачи энергии [31,32]. Данная аналитическая модель позволяет получить грубую оценку константы переноса энергии внутри стека, но не между стеками. Также, применение аналитической модели показало наличие в системе довольно значительного количества случайно оказавшихся молекул энергетических ловушек. Была представлена грубая оценка концентрации ловушек. В данной работе проведено исследование на основе моделей МК, позволившее аккуратно и точно определить параметры процессов переноса энергии, а также концентрацию энергетических ловушек.

Вторая модельная система (далее упоминается как **система 2**) – тетрамер молекул Zn(4-Py)TrPP (Рис. 1B) в растворе толуола [33]. В противоположность экспериментальным данным пленок ZnTOPP, кинетика флуоресценции тетрамера $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ одноэкспоненциальное затухание и отражает кинетические свойства основного возбужденного состояния S_1 молекул Zn(4-Py)TrPP [33]. Т.к. тетрамер образован однотипными молекулами порфирина, какое-либо наличие процессов переноса энергии между молекулами тетрамера проявляется только по кинетике анизотропии флуоресценции. Несмотря на то, что анизотропия флуоресценции в принципе может быть исследована по одному из существующих алгоритмов [19,34,35], расстояния между молекулами тетрамера сравнимы с диаметром молекулы порфирина, что затрудняет точное априорное предположение о механизме переноса энергии. Возможно, гипотеза о существовании обменного переноса энергии может быть отклонена из-за взаимно перпендикулярной ориентации порфиринов в тетрамере. Однако молекулы тетрамера не являются идеально плоскими имеющими D_{4h} -симметрию, а могут иметь “седлообразную” поверхность в результате лигандирования. В данной работе демонстрируется как могут быть оценены параметры процессов переноса энергии в тетрамере с помощью аппроксимаций на основе моделей МК.

2. Имитационный анализ данных

2.1. Параметрическая аппроксимация с использованием имитационных моделей

Схематическая диаграмма параметрической аппроксимации с использованием моделей Монте-Карло представлена на Рис. 2.

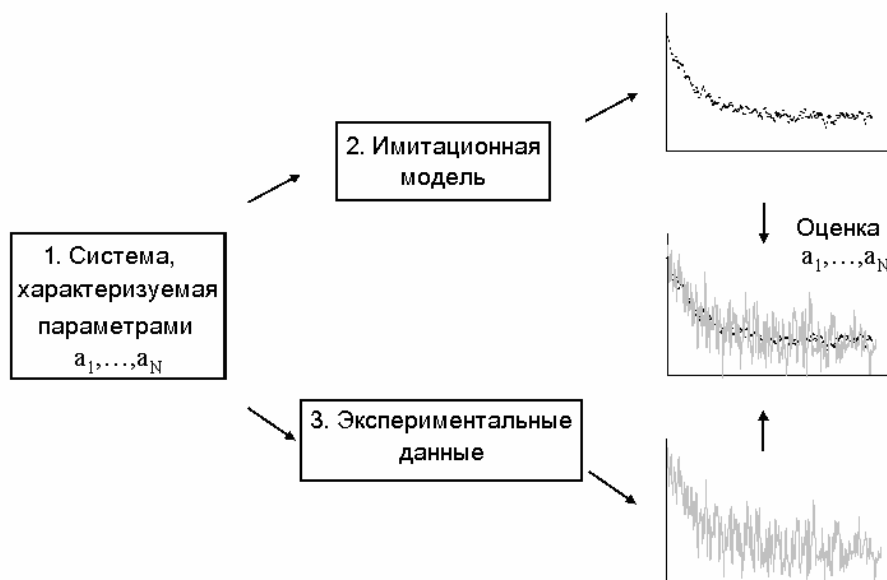


Рис. 2. Схема имитационного анализа данных.

В процессе анализа набор экспериментальных данных (**блок 3**) аппроксимируется имитационными данными (**блок 2**), полученными в результате моделирования [7,15,16]. Предполагая, что теоретическая модель с наименьшим числом N параметров $\mathbf{a} = \{a_1, \dots, a_N\}$ однозначно описывает систему (**блок 1**), можно утверждать, что наилучшая аппроксимация экспериментальных данных дается значениями \mathbf{a} . Наилучшая аппроксимация определяется критерием (или набором критериев), определяющим степень отклонения смоделированной теоретической функции от экспериментальных данных. Как правило, такой критерий представляется аналитически в виде функции экспериментальных и смоделированных данных, функциональный вид которого определяется областью применения, непосредственным методом моделирования и условиями проведения эксперимента. В наших численных экспериментах используется следующий критерий:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \frac{[F^E(t_i) - F^T(t_i, \mathbf{a})]^2}{w(t_i)} \quad (1)$$

где n обозначает число каналов многоканального анализатора ($N \ll n$), $w(t_i)$ – весовой фактор, $F^E(t_i)$ – экспериментальная кривая затухания флуоресценции, представленная

числом зарегистрированных отсчетов в каналах, $F^T(t_i, \mathbf{a})$ – теоретическая гистограмма, представленная числом смоделированных отсчетов в каналах. В соответствии с выбранным критерием наилучшим приближением, соответствующим набору параметров \mathbf{a} , является то, которое обеспечивает минимум критерия $\chi^2(\mathbf{a})$. Несмотря на то, что критерий $\chi^2(\mathbf{a})$, представленный формулой (1) похож на широко известный в статистике критерий [36,37], выражение (1) отличается тем, что обе кривые $F^T(t_i, \mathbf{a})$ и $F^E(t_i)$ содержат статистический шум.

К счастью, статистические характеристики шума в экспериментальных данных и в имитационных моделях часто известны. В случае проведения измерений флуоресценции методом однофотонного счета или с помощью электронно-оптической камеры число отсчетов в каналах многоканального анализатора хорошо аппроксимируется пуассоновской статистикой [38,39]. Если объем экспериментальных данных достаточно велик (более 30 отсчетов в канале), то пуассоновская статистика переходит в гауссовскую [38,39]. Реализовать такую же статистику для шума в теоретической функции $F^T(t_i, \mathbf{a})$ имитационной модели не представляет труда, так как имитационная модель может быть запрограммирована с predetermined статистической точностью.

Для приведенных выше условий выражение для критерия χ^2 заданное формулой (1) может быть непосредственно использовано в процедуре оценки параметров экспериментальных данных. Числитель $[F^E(t_i) - F^T(t_i, \mathbf{a})]$ в формуле (1) представляет собой разность двух гауссовских случайных величин. Следовательно, сама эта разность является случайной величиной, подчиняющейся гауссовскому распределению с нулевым средним и дисперсией следующего вида:

$$w(t_i) = \text{var}[F^E(t_i) - F^T(t_i, \mathbf{a})] = \text{var}[F^E(t_i)] + \text{var}[F^T(t_i, \mathbf{a})], \quad (2)$$

где предполагается, что $F^E(t_i)$ и $F^T(t_i, \mathbf{a})$ – статистически независимы и что $F^T(t_i, \mathbf{a})$ является наилучшей аппроксимацией экспериментальных данных $F^E(t_i)$. Используя (2) в качестве весового фактора $w(t_i)$ в (1), получим сумму квадратов n независимых стандартных гауссовых переменных, статистика которых описывается функцией плотности распределения χ^2 . Таким образом, среднее значение случайной величины $\chi^2(\mathbf{a})$ должно быть равным числу степеней свободы $\nu = n - N - 1$, а дисперсия случайной величины $\chi^2(\mathbf{a})$ – ν . Далее будем использовать наормированную величину $\chi^2(\mathbf{a})/\nu$.

Если количество фотонов в канале велико, то в соответствии с законом больших чисел значение $\text{var}[F^T(t_i, \mathbf{a})]$ 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. На практике мы можем контролировать число смоделированных отсчетов, тем самым повышая точность теоретической функции, на сколько позволяют вычислительные возможности.

Стоит отметить о существовании работ использующих модели МК для исследования процессов переноса энергии – однако, данные модели требуют априори известного набора параметров, определяющих структуру и функциональность системы [7,9,10,12,19]. В нашем методе используются аналогичные имитационные модели и набор неизвестных входных параметров. Корректные оценки неизвестных параметров определяются в результате параметрической аппроксимации экспериментальных данных.

2.2. Глобальный анализ

Имитационное моделирование с использованием подгона параметров открывает новые области научных направлений для применения глобального анализа. Суть метода заключается в совместном анализе набора выходных экспериментальных характеристик несколькими теоретическими моделями. Параметры теоретических моделей могут быть связаны, т.е. иметь аналогичные значения во всем наборе теоретических кривых.

В общем случае, многомерная поверхность экспериментальных данных (например, интенсивность флуоресценции измеренная на разных длинах волн испускания или поглощения, температурах, углах поляризации и т.д.) аппроксимируется многомерной поверхностью теоретической модели, имеющей связанные параметры. Теоретические модели строятся на базе общих физических принципов. Данный тип анализа позволяет получить целостную картину происходящих в системе процессов.

Построение теоретических функций в многомерных пространствах на основе аналитических моделей достаточно утомительная задача. Проблемы, присущие данному подходу двояки: 1) получение аналитического описания, часто представляется в виде интегральных или дифференциальных уравнений, 2) технические проблемы, характерные для обработки многомерных массивов, которые требуют значительных вычислительных ресурсов современных компьютеров. В многомерном пространстве решение интегральных или дифференциальных уравнений значительно замедляет вычислительный процесс.

С другой стороны, модели МК оперируют элементарными процессами, которые доступны для понимания и программирования. Как правило, не требуется применение изощренных математических методов, т.к. имитационный алгоритм позволяет практически

непосредственно воспроизвести физические процессы в системе. Более того, генерация многомерных теоретических функций в случае переноса энергии действительно очевидна. Например, если имитируется эффект переноса энергии в эксперименте с временным разрешением, каждый фотон рассматривается как некий объект имеющий временные и пространственные координаты, вектор поляризации, энергию и т.д. В имитационной модели значения параметров могут быть определены с заданной точностью. Одновременно, требуемые статистические характеристики определяют многомерную теоретическую функцию.

Отметим, подход к анализу данных на основе моделей МК напоминает методы МК широко используемые в численном анализе [15,16,40,41]. Например, многомерное интегрирование с использованием методов МК позволяет значительно сократить время вычислений и объем оперативной памяти.

2.3. Моделирование флуоресценции и анизотропии с разрешением по времени

Опишем основные принципы имитационного моделирования кривых флуоресценции и анизотропии флуоресценции. Т.к. каждый фотон имитируется как некий объект, имеющий временную координату, вектор поляризации, моделирование кинетических кривых флуоресценции и анизотропии происходит одновременно.

Экспериментальная процедура включает определение компонент флуоресценции, поляризованных относительно поляризации возбуждающего света. На Рис. 3 схематично показаны основные принципы регистрации вертикальной (I_{\parallel}) и горизонтальной (I_{\perp}) составляющих интенсивности флуоресценции, соответствующие ориентации детектора расположенного под углами α 0° и 90° по отношению к поляризации возбуждающего света (ось Z). Молекула поглощает фотон с вероятностью пропорциональной квадрату косинуса угла между вектором поляризации фотона возбуждения и каким-либо моментом поглощения молекулы. Отметим, для изотропных систем молекулярная система координат (x', y', z') ориентирована случайно по отношению к лабораторной системе координат (x, y, z).

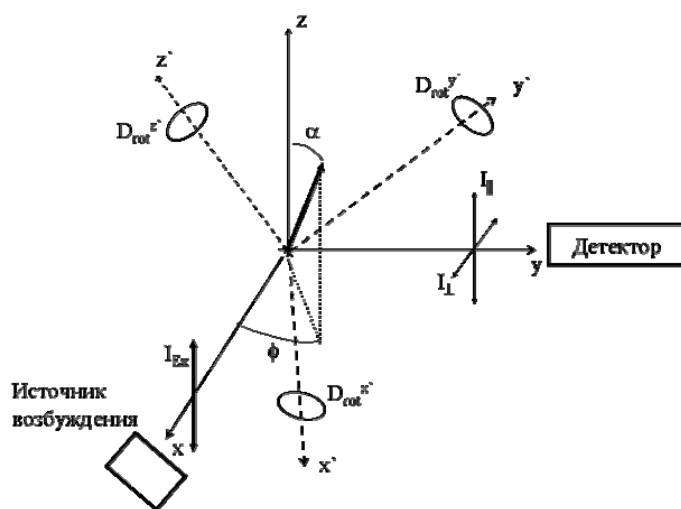


Рис. 3. Схематическая диаграмма эксперимента по регистрации вертикально и горизонтально поляризованных компонент флуоресценции; α – угол между вектором испускания молекулы и линией детектора в вертикальном направлении; ϕ – угол между линией проекции вектора момента испускания и осью X на плоскости XY.

Вышеизложенное не всегда верно для неизотропных систем, где молекулярная система координат может быть каким-либо образом ориентирована по отношению к лабораторной системе координат. В результате поглощения фотона молекула находится в возбужденном состоянии в течение времени Δt_τ , характеризующимся экспоненциальной функцией плотности распределения вероятностей со средним значением равным времени затухания флуоресценции τ . Далее, молекула может испустить фотон в произвольном направлении, однако, мы заинтересованы только в направлениях вдоль осей X и Z, т.к. регистрация интенсивностей I_{\parallel} и I_{\perp} производится вдоль указанных направлений. Детектируя компоненты испущенного фотона X (I_{\parallel}) и Z (I_{\perp}), итоговая флуоресценции и анизотропия могут быть представлены следующими выражениями

$$I(t) = I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t) \quad (3)$$

$$r(t) = \frac{[I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)]}{[I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)]} \quad (4)$$

Рис. 4 демонстрирует блок-схему алгоритма моделирования компонент флуоресценции $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$. Запуск имитационной процедуры происходит в **блоке 1**, где производится инициализация числа циклов моделирования N_R (или число фотонов в системе), генерация начальных ориентаций Ω_0^a и Ω_0^e дипольных моментов поглощения и испускания, характеризующихся азимутальными и полярными углами в лабораторной системе координат

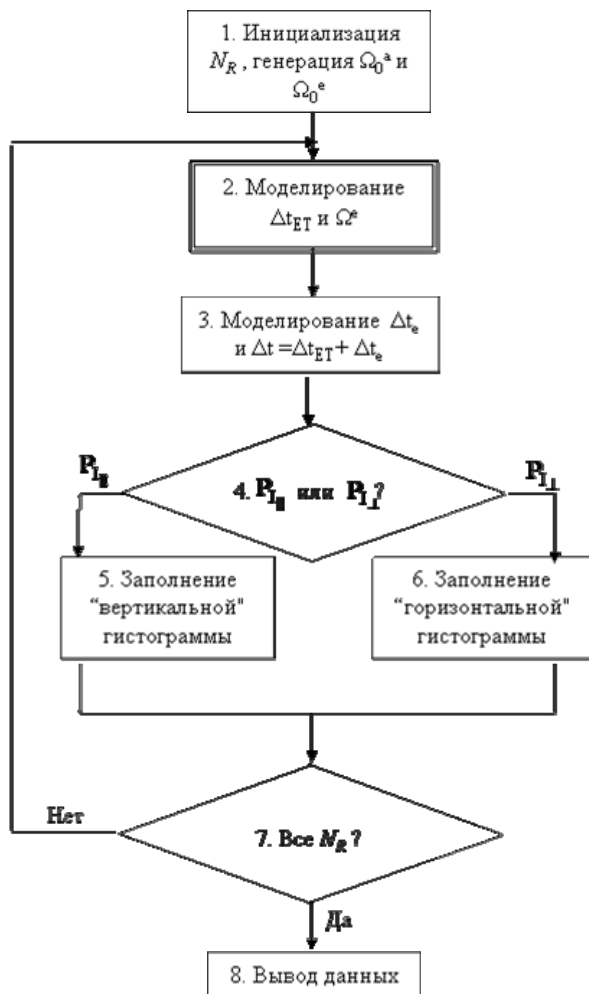


Рис. 4. Блок-схема алгоритма моделирования компонент флуоресценции $I_{||}(t)$ и $I_{\perp}(t)$.

Под одним циклом моделирования подразумевается полный путь фотона от момента возбуждения молекулярной системы до момента регистрации фотона на детекторе. Применяя порционную модель переноса энергии в блоке 2, мы моделируем временной интервал Δt_{ET} и направление дипольного момента испускания $\Omega^e(\alpha, \phi)$ в результате серии скачкообразных передач энергии и диффузионного вращения молекулярной системы. Непосредственно модели переноса энергии для систем 1 и 2 будут рассмотрены в подразделах 4.1.2 и 4.2.2. Временной сдвиг Δt_e , образующийся вследствие конечного размера импульса возбуждения и задержек на детекторе, моделируется в блоке 3 с использованием экспериментально-измеренной функции импульса $E(t)$, представляющей собой свертку функций импульса лампы и отклика детектора. Существует несколько реализаций алгоритма генерации временного сдвига [42,43,44].

Если известна экспериментальная функция $E(t)$, то временной сдвиг наиболее удобно моделировать по методу Неймана [45]. Чтобы применить данный алгоритм, мы сперва нормируем $E(t)$ следующим образом

$$\int_0^{+\infty} E'(t) dt = 1, \text{ где } E'(t) = E(t)/A, A - \text{коэффициент}$$

нормировки. В результате нормировки, экспериментальная функция $E'(t)$ есть функция плотности вероятности, которая непосредственно используется в имитационной процедуре метода Неймана. Чтобы избежать возможных проблем связанных с различным числом отсчетов в экспериментальной и теоретической кривых, мы и для них используем подобную нормировку. Таким образом, в результате моделирования, итоговое время $\Delta t = \Delta t_{ET} + \Delta t_e$

регистрируется в **блоках 5** или **6**, вероятность которого принадлежать "вертикальной" ($P_{I_{\parallel}}$) либо "горизонтальной" компоненте ($P_{I_{\perp}}$) гистограмм определяется следующими выражениями [8]

$$P_{I_{\parallel}} \sim \cos^2 \alpha \quad (5)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim \sin^2 \phi \sin^2 \alpha \quad (6)$$

Углы α и ϕ зависят от функции плотности вероятности $f(\alpha, \phi)$ распределения вектора испускания вдоль координатных осей x , y и z , геометрии молекулярной системы, определяющей диффузионные коэффициенты вращения D_{rot}^x , D_{rot}^y и D_{rot}^z , угла между дипольными моментами поглощения и испускания, а также от процессов переноса энергии в системе [46]. Циклы моделирования (**блоки 2-6**) повторяются N_R раз (**блок 7**). Полученные гистограммы используются для вычисления интенсивностей затухания флуоресценции и анизотропии по формулам (3) и (4).

Представленная имитационная модель, а также формулы (5) и (6) не учитывают расположение детектора в лабораторной системе координат. В общем случае, детектор может быть ориентирован под любым пространственным углом $\delta^{\text{Det}} = (\alpha^{\text{Det}}, \phi^{\text{Det}})$ по отношению к лабораторной системе координат. Тогда вероятность регистрации испущенного фотона в направлении δ^{Det} пропорциональна интенсивности испускания в данном направлении и равна $3/2 \sin^2 \gamma$ [17], где γ – угол между дипольным моментом испускания и вектором расположения детектора. Тогда, выражения (5) и (6) принимают вид

$$P_{I_{\parallel}} \sim 3/2 \sin^2 \gamma \cos^2 \alpha = 3/2 [1 - (\cos \alpha \cos \alpha^{\text{Det}} + \sin \alpha \cos \phi \sin \alpha^{\text{Det}} \cos \phi^{\text{Det}} + \sin \alpha \sin \phi \sin \alpha^{\text{Det}} \sin \phi^{\text{Det}})^2] \cos^2 \alpha \quad (7)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 3/2 \sin^2 \gamma \sin^2 \phi \sin^2 \alpha = 3/2 [1 - (\cos \alpha \cos \alpha^{\text{Det}} + \sin \alpha \cos \phi \sin \alpha^{\text{Det}} \cos \phi^{\text{Det}} + \sin \alpha \sin \phi \sin \alpha^{\text{Det}} \sin \phi^{\text{Det}})^2] \sin^2 \phi \sin^2 \alpha \quad (8)$$

Если детектор ориентирован в направлении оси y , как показано на Рис. 3, т.е. $\alpha^{\text{Det}} = 90^\circ$, $\phi^{\text{Det}} = 90^\circ$, то выражения (7) и (8) становятся

$$P_{I_{\parallel}} \sim 3/2 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) \cos^2 \alpha \quad (9)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 3/2 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) \sin^2 \phi \sin^2 \alpha \quad (10)$$

Следует отметить, что вышеизложенные алгоритмы также позволяют производить моделирование оптических спектров.

3. Экспериментальные методы

3.1. Химикаты

Zn-тетрафенилпорфирин (ZnTPP), ZnTOPP и ZnM(4-Py)TrPP получены в результате металлизации тетрафенилпорфирина (H_2TPP), тетраоктилфенилпорфирина (H_2TOPP) и моноперилилтрифенилпорфирина ($H_2M(4-Py)TrPP$) по свободному основанию, соответственно, сливанием DMF с $ZnCl_2$ (Merck, p.a.). CuTOPP синтезирован аналогичным способом с использованием $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck, p.a.) [47]. H_2TPP , H_2TOPP и $H_2M(4-Py)TrPP$ синтезированы в результате конденсации бензальдегида, 4-(n-октил) бензальдегида и смеси бензальдегида с 4-пиридинкарбальдегидом, соответственно, с пирролом (Janssen Chimica, 99%) и пропионовой кислотой (Merck, z.s.) [48,49]. Порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck, silica gel 60) с толуолом (ZnTOPP, CuTOPP) или хлороформом (ZnTPP, ZnM(4-Py)TrPP) в элюенте. Чистота очистки порфиринов составляла >99%, что подтверждается тонкослойной хроматографией и спектральными характеристиками.

Подготовка пленок порфиринов для системы 1. Пленки ZnTOPP и с добавлением дозированных концентрацией CuTOPP получены методом центрифугирования с нанесением на кварцевые стекла (Suprasil, толщина 15 мм × 1 мм) из растворов толуола $5 \cdot 10^{-5}$ М. Т.к. растворы содержали заданные концентрации ZnTOPP и CuTOPP, полагаем наличие пропорциональных концентраций молекул CuTOPP и в пленках ZnTOPP. Перед процедурой центрифугирования кварцевые стекла были последовательно обработаны растворами *aqua regia*, воды, метанола и толуола, затем высушены азотом. Для проверки произведенных образцов, их дубликаты ZnTOPP были приобретены в компании Porphyrin Products. Сравнение лабораторно-произведенных и приобретенных образцов показало идентичные результаты.

Подготовка растворов для системы 2. Образцы 10^{-5} М ZnM(4-Py)TrPP готовились растворением Zn-порфиринов в перегнанном над натрием толуоле.

3.2. Экспериментальная установка метода счета единичных фотонов

Установка используемая для МСЕФ подробно описана в литературе [30,50,51]. Лазер с синхронизированными модами Nd:YLF (Coherent model Antares 76-YLF), оборудованный удвоителем частоты LBO (Coherent model 7900 SHGTC) и устройством частоты ВВО (Coherent model 7950 THG) использовался для подкачки непрерывного сигнала лазера на красителях (Coherent radiation model CR 590). Краситель Coumarin 460 выбран для возбуждения на длине волны 465 нм. Аппаратура с электронно-оптическими модуляторами

использовалась для снижения скорости импульса до 594 кГц [52]. Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности выходного импульса составляла ~ 4 пс, максимум энергии импульса ~ 100 рJ. Образцы окрашенных пленок размещались в термостате, зафиксированном пружинным держателем под углом 15° по отношению к направлению возбуждения.

Испускание флуоресценции регистрировалось под углом в 90° по отношению к направлению возбуждающего света. Между образцом и фотоумножителем детектора были размещены: набор одиночных быстро пропускающих линз с плоскими поляризаторами между ними, монохроматор, второй набор одиночных быстро пропускающих линз, фокусирующий выходной свет монохроматора на катоде фотоумножителя. Все линзы изготовлены на основе неокрашенного плавленого кварца, F/3.0. Плоскость поляризатора реализована в виде электрически подвижной управляемой шарикоподшипниковой конструкции, способной производить контролируемые механические остановки с шагом вращения 0.2 с. Поляризатор – Polaroid type HNP'B. Испускание флуоресценции регистрировалось под углом 54.7° . Монохроматор на детекторе – CVI model Digikröm 112 double monochromator (F/3.9) имеющий две решетки в субтрактивной дисперсионной конфигурации. Вследствие низкой интенсивности использовался широкий канал разреза длин волн ($\Delta\lambda = 16$ нм). Электроника на детекторе представлена стандартными модулями однофотонного счета. Экспериментальные сигналы регистрировались на многоканальном анализаторе (MCA board from Nuclear Data model AccuspecB, in a PC), содержащем 8192 временных каналов регистрации (3.125 пс/канал).

Для предотвращения эффекта наложения импульсов методом снижения интенсивности возбуждающих импульсов была выбрана максимальная фотонная частота 30 кГц ($\approx 5\%$ of 594 кГц) [53]. Влияние других источников искажений было минимизировано для улучшения нормальной статистики фотонов [54]. Дополнительные меры были приняты по предотвращению искажений связанных фоновой люминесценцией. Все подложки были тщательно очищены и проверены на наличие фоновой люминесценции перед началом эксперимента. Для образцов имеющих низкий выход флуоресценции сначала снималась фоновая люминесценция чистых пленок, затем фоновое значение вычиталось из общей люминесценции образца. Для получения функции отклика аппаратуры (~ 50 пс ПШММИ), используемой в деконволюции, на длине волны возбуждения измерялся рассеиватель на основе грубой неокрашенной кварцевой подложки толщиной 1 мм.

3.3. Прибор на основе электронно-оптической камеры

Описание экспериментальной аппаратуры для электронно-оптической камеры приведено в литературе [55]. Образец $ZnM(4-Py)TPP$ в толуоле возбуждался 100 фс импульсами на длине волны возбуждения тетрамеров (565 нм, 10°C). Генерация импульсов частоты 125 кГц проводилась с помощью titanium: sapphire based oscillator (Coherent MIRA), регенеративного усилителя (Coherent REGA) и двойного оптического параметрического (Coherent OPA-9400). Энергия импульса – 25 нДж. Поляризация света возбуждения чередовалась между вертикальной и горизонтальной. Вертикальная и горизонтальная составляющие флуоресценции регистрировалась с использованием электронно-оптической камеры Hamamatsu C5680 со спектрографом Chromex 250IS. Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности импульса функции отклика аппаратуры составляла 3.5 пс, а спектральное разрешение – 8 нм. Одно изображение электронно-оптической камеры обеспечивало развертку в 315 нм в спектральной области (1018 пикселей) и 200 пс (1000 пикселей) во временной области.

4. Анализ систем порфиринов с использованием имитационных моделей

4.1. Система 1

4.1.1. Структура пленок

Порфирины в **системе 1** способны самоорганизовываться в упорядоченные домены на кварцевых подложках (Рис. 5). Внутри каждого домена молекулы $ZnTOPP$ упорядочены в наборы стеков, направляющие оси которых расположены вдоль оси домена [30]. В системе находится два типа молекул участвующих в переносе энергии: (1) $ZnTOPP$ – энергетический донор передающий энергию на (2) энергетический акцептор $CuTOPP$. Перенос энергии в системе исследуется по флуоресценции донора, в то время как молекулы $CuTOPP$ являются энергетическими ловушками, тушителями флуоресценции $ZnTOPP$. Наличие неустраняемых молекул примесей приводит к дополнительному тушению флуоресценции $ZnTOPP$. Молярное отношение N_{CuTOPP} молекул $CuTOPP$ варьировалось – 0, 1×10^{-2} , 2×10^{-2} , 3×10^{-2} . Содержание неустраняемых молекул примесей N_{imp} считалось постоянной величиной в рамках установленных экспериментальных условий. Предположим что эффекты синглет-синглетной аннигиляцией и перенос энергии между доменами пренебрежем малы.

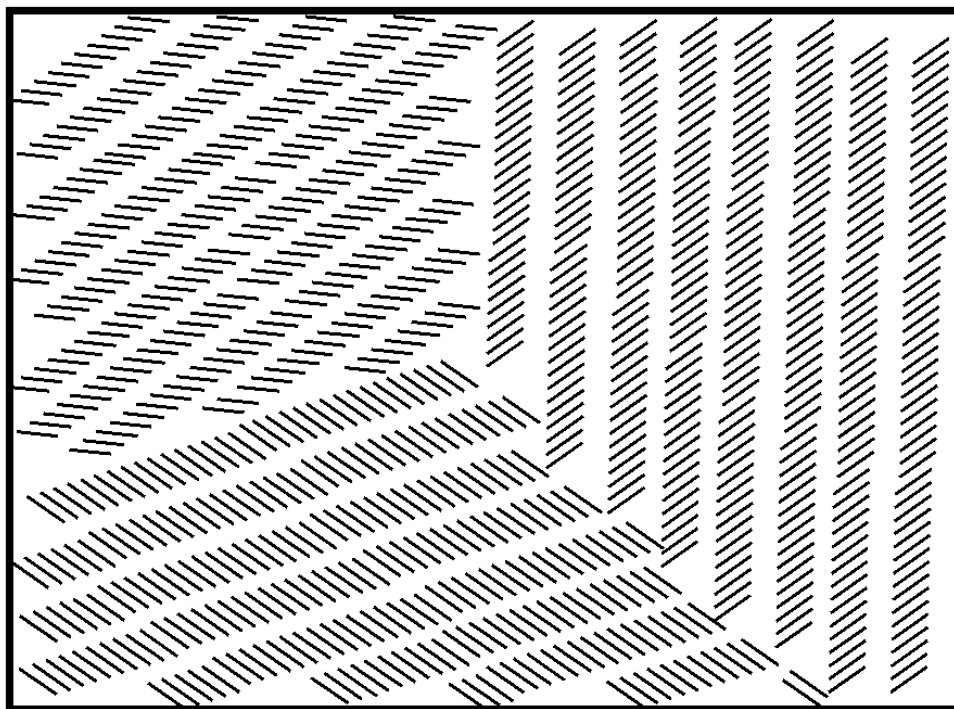


Рис. 5. Схематическая структура стеков молекул ZnTOPP на кварцевой подложке.

4.1.2 Имитационная модель

Имитационная модель **системы 1** построена на основе одного домена стеков молекул порфиринов 1000×200 молекулярных мест на плоскости (x, y) , параллельной основанию плоской подложки (Рис. 6). Параметры k_{ET}^x и k_{ET}^y представляют константы переноса энергии в направлении координатных осей x и y , а τ – время жизни возбужденного синглетного состояния изолированного мономера ZnTOPP. Параметры k_{ET}^x , k_{ET}^y , τ^{-1} пропорциональны вероятностям P_{ET}^x , P_{ET}^y и P_τ (где $P_{ET}^x + P_{ET}^y + P_\tau = 1$), которые непосредственно используются в имитационной модели. Предположим: 1) вероятности переноса энергии вперед/назад вдоль осей x и y равны; 2) вероятность переноса энергии на молекулу неявляющуюся соседней в пределах стека как минимум на порядок меньше величины вероятности перехода на соседние молекулы; 3) вероятность переноса энергии в направлении оси y суммирует все возможные пути перехода энергии в направлении y . Таким образом, имитационная модель характеризуется пятью параметрами: k_{ET}^x , k_{ET}^y , N_{CuTOPP} , N_{imp} и τ .

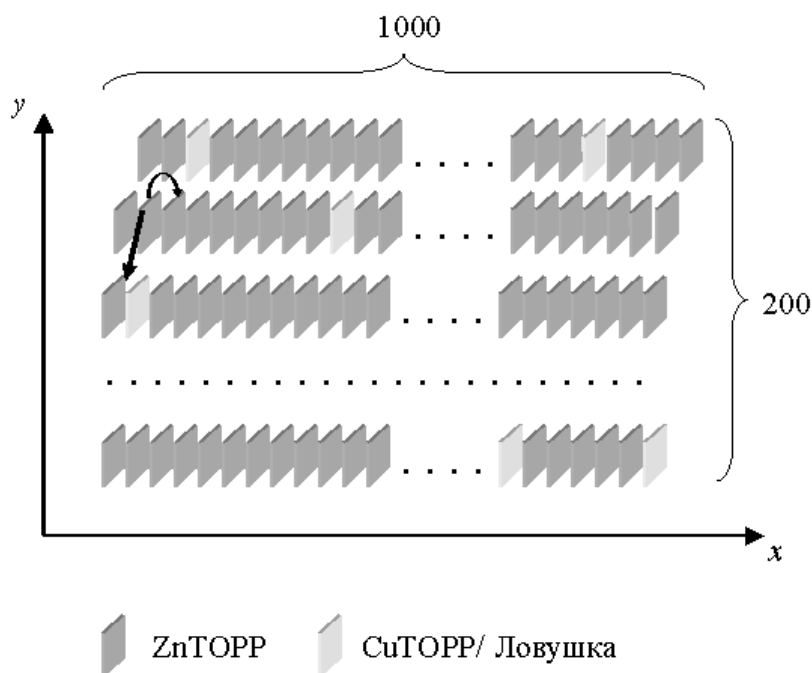


Рис. 6. Доменная организация порфиринов в **системе 1**. Стрелки указывают на направления передачи энергии.

Блок-схема одного цикла моделирования **системы 1** расположена на Рис. 7 и представляет собой подпрограмму, отмеченную **блоком 2** на Рис. 4. Молекулярные позиции в направлении x и y обозначены индексами $i = 1, \dots, 1000$ и $j = 1, \dots, 200$, соответственно. Позиция первой возбужденной молекулы (i_0, j_0) , а также расположения молекул примесей (i^l, j^l) , $l = 1, \dots, 1000 \cdot N_{\text{CuTOPP}}$ и (i^k, j^k) , $k = 1, \dots, 1000 \cdot N_{\text{imp}}$ генерируются случайным образом в начале цикла моделирования (**блок 1**). Далее, события испускания флуоресценции и шаги энергетических перескоков в направлении x и y имитируются в **блоке 3** с использованием дискретной функции плотности вероятностей от параметров P_{ET}^x , P_{ET}^y , P_τ , и случайного числа \mathbf{R} , равномерно распределенного на интервале $[0;1]$ (**блок 2**). Время необходимое для одного шага переноса энергии является непрерывной экспоненциальной случайной величиной. Таким образом, время переноса энергии Δt с одной молекулы на другую задается как [7]:

$$\Delta t = - (k^q_{\text{ET}})^{-1} \ln(\mathbf{R}) \quad (11)$$

где q представляет оси x или y , в зависимости от направления переноса. Случайные блуждания энергии возбуждения в системе моделируются в **блоках 2-11** до тех пор, пока не произойдет испускание фотона либо захват энергии молекулами примесей в **блоках 12-13**

[7]. В результате захвата энергии молекулами примесей случайные блуждания энергии прекращаются без регистрации времени Δt_{ET} в блоке 16, т.е без испускания фотона.

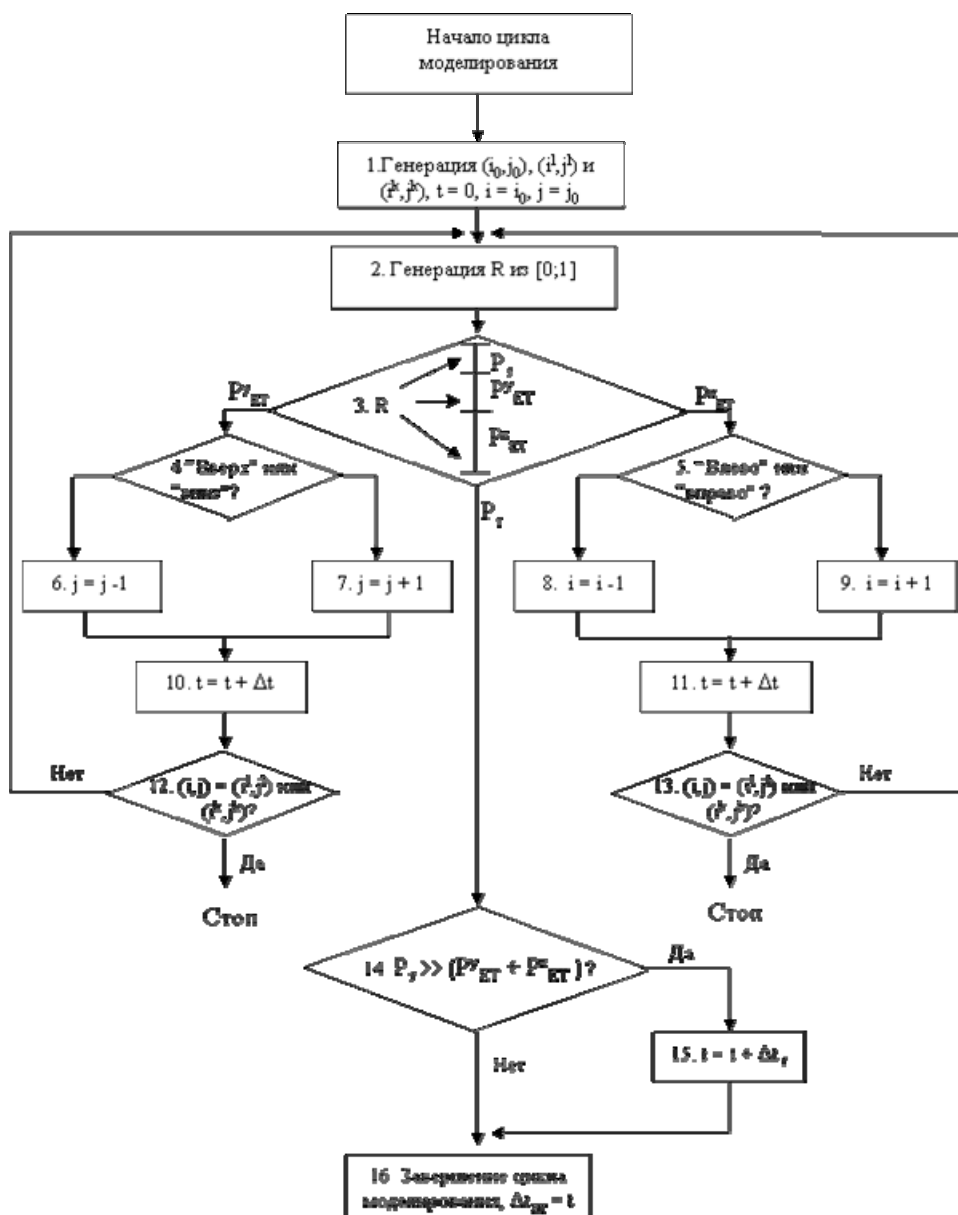


Рис. 7. Блок-схема одного цикла моделирования системы 1.

4.1.3 Обсуждение результатов компьютерного моделирования

Кривые затухания пленок ZnTOPP (система 1) исследованы с помощью разработанных алгоритмов имитационного анализа данных. Число каналов в теоретической гистограмме составляло 2048. В каждом цикле моделирования временной сдвиг Δt_c генерировался в соответствии с алгоритмом раздела 2.3.

В качестве метода оптимизации для аппроксимации данных использовался алгоритм Нелдера-Мида [56]. Выполнен глобальный анализ кривых затухания пленок содержащих 1×10^{-2} , 2×10^{-2} и 3×10^{-2} молярные фракции CuTOPP. Т.к. кинетические кривые пленок ZnTOPP, измеренные для различных концентраций CuTOPP, должны характеризоваться

одинаковыми временами жизни и процентным содержанием неустраняемых примесей, данные параметры являются глобальными или связанными в **системе 1**.

Статистический критерий χ^2 , а также графики взвешенных остатков и автокорреляционной функции использовались для оценки качества аппроксимаций данных. 95%-ые доверительные интервалы параметров оценивались по методу асимптотических стандартных ошибок [57]. Расчеты выполнены на ПК IBM Pentium III 366 МГц.

Таблица 1. Параметры и их 95% доверительные интервалы^a полученные в результате имитационного анализа экспериментальных кривых затухания **систем 1 и 2**.

Система	τ^b (нс)	N_{Imp}^b ($\times 10^{-2}$)	N_{CuTOPP} ($\times 10^{-2}$)	$k_{\text{ET}}^x (\times 10^{12} \text{ c}^{-1}) /$ $k_{\text{ET}}^N (\times 10^9 \text{ c}^{-1})$	$k_{\text{ET}}^y / k_{\text{ET}}^A$ ($\times 10^9 \text{ c}^{-1}$)
1	1.80	0.6	0.0	1.1	71
	[1.76;1.84]	[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]

^a в квадратных скобках

^b имитационный глобальный анализ времен жизни и долевых вкладов примесей

Для построения теоретической кривой затухания использовалось 10^8 циклов моделирования. Выбор числа циклов моделирования обусловлен балансом между приемлемым значением величины отношения *сигнал-шум* в теоретической кривой и максимально коротким временем моделирования. Все экспериментальные кривые были успешно аппроксимированы имитационными моделями. Примеры аппроксимации экспериментальных затухания флуоресценции и оцененных параметров представлены на Рис. 8 и в Таблице 1.

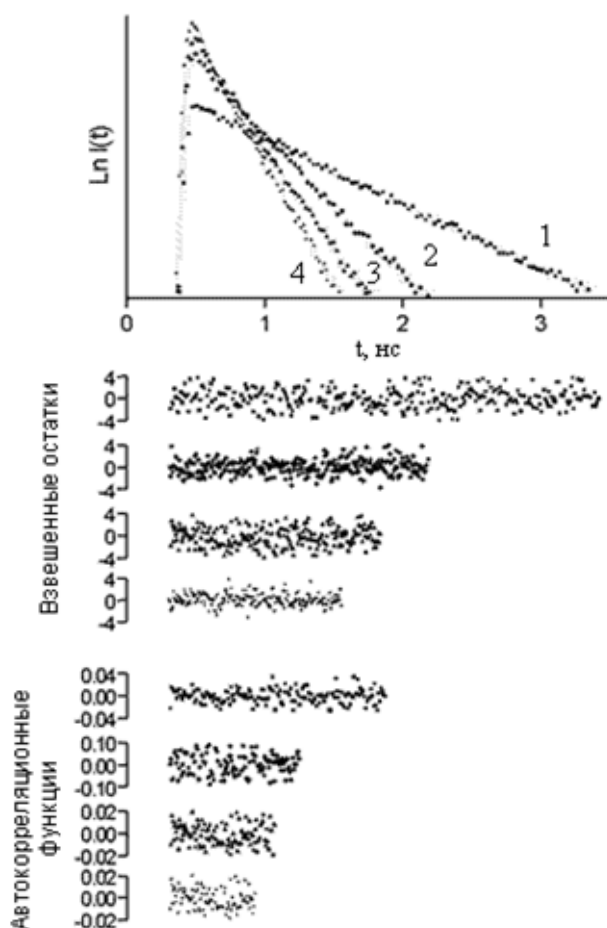


Рис. 8. Имитационный анализ затухания флуоресценции ZnTOPP с долевым содержанием CuTOPP: 0 ((1):■, $\chi^2=1.18$), 1×10^{-2} ((2):+, $\chi^2=1.10$), 2×10^{-2} ((3):▲, $\chi^2=1.11$), and 3×10^{-2} ((3):●, $\chi^2=1.08$). Экспериментальные данные показаны сплошными линиями. $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм; $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм.

4.2. Система 2

4.2.1. Структура

Тетрамер порфиринов **системы 2** (Рис. 9) образуется в результате самоорганизации Zn(4-Py)TrPP в толуоле при температуре 10°C [33].

Константа скорости переноса внутри стека k_{ET}^x практически на порядок превышает значение скорости переноса между стеками k_{ET}^y . Долевой вклад N_{CuTOPP} молекул CuTOPP в пленках соответствует изначальным концентрациям используемым для получения растворов. Результаты моделирования позволяют определить достаточно точно содержание неустраимых молекул примесей в системе $N_{\text{imp}} \sim 0.6 \times 10^{-2}$. Время жизни ZnTOPP $\tau = 1.81 \pm 0.03$ нс, что соответствует времени затухания флуоресценции порфирина в растворе толуола в отсутствие других молекул. Параметры констант скоростей переноса энергии, восстановленные с помощью имитационных моделей **системы 1**, хорошо согласуются с результатами предыдущих работ [30].

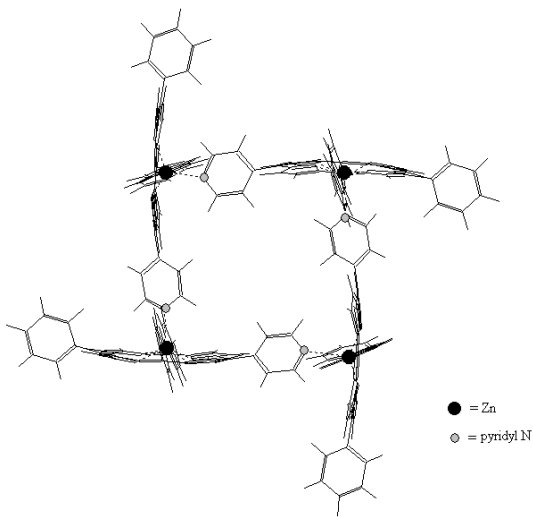


Рис 9. Тетрамёрный комплекс $[ZnM(4-Py)TrPP]_4$.

4.2.2 Имитационная модель

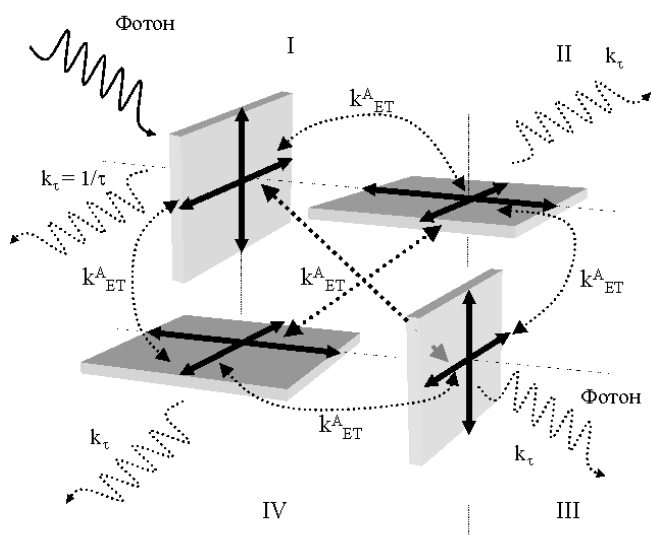


Рис. 10. Схематическая диаграмма путей переноса энергии в тетрамере $[ZnMPyTrPP]_4$.

Вследствие того что перенос энергии в тетрамере осуществляется между молекулами одного тимпа и не влияет напрямую на кинетику затухания флуоресценции, но определяют ее поляризацию – мы исследовали интенсивность анизотропии флуоресценции.

Имитационная модель системы 2 предполагает тетрамерный агрегат $[ZnM(4-Py)TrPP]_4$, состоящий из четырех взаимно лигандированных порфиринов. Плоскости соседних молекул расположены перпендикулярно друг к другу. Диаграмма путей переноса энергии в тетрамере показана на Рис. 10.

Позиции и относительные ориентации восьми дипольных моментов мономеров порфиринов в комплексе полностью определяют спектральные свойства тетрамера.

В начале цикла моделирования генерируется ориентация координатной системы тетрамера в лабораторной системе координат. Если пронумеровать молекулы тетрамера 1,2,3,4, тогда все возможные комбинации молекулярных пар передачи энергии можно обозначить индексами ij , где $i = 1,2,3,4$ и $j = 1,2,3,4$, $i \neq j$. Параметры k_{ET}^{ij} представляют константы переноса энергии между i -ой и j -ой молекулами тетрамера, τ – время жизни возбужденного синглетного состояния изолированного мономера $ZnMPyTrPP$. Предположим, $k_{ET}^{ij} = k_{ET}^{ji}$, тогда все возможные каналы переноса энергии в тетрамере будут описываться двумя параметрами: k_{ET}^N , константой скорости переноса между двумя соседними молекулами и k_{ET}^A , константой скорости переноса между угловыми молекулами

тетрамера. Параметры k_{ET}^N , k_{ET}^A , τ^{-1} пропорциональны вероятностям P_{ET}^A , P_{ET}^N , P_τ (где $P_{ET}^A + P_{ET}^N + P_\tau = 1$), которые непосредственно используются в имитационных моделях.

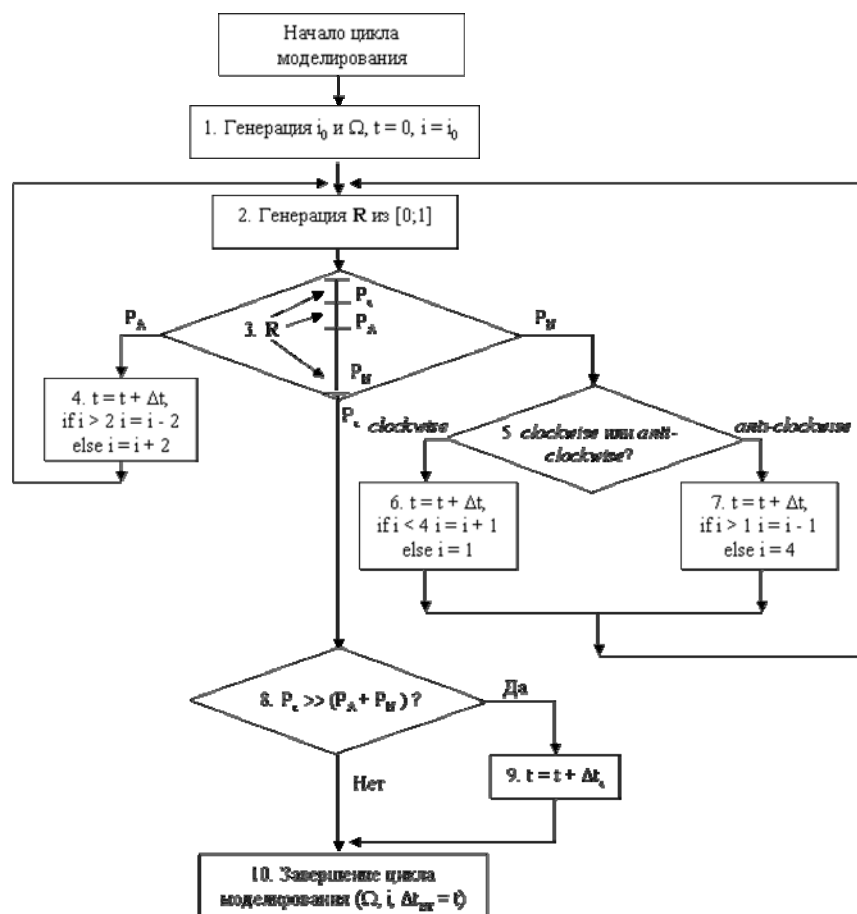


Рис. 11. Блок-схема цикла моделирования системы 2.

Блок-схема одного цикла моделирования системы 2 расположена на Рис. 11. Данная схема представляет собой подпрограмму блока 2 на Рис. 4. Розыгрыш направлений переноса энергии начинается (блок 1) с генерации числа i_0 , номера возбужденной молекулы, и ориентации молекулы $\Omega = (\alpha, \phi, \xi)$ по отношению к лабораторной системе координат. Следует отметить, что для тетрамера содержащего возбужденную молекулу телесный угол Ω также определяет ориентацию всего тетрамера.

Дипольные моменты испускания метало-порфиринов вырожденны и взаимно-перпендикулярны, молекулы имеют D_{4h} -симметрию. Таким образом, ориентация мономеров определяется тремя углами. Если обозначить как α и ϕ сферические угловые координаты одного из вырожденных моментов испускания в лабораторной системе координат, тогда ξ – третий угол определяющий ориентацию молекулярной координатной системы по отношению к лабораторной системе.

Затем события испускания флуоресценции или переноса энергии моделируются в **блоке 3** с использованием параметров P_{ET}^x , P_{ET}^y , P_τ , случайного числа R , равномерно распределенного на интервале $[0;1]$) (**блок 2**). Время, за которое происходит перенос считается бесконечно малым. Время Δt , в течение которого возбуждение локализовано на i -ой молекуле генерируется следующим образом [7]:

$$\Delta t = - (k_{ET}^q)^{-1} \ln(R), \quad (12)$$

где $q = N$ или A . Моделирование переноса энергии производится в **блоках 2-5** до тех пор, пока не наступит момент испускания фотона. В результате цикла моделирования общий временной сдвиг Δt_{ET} , характеризующий суммарный итог перескоков энергии, заносится в гистограммы "вертикальной" ($P_{I_{\parallel}}$) либо "горизонтальной" ($P_{I_{\perp}}$) компонент флуоресценции. Термины "вертикальный" и "горизонтальный" относятся к характеристикам ориентации последней молекулы участвующей в миграции энергии. Выражения (9) и (10) для скачкообразного переноса энергии между соседними молекулами тетрамера могут быть представлены в виде

$$P_{I_{\parallel}} \sim 3/4 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (\cos \phi \cos \alpha \cos \xi - \sin \phi \sin \xi + \cos \phi \sin \alpha)^2 \quad (13)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 3/4 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (-\sin \alpha \cos \xi + \cos \alpha)^2. \quad (14)$$

Выражения (9) и (10) для скачкообразного переноса энергии между угловыми молекулами тетрамера имеют следующий вид

$$P_{I_{\parallel}} \sim 3/8 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (\sqrt{3} \cos \phi \cos \alpha \cos \xi - \sqrt{3} \sin \phi \sin \xi + \cos \phi \sin \alpha)^2 \quad (15)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 3/8 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (-\sqrt{3} \sin \alpha \cos \xi + \cos \alpha)^2 \quad (16)$$

4.2.3 Обсуждение результатов компьютерного моделирования

Свободные мономеры порфирина не учитывались в моделях, т.к. их концентрации пренебрежительно малы в созданных экспериментальных условиях (10°C , $\lambda_{\text{возб}} = 565$ нм и $\lambda_{\text{рег}} = 616$ нм). С учетом выбранной длины волны возбуждения образца и низкой молекулярной концентрации (10^{-5} М) можно пренебречь переносом энергии и синглет-синглетной аннигиляцией.

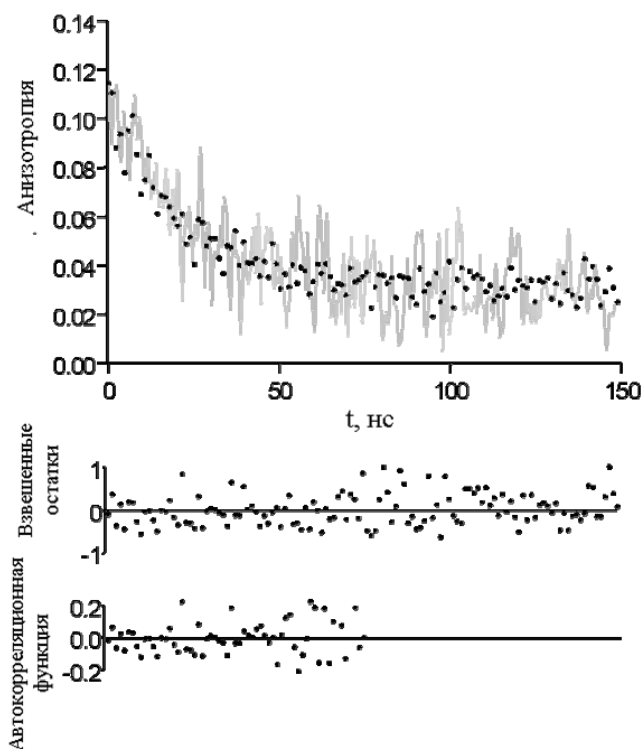


Рис. 12. Пример имитационной аппроксимации (●, $\chi^2=1.01$) экспериментальной кривой затухания анизотропии флуоресценции $[\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ (—). $\lambda_{\text{возб}} = 565$ нм; $\lambda_{\text{рег}} = 616$ нм.

Т.к. диапазон интервала измерения составлял 160 пс, а также с учетом $(k_{\text{ET}}^{\text{N}})^{-1}$ и $(k_{\text{ET}}^{\text{A}})^{-1} \ll \phi_{\text{tet}} \sim 1$ нс [33], вращательное время диффузии не учитывалось в расчетах. Экспериментальная кривая анизотропии флуоресценции тетрамера порфирина исследовалась с использованием разработанной модели МК для **системы 2**.

Число каналов в теоретической гистограмме составляло 999, ширина канала 0.2 пс. Для построения теоретической кривой затухания использовалось 10^7 циклов моделирования. На рис. 12 приведен пример имитационной аппроксимации экспериментальной кривой затухания анизотропии флуоресценции с оцененными параметрами $k_{\text{ET}}^{\text{N}} = 38 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{ET}}^{\text{A}} = 5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $\tau = 1.50$ нс (Таблица 1).

Как и предполагалось, перенос энергии между соседними порфиринами значительно эффективнее переноса через угловые молекулы, что подтверждается усилением деполяризации в начальный период времени. Найденные константы скоростей переноса энергии в $[\text{ZnMPyTrPP}]_4$ хорошо согласуются с величинами $(31 \pm 2) \text{ нс}^{-1}$ и $(5.3 \pm 0.3) \text{ нс}^{-1}$, вычисленными с помощью теории Фёрстера и точечного диполь-дипольного приближения. Оцененная по теории Фёрстера величина $31 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ близка к первому значению параметра имитационной модели $\sim 38 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, а оценка второго параметра $5.3 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ в точности совпадает со второй константой переноса модели МК. Однако, следует заметить, нижняя граница 95% доверительного интервала параметра k_{ET}^{A} не определена в пределах исследуемого окна экспериментальной регистрации (160 пс).

Мы также исследовали влияние возможной деформации мономеров в тетрамере на свойства переноса энергии. Для этого варьировался угол между вырожденными дипольными моментами поглощения и испускания молекул. Вводя угол η , представляющий половину угла между вырожденными дипольными моментами, выражения (15) и (16) принимают следующий вид

$$P_{I_{\parallel}} \sim 3/2 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (\cos \phi \cos \alpha \cos \xi \sin \eta - \sin \phi \sin \xi \sin \eta + \cos \phi \sin \alpha \cos \eta)^2 \quad (17)$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 3/2 (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \phi) (-\sin \alpha \cos \xi \sin \eta + \cos \alpha \cos \eta)^2 \quad (18)$$

Деформация мономеров соединенных в тетрамер может значительно изменить величины скоростей переноса энергии в тетрамере вследствие изменения баланса диполь-дипольного и обменного механизмов переноса энергии. Наилучшие согласие экспериментальных и теоретических данных получено для случая плоских плоскостей порфиринов, когда угол между вырожденными дипольными моментами составляет 90°. Отклонения данного угла на $\pm 1^\circ$ оставляют остальные параметры неизменными в пределах их 95% доверительных интервалов. Искажения тетрамера вследствие вращательного движения мономеров в тетрамере не значительны, что также подтверждается оптическими спектрами [33].

5. Выводы

- Разработан новый метод анализа кривых затухания флуоресценции с использованием моделей Монте-Карло. Возможности аппроксимации кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции имитационными моделями продемонстрированы на примерах двух сложных молекулярных систем порфиринов;
- Получены оценки констант скоростей переноса энергии в пленках Zn-тетраоктилфенилпорфирина, равные $\sim 1 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $\sim 80 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ для переноса внутри стека и между стеками, соответственно. Определен долевого вклад неустраняемых молекул примесей ($\sim 0.6 \times 10^{-2}$);
- С помощью метода Монте-Карло определены константы скоростей переноса энергии в тетрамере порфиринов ($38 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ и $5 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$). Полученные оценки хорошо согласуются с расчетными значениями выполненными на основе теории Фёрстера ($31 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ и $5.3 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$). Результаты моделирования подтверждают ранее сделанную гипотезу о самоорганизации молекул в симметричный тетрамер. Тетрамер составляют взаимно и перпендикулярно лигандированные молекулы порфирина D_{4h} -симметрии, что исключает возможность обменного переноса энергии.

Благодарность. Мы благодарим др. С. Гобетс (S. Gobets), др. И. Ван Стокум (I. van Stokum) и проф. Р. Ван Гронделе (R. van Grondelle) (Free University, Amsterdam) за помощь в организации и проведении экспериментов на основе электронно-оптической камеры.

Список цитируемой литературы

- [1] Michel-Beyerle, M. E., Ed. *Antennas and Reaction Centers in Photosynthetic Bacteria*; Springer-Verlag: Berlin, 1985.
- [2] Breton, J.; Vermeiglio, H. *The Photosynthetic Bacterial Reaction Center: Structure and Dynamics*; Plenum Press: New York, 1988.
- [3] Quillec, M., Ed. *Materials for Optoelectronics*; Kluwer Academic Publishers: Boston, 1996.
- [4] Donati, S. *Photodetectors, Devices, Circuits and Applications*; Prentice Hall: New Jersey, 2000.
- [5] Chopra, K. L.; Das, S. R. *Thin Film Solar Cells*; Plenum Press: New York, 1983.
- [6] Agranovich, V. M.; Galanin, M. D. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*; North-Holland: New York, 1982.
- [7] Andrews, L.; Demidov, A., Eds. *Resonance Energy Transfer*; John Wiley & Sons Ltd Inc: New York, 1999.
- [8] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 4th ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- [9] Giggino, K. P.; Smith, T. A. *Prog. Reaction Kinetics*. **1993**, *18*, 375.
- [10] Markovitsi, D.; Germain, A.; Millié, P.; Lécuyer, P.; Gallos, L. K.; Argyrakis, P.; Bengs, H.; Ringsdorf, H. *J.Phys.Chem.* **1995**, *99*, 1005.
- [11] Bacchiocchi, C.; Zannoni, C. *Chem.Phys.Lett.* **1997**, *268*, 541.
- [12] Berberan-Santos, M. N.; Choppinet, P.; Fedorov, A.; Jullien, L.; Valeur, B. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 2526.
- [13] Sato, N.; Ito, S.; Sugiura, K.; Yamamoto, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3402.
- [14] Loura, L. M. S.; Prieto, M. *J.Chem.Phys. B* **2000**, *104*, 6911.
- [15] Rubinstein, R.; Shapiro, A. *Modern Simulation and Modeling*; John Wiley & Sons Ltd Inc: New York, 1998.
- [16] Binder, K.; Heerman, D. V. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*; Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- [17] Harvey, S. C.; Cheung, H. C. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1972**, *69*, 3670.
- [18] Berberan-Santos, M. N.; Valeur, B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8049.
- [19] Johansson, L. B. Å.; Engström, S.; Lindberg, M. *J.Phys.Chem.* **1992**, *96*, 3845.
- [20] Hussey, D. M.; Matzinger, S.; Fayer, M. D. *J.Chem.Phys.* **1998**, *109*, 8708.
- [21] Förster, T. *Ann. Physik*. **1948**, *2*, 55.
- [22] Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [23] Apanasovich, V. V.; Novikov, E. G.; Yatskov, N. N. *Proc. SPIE* **1997**, *2980*, 495.
- [24] Apanasovich, V. V.; Novikov, E. G.; Yatskou, M. M. *J. Appl. Spec.*, in press.
- [25] Kerp, H. R.; Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; Schaafsma, T. J.; van Faassen, E. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 302.
- [26] Lawrence, D.; Jiang, I.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- [27] Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Scandola, F.; Alessio, E.; Gianferrara, T.; Marzilli, L. G. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2668.
- [28] Li, F.; Gentemann, S.; Kalsbeck, W. A.; Seth, J.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1245.
- [29] Cho, H. S.; Song, N. W.; Kim, Y. H.; Jeoung, S. C.; Hahn, S.; Kim, D.; Kim, S. K.; Yoshida, N.; Osuka, A. *J.Phys.Chem. A* **2000**, *104*, 3287.

- [30] Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; van Hoek, A.; van Schaik, W.; Schaafsma, T. J. *J.Phys.Chem.*, submitted.
- [31] Dlott, D. D.; Fayer, M. D.; Wieting, R. D. *J.Chem.Phys.* **1977**, *67*, 3808.
- [32] Wieting, R. D.; Fayer, M. D.; Dlott, D. D. *J.Chem.Phys.* **1978**, *69*, 1996.
- [33] Yatskou, M. M.; Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; van Hoek, A.; Schaafsma, T. J. to be submitted.
- [34] Engström, S.; Lindberg, M.; Johansson, L. B. Å. *J.Phys.Chem.* **1988**, *89*, 204.
- [35] Baumann, J.; Fayer, M. D. *J.Chem.Phys.* **1986**, *85*, 4087.
- [36] Enrenberg, A. S. C. *Data Reduction*; John Wiley & Sons Ltd Inc: New York, 1975.
- [37] Korn, G. A.; Korn, T. M. *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*; McGraw- Hill Book Company: New York, 1961.
- [38] O'Connor, D. V.; Phillips, D. *Time-Correlated Single Photon Counting*; Academic Press: London, 1984.
- [39] Demas, J. N. *Excited State Lifetime Measurements*; Academic Press: New York, 1983.
- [40] Barlow, R. J. *Comp. Phys.* **1987**, *72*, 202.
- [41] Barlow, R.; Beeston, C. *Comp. Phys. Comm.* **1993**, *77*, 219.
- [42] Ameloot, M.; Hendrix, H. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4419.
- [43] Chowdhury, F. N.; Kolber, Z. S.; Barkley, M. D. *Rev.Sci.Instrum.* **1991**, *62*, 47.
- [44] Beechem, J.; Ameloot, M.; Brand L. *Chem.Phys.Lett.* **1985**, *120*, 446.
- [45] Bratley, P.; Fox, B. L.; Schrage, L. E. *A Guide to Simulation*; Springer: New York, 1983.
- [46] Lakowicz, J. R., Ed. *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol.2; Plenum Press: New York, 1991.
- [47] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
- [48] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
- [49] Little, R. G.; Anton, J. A.; Loach, P. A.; Ibers, J. A. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12* 343.
- [50] Visser, A. J. W. G; van den Berg, P. A. W.; Visser, N. V.; van Hoek, A.; van den Burg, H. A.; Parsonage, D.; Claiborne, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10431.
- [51] van den Berg, P. A. W.; van Hoek, A.; Walentas, C. D.; Perham, R. N.; Visser, A. J. W. G. *Biophys. J.* **1998**, *74*, 2046.
- [52] van Hoek, A.; Visser, A. J. W. G. *Rev. Sci. Instruments* **1981**, *52*, 1199.
- [53] Vos, K.; van Hoek, A.; Visser, A. J. W. G. *Eur. J. Biochem.* **1187**, *165*, 55.
- [54] van Hoek, A.; Visser, A. J. W. G. *Analytical Instrumentation* **1985**, *14*, 359.
- [55] Gobets, B.; van Stokkum, I. H. M.; Rögner, M.; Kruip, J.; Kleima, F. J.; Schlodder, E.; Karapetyan, N. V.; Dekker, J. P.; van Grondelle, R. *Biophys. J.*, submitted.
- [56] Nealder, J. A.; Mead, R. *Comput. J.* **1965**, *8*, 308.
- [57] Johanson, M. J. *Methods Enzymol.* **1994**, *240*, 1.

4.2. Анализ кинетики затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции с использованием имитационного моделирования

Данный раздел содержит описание основных подходов к имитационному анализу экспериментальных данных полусечных по МСЕФ и с использованием электронно-оптической камеры. Основное внимание уделено функциональному виду критерия χ^2 и выражениям для весовых с учетом особенностей экспериментальной аппаратуры регистрации оптического излучения.

Имитационный анализа данных с учетом регистрации кривой рассеивателя.

Флуоресценция. Если интенсивность затухания флуоресценции измеряется в нейтральном положении поляризатора детектора (угол 54.7°), то выражение (1) раздела 4.1. может быть непосредственно использовано в процедуре оценки параметров экспериментальных данных с применением имитационного моделирования. Если измеряются вертикальная ($F_{\parallel}^E(t)$) и горизонтальная ($F_{\perp}^E(t)$) составляющие компоненты флуоресценции $F^E(t)$, весовые факторы в выражении (1) становятся

$$w(t_i) = \text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] + 4 \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)] + \text{var}[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})] + 4 \text{var}[F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})], \quad (1a)$$

где $F_{\parallel}^T(t, \mathbf{a})$ и $F_{\perp}^T(t, \mathbf{a})$ – вертикально и горизонтально поляризованные компоненты имитационной теоретической функции $F^T(t, \mathbf{a})$. Следует отметить, в общем случае выражение (1) раздела 4.1. содержит так называемый G – фактор или геометрический фактор, который для корректно настроенной системы детектирования равен 1. Здесь и далее полагаем $G = 1$.

Допуская выполнение условий статистики Пуассона для экспериментального шума, дисперсия разброса экспериментальных и смоделированных кривых может быть аппроксимирована следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \text{var}[F_{\parallel}^E(t)] &= F_{\parallel}^E(t), \\ \text{var}[F_{\perp}^E(t)] &= F_{\perp}^E(t), \\ \text{var}[F_{\parallel}^T(t, \mathbf{a})] &= F_{\parallel}^T(t, \mathbf{a}), \\ \text{var}[F_{\perp}^T(t, \mathbf{a})] &= F_{\perp}^T(t, \mathbf{a}). \end{aligned} \quad (1b - d)$$

Анизотропия. Параметры кинетики затухания анизотропии $r^E(t)$ могут быть определены двумя способами.

Наиболее простой путь – непосредственная оценка параметров затухания анизотропии $r^E(t)$, т.е. выражение экспериментально определенной анизотропии флуоресценции

$$r^E(t) = [F_{\parallel}^E(t) - F_{\perp}^E(t)] / [F_{\parallel}^E(t) + 2 F_{\perp}^E(t)] \quad (2a)$$

можно аппроксимировать сгенерированной интенсивностью

$$r^T(t, \mathbf{a}) = [F_{\parallel}^T(t, \mathbf{a}) - F_{\perp}^T(t, \mathbf{a})] / [F_{\parallel}^T(t, \mathbf{a}) + 2F_{\perp}^T(t, \mathbf{a})]. \quad (2b)$$

Тогда, критерий χ^2 , который используется в процедуре минимизации будет иметь вид:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \frac{[r^E(t_i) - r^T(t_i, \mathbf{a})]^2}{w(t_i)} \quad (2c)$$

и весовой фактор $w(t_i)$ для выражения χ^2 вычисляется как:

$$w(t_i) = [r^E(t_i)]^2 \left(\frac{\text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] + 4 \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)]}{[F_{\parallel}^E(t_i) + 2F_{\perp}^E(t_i)]^2} + \frac{\text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] + \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)]}{[F_{\parallel}^E(t_i) - F_{\perp}^E(t_i)]^2} + \frac{\text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] + 2 \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)]}{[F_{\parallel}^E(t_i) + 2F_{\perp}^E(t_i)][F_{\parallel}^E(t_i) - F_{\perp}^E(t_i)]} \right) + [r^T(t_i, \mathbf{a})]^2 \left(\frac{\text{var}[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})] + 4 \text{var}[F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]}{[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a}) + 2F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]^2} + \frac{\text{var}[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})] + \text{var}[F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]}{[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a}) - F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]^2} + \frac{\text{var}[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})] + 2 \text{var}[F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]}{[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a}) + 2F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})][F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a}) - F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]} \right) \quad (2d)$$

Другой метод оценки параметров затухания анизотропии $r^E(t)$ основан на анализе вертикально $F_{\parallel}^E(t)$ и горизонтально $F_{\perp}^E(t)$ поляризованных компонент интенсивности флуоресценции. Используя выражение (1) разд. 4.1., критерий χ^2 принимает вид:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n \frac{[F_{\parallel}^E(t_i) - F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})]^2}{w_{\parallel}(t_i)} + \sum_{i=1}^n \frac{[F_{\perp}^E(t_i) - F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})]^2}{w_{\perp}(t_i)} \right), \quad (3a)$$

где

$$w_{\parallel}(t_i) = \text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] + \text{var}[F_{\parallel}^T(t_i, \mathbf{a})] \quad (3b)$$

$$w_{\perp}(t_i) = \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)] + \text{var}[F_{\perp}^T(t_i, \mathbf{a})] \quad (3c)$$

Имитационный анализ данных с использованием эталонного образца

Флуоресценция. В общем случае, непосредственный анализ [1] кривых затухания флуоресценции с использованием эталонного образца и имитационного моделирования едва ли выполним. Это обусловлено тем, что экспериментальная интенсивность затухания флуоресценции $F^E(t)$ сглаживается теоретической $F^T(t, \mathbf{a})$ представленной в виде:

$$F^T(t, \mathbf{a}) = F_r(t) \cdot i(0, \mathbf{a}) + F_r(t) \otimes [i(t, \mathbf{a}) \cdot \tau_{\text{ref}}^{-1} + \frac{d}{dt} i(t, \mathbf{a})], \quad (4)$$

где $F_r(t)$ – экспериментальная кривая затухания флуоресценции эталонного образца, τ_{ref} априорно определенное время жизни возбужденного синглетного состояния эталона, $i(t, \mathbf{a}) = i_{\perp}(t, \mathbf{a}) + 2 i_{\parallel}(t, \mathbf{a})$ – гистограмма функции отклика образца, полученная в результате имитационного моделирования. Т.к. $i(t)$ содержит шум вследствие моделирования по методу Монте-Карло, то производная по времени $\frac{d}{dt} i(t, \mathbf{a})$ в выражении (4) не может быть вычислена корректно, что выражается в значительных численных искажениях аппроксимирующей функции.

В работе [2] предложен алгоритм свертки по методу Монте-Карло, разработанный специально для регистрации эталонного образца. Данный подход также позволяет выполнить анализ с использованием эталонного образца и имитационного моделирования. Идея данного метода состоит в следующем. При получении теоретической кривой затухания, сравнимой с измеренными на практике данными, обычно используется операция свертки функции отклика оборудования и функции отклика образца, задаваемой выбранной теоретической моделью. Далее выполняется дополнительная свертка интенсивности затухания образца с кривой затухания эталона, т.е. выполняется свертка левой и правой частей уравнения (23) главы 1 с известной функцией отклика эталонного образца $i_r(t)$, что приводит к следующему выражению:

$$i_r(t) \otimes F^E(t) = i_r(t) \otimes e(t) \otimes i(t, \mathbf{a}). \quad (5)$$

Если обозначить

$$F_r(t) = e(t) \otimes i_r(t), \quad (6)$$

то выражение (5) принимает вид

$$F^E(t) \otimes i_r(t) = F_r(t) \otimes i(t, \mathbf{a}), \quad (7)$$

а критерий χ^2 для оценки параметров кривой затухания флуоресценции трансформируется следующим образом

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \frac{[F^E(t_i) \otimes i_r(t_i) - F_r(t_i) \otimes i(t_i, \mathbf{a})]^2}{w(t_i)}, \quad (8a)$$

где весовой фактор $w(t_i)$ задается выражением:

$$w(t_i) = \text{var}[F^E(t_i)] \otimes [i_r(t_i)]^2 + \text{var}[F_r(t_i)] \otimes [i(t_i, \mathbf{a})]^2 + [F_r(t_i)]^2 \otimes \text{var}[i(t_i, \mathbf{a})] \quad (8b)$$

Анизотропия. Параметры кинетических кривых затухания анизотропии флуоресценции в методе эталонного образца могут быть найдены несколькими способами. Как и в случае использования функции отклика оборудования оценка анизотропии может быть получена в результате непосредственного анализа параметров кривой затухания анизотропии флуоресценции $r^E(t)$. Другой способ заключается в использовании параллельной и перпендикулярной компонент затухания флуоресценции. Записав уравнение (7) для вертикальной и горизонтальной компонент флуоресценции $F_{\parallel}^E(t)$ и $F_{\perp}^E(t)$ и подставляя их в (3a), критерий χ^2 принимает вид:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n \frac{[F_{\parallel}^E(t_i) \otimes i_{r\parallel}(t_i) - F_{r\parallel}(t_i) \otimes i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})]^2}{w_{\parallel}(t_i)} + \sum_{i=1}^n \frac{[F_{\perp}^E(t_i) \otimes i_{r\perp}(t_i) - F_{r\perp}(t_i) \otimes i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]^2}{w_{\perp}(t_i)} \right), \quad (9a)$$

где

$$i_{r\parallel}(t) = (1/3) i_r(t)[1 + 2r_r(t)] \quad (9b)$$

$$i_{r\perp}(t) = (1/3) i_r(t)[1 - r_r(t)], \quad (9b)$$

где $r_r(t)$ – априори определенная кривая затухания анизотропии флуоресценции эталонного образца. Весовые факторы $w_{\parallel}(t_i)$ и $w_{\perp}(t_i)$ для выражения (9a) заданы следующим образом:

$$w_{\parallel}(t_i) = \text{var}[F_{\parallel}^E(t_i)] \otimes [i_{r\parallel}(t_i)]^2 + \text{var}[F_{r\parallel}(t_i)] \otimes [i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})]^2 + [F_{r\parallel}(t_i)]^2 \otimes \text{var}[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})] \quad (9c)$$

$$w_{\perp}(t_i) = \text{var}[F_{\perp}^E(t_i)] \otimes [i_{r\perp}(t_i)]^2 + \text{var}[F_{r\perp}(t_i)] \otimes [i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]^2 + [F_{r\perp}(t_i)]^2 \otimes \text{var}[i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})] \quad (9d)$$

Имитационный анализ данных с использованием многоэкспоненциальной деконволюции

Флуоресценция. В данном подходе экспериментальная кривая затухания флуоресценции $F^E(t)$ сглаживается многоэкспоненциальной функцией $\tilde{i}(t, \tilde{\mathbf{a}})$, где $\tilde{\mathbf{a}} = \{p_1, \dots, p_{n1}; \tau_1, \dots, \tau_{n1}\}$ и $n1$ – число экспонент, используемое для сглаживания экспериментальной интенсивности затухания флуоресценции [3]. Деконволюция экспериментальной кривой $F^E(t)$ заключается в нахождении набора параметров $\tilde{\mathbf{a}}$ многоэкспоненциальной функции. Как только набор параметров $\tilde{\mathbf{a}}$ определен, генерируется функция $\tilde{i}(t, \tilde{\mathbf{a}})$, которая аппроксимируется имитационной кривой затухания $i(t, \mathbf{a})$, параметры которой и являются оценкой параметров физической системы. В этом случае критерий χ^2 определяется выражением:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \frac{[\tilde{i}(t_i, \tilde{\mathbf{a}}) - i(t_i, \mathbf{a})]^2}{w(t_i)}, \quad (10a)$$

где весовой фактор задается следующим образом

$$w(t_i) = \text{var}[i(t_i, \mathbf{a})] \quad (10b)$$

и

$$\text{var}[i(t, \mathbf{a})] = i_{\parallel}(t, \mathbf{a}) + 4F_{\perp}^T(t, \mathbf{a}). \quad (10c)$$

Анизотропия. Аналогично выполняется анализ затухания анизотропии флуоресценции, т.е. находится многоэкспоненциальная функция $\tilde{\mathbf{r}}(t_i, \tilde{\mathbf{a}})$ с параметрами $\tilde{\mathbf{a}} = \{\beta_1, \dots, \beta_{n2}; \varphi_1, \dots, \varphi_{n2}\}$, где $n2$ – число экспонент необходимое для успешного сглаживания экспериментальной кривой затухания анизотропии флуоресценции $\mathbf{r}^E(t)$. Затем, как и в предыдущем случае, найденная многоэкспоненциальная функция $\tilde{\mathbf{r}}(t_i, \tilde{\mathbf{a}})$ аппроксимируется имитационной кривой затухания анизотропии флуоресценции $\mathbf{r}^T(t, \mathbf{a}) = [i_{\parallel}(t, \mathbf{a}) - i_{\perp}(t, \mathbf{a})] / [i_{\parallel}(t, \mathbf{a}) + 2i_{\perp}(t, \mathbf{a})]$ используя выражения (2) или (3a) с весовыми факторами:

$$w(t_i) = [\mathbf{r}^T(t_i, \mathbf{a})]^2 \left(\frac{\text{var}[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})] + 4 \text{var}[i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]}{[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a}) + 2i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]^2} + \frac{\text{var}[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})] + \text{var}[i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]}{[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a}) - i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]^2} + \frac{\text{var}[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})] + 2 \text{var}[i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]}{[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a}) + 2i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})][i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a}) - i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})]} \right) \quad (11a)$$

Весовые факторы для выражения (3а) задаются следующим образом:

$$w_{\parallel}(t_i) = \text{var}[i_{\parallel}(t_i, \mathbf{a})] \quad (11b)$$

$$w_{\perp}(t_i) = \text{var}[i_{\perp}(t_i, \mathbf{a})] \quad (11c)$$

4.3. Исследование метода имитационного моделирования для анализа процессов релаксации и переноса энергии

Исследование алгоритмов имитационного анализа данных, рассматривающие молекулярные системы по переносу и релаксации энергии, представлено в разд. 4.1. В данном разделе приводятся несколько примеров анализа данных с учетом особенностей экспериментальной аппаратуры МСЕФ и электронно-измерительной камеры (см. разд. 4.2.).

Исследование методов анализа данных с учетом регистрации кривой рассеивателя. Результаты анализа экспериментальных кривых затухания образцов пленок ZnTOPP с использованием функции отклика оборудования подробно обсуждаются в разд. 4.1. Пример оценки параметров интенсивности затухания анизотропии флуоресценции $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ агрегатов с использованием выражения (2) представлен на Рис. 12 разд. 4.1. Число запусков имитационной модели задается числом N_R (или число фотонов), которое фактически регулирует соотношение *сигнал-шум* в имитационной кривой. Примеры аппроксимации кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP с параметрами $N_R = 10^5$, 10^6 и 10^7 показаны на Рис. 1.

Т.к. временные затраты на моделирование по методу Монте-Карло существенны, необходимо определить оптимум при котором достигалась бы допустимое соотношение *сигнал-шум* в теоретической кривой и вместе с тем число запусков имитационной модели N_R было бы минимально. Изменение величины критерия χ^2 в зависимости от числа запусков имитационной модели N_R для оценки параметров кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP и кривых затухания анизотропии флуоресценции $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ агрегатов представлены на Рис. 2.

Для числа запусков имитационной модели $N_R < 10^4$, величина $\chi^2 < 1$, что объясняется недостаточностью статистики в генерируемых данных. Для $10^4 < N_R \leq 10^6$ величина $\chi^2 > 1$, т.е. соотношение *сигнал-шум* все еще далеко от оптимального значения. Для $N_R \approx 10^6 \rightarrow +\infty$ величина $\chi^2 \rightarrow 1$. Как видно из Рис. 2, изменение χ^2 в зависимости от изменения N_R для пленок ZnTOPP более выражено чем для $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ агрегатов. Данный эффект обусловлен спецификой реализованных имитационных моделей.

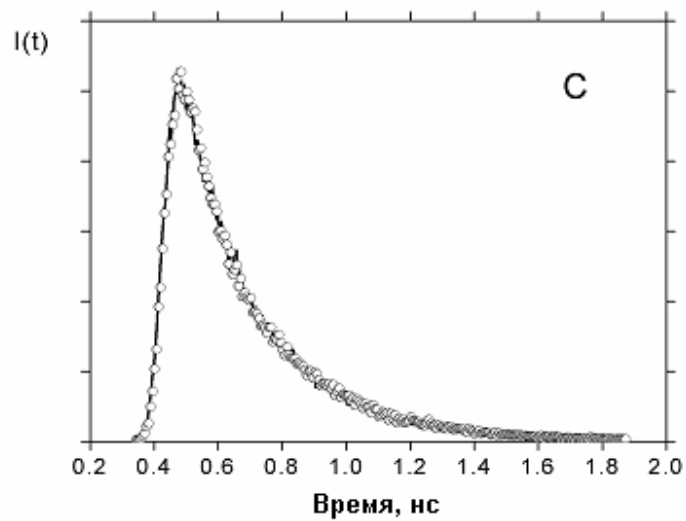
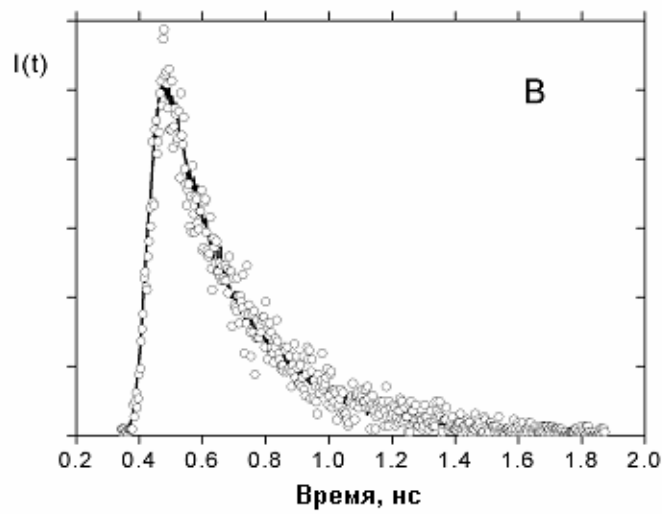
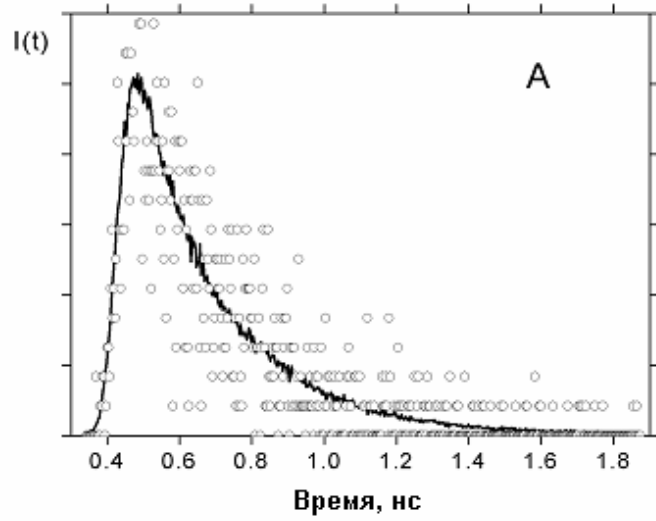


Рис.1. Примеры имитационного анализа кривых флуоресценции ZnTOPP с добавлением 1×10^2 молярной доли молекул CuTOPP; $N_R = 10^5$ (A), 10^6 (B) и 10^7 (C); —: экспериментальные данные; \circ : имитационные; $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм; $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм.

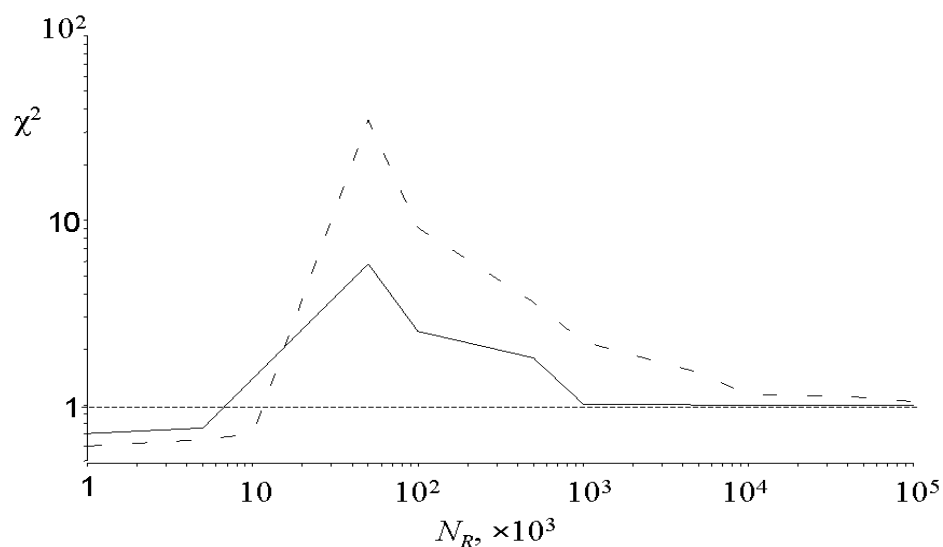


Рис. 2. Изменение величины критерия χ^2 в зависимости от числа запусков имитационной модели N_R . Штрихованная кривая построена по результатам анализа затухания интенсивности флуоресценции пленок ZnTOPP с добавлением 1×10^{-2} молярной доли молекул H_2TOPP ; сплошная кривая построена по результатам анализа затухания анизотропии флуоресценции $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ агрегатов в толуоле ($10^\circ C$).

Исследование методов анализа данных с использованием эталонного образца.

Примеры сглаживания экспериментальных кривых затухания флуоресценции $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в толуоле ($10^\circ C$), полученные с использованием выражений (8a) и (8b), представлены на Рис. 3.

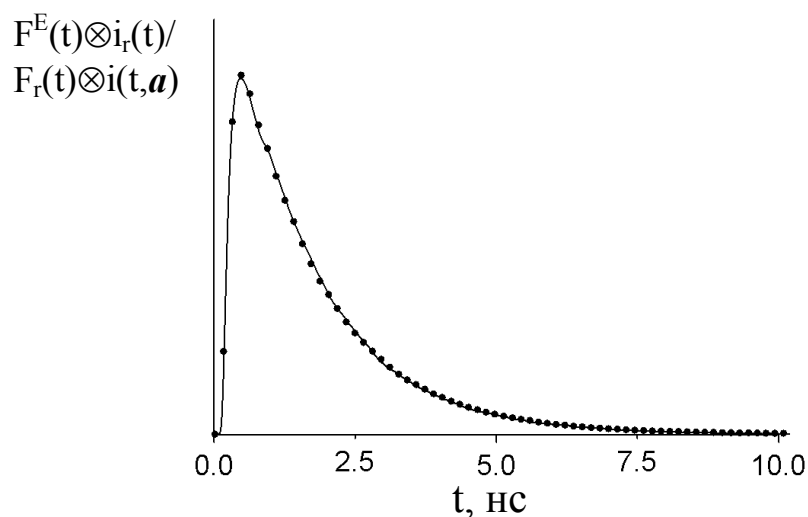


Рис. 3. Пример подгона кривой затухания флуоресценции $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в толуоле ($10^\circ C$). $N_R = 10^6$; —: $F^E(t) \otimes i_r(t)$; •: $F_r(t) \otimes i(t, a)$. $\lambda_{возб} = 435$ нм; $\lambda_{рег} = 625$ нм.

Исследование методов анализа данных с использованием многоэкспоненциальной деконволюции. На Рис. 4 показаны несколько примеров

сглаживания кривых затухания флуоресценции различных пленок ZnTOPP, полученные с использованием выражений (10a) - (10c).

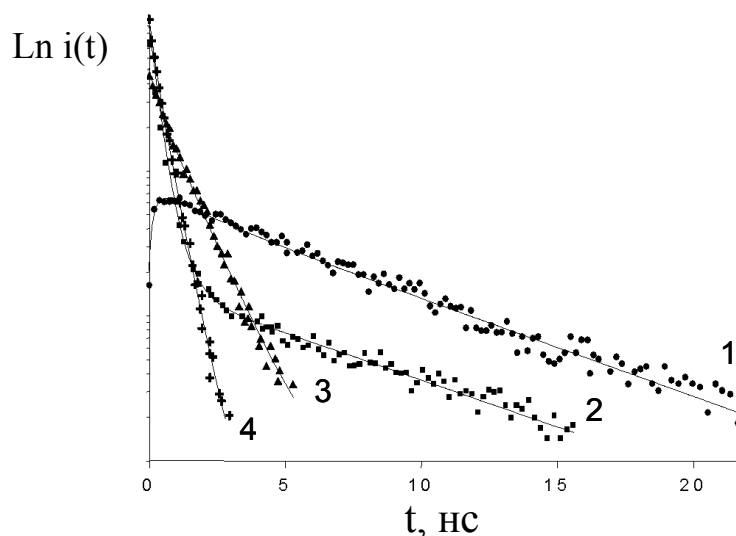


Рис. 4. Примеры аппроксимации экспериментальных кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP с использованием метода имитационного моделирования. Пленки ZnTOPP получены методом центрифугирования с нанесением: ■,(1): 1×10^{-2} моль/л H_2TOPP , $\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм; ●,(2): 1×10^{-2} моль/л H_2TOPP , $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм; ▲,(3): 0 моль/л H_2TOPP , $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм; +,(4): 1×10^{-2} моль/л $CuTOPP$, $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм. Экспериментальные кривые затухания флуоресценции показаны сплошными линиями. $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм.

Достоинствами метода оценки параметров с использованием многоэкспоненциальной функции для деконволюции кривой затухания является приемлемая точность, минимизация временных затрат и простота реализации. Так, например, оценка параметров многоэкспоненциальной кривой затухания $\tilde{i}(t, \tilde{a})$ не требует вычисления операции свертки на каждой итерации, что значительно упрощает вычислительный процесс.

4.4. Выводы

- Разработана имитационная модель процессов переноса и релаксации энергии для аппроксимации кинетических кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции.
- Рассмотрены и исследованы несколько подходов к анализу экспериментальных данных с учетом особенностей аппаратуры МСЕФ и электронно-оптической камеры, а именно, оценка параметров моделей Монте-Карло с использованием функции отклика оборудования, кривых затухания эталонного образца, многоэкспоненциальной деконволюции.

Список цитируемой литературы

- [1] K. Vos, A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Biochemistry*, 165 (1987) 55.
 [2] F.N. Chowdhury, Z.S. Kolber, M.D. Barkley, *Rev.Sci.Instr.*, 62 (1991) 47.
 [3] J.R. Lakowicz (1999) *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Глава 5

Фотофизические свойства самоорганизующихся систем порфиринов

Материалы главы опубликованы в Журнале Прикладной Спектроскопии, №66(4) 1999 г., стр. 549-552.

Глава вводит описание фотофизических свойств систем самоорганизующихся порфиринов. Для интерпретации оптических спектров используется простейшая экситонная теория и некалориметрический термодинамический метод. Представлены результаты компьютерного моделирования процессов переноса энергии в самоорганизующемся тетрамере порфиринов и в упорядоченных доменах порфиринов на твердотельной подложке кварцевых пленок. Обсуждаются результаты компьютерного моделирования, приводится сравнение с теорией Фёрстера.

5.1. Введение в моделирование фотофизических процессов систем порфиринов

Понимание фотофизических процессов самоорганизующихся систем порфиринов открывает новые возможности по созданию и управлению молекулярными структурами для различных практических приложений (см Введение). Например, искусственные антенные солнечные элементы на основе самоорганизующихся порфиринов должны быть: 1) эффективной сборочной системой для поглощения видимого света; 2) эффективной системой передачи энергии, т.е. константы скоростей переноса энергии должны значительно превышать константы деактивации энергии в результате других процессов; 3) фотохимически стабильными во времени и устойчивыми к перепадам температур. Данные свойства самоорганизующихся порфиринов сначала следует изучить в жидких растворах, затем считать полученные результаты эталонными для последующего сравнения с твердотельными тонкими пленками. Кроме того, исследования образцов в жидких растворах и тонких пленок могут взаимно дополнять друг друга, комбинируя результаты оптических экспериментов, природу и силу межмолекулярных взаимодействий. Комбинация двух подходов является весьма перспективным направлением в исследовании потенциальных молекулярных кандидатов для антенных систем органических солнечных элементов.

Самоорганизующиеся тетрамеры $[ZnM(4-Py)TrPP]_4$ и упорядоченные домены молекул ZnTOPP являются яркими примерами самоорганизующихся систем порфиринов для потенциального использования в искусственных антеннах. Обе системы исследованы методами оптической спектроскопии. В растворах фотофизические свойства

самоорганизующихся молекул ZnM(4-Py)TrPP и ZnTOPP исследуются достаточно широким набором методов, включая:

- экситонную теорию Каша [1] (для объяснения оптических спектров),
- некалориметрический термодинамический метод [2] (для определения энтальпии и энтропии для различных агрегатов порфиринов),
- параметры затухания флуоресценции и анизотропии (для изучения возбужденных состояний молекул, вовлеченных в процессы переноса энергии, а также геометрические расстояния, рассчитанные на основе теории Фёрстера) [3]
- метод МК.

Оптические спектры и кривые затухания флуоресценции твердотельных пленок красителей подчиняются тем же законам что и для красителей в растворах, за исключением дополнительных эффектов связанных с окружением молекул и их тесной упаковкой в твердотельных слоях. Следует отметить, что оптические свойства пленок, такие как индекс преломления или коэффициент диэлектрической проницаемости, на молекулярном уровне четко не определены. Поэтому, оптические спектры самоорганизующихся порфиринов можно анализировать только качественно, методом сравнения с оптическими спектрами растворов или твердотельных систем, свойства которых очевидны (пленки мономеров). Кинетика затухания флуоресценции имеет вид многоэкспоненциальной функции вследствие переноса энергии между близко расположенными молекулами порфирина. Естественными тушителями или энергетическими ловушками в таких системах могут являться физические дефекты или неустраняемые молекулы примесей. По тем же причинам что и для оптических спектров, интенсивности затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции не могут быть исследованы с помощью аналитических выражений, описывающих процессы переноса энергии в предположении теории Фёрстера или обменных взаимодействий. Тем не менее, стационарные оптические спектры и спектры с временным разрешением могут быть успешно исследованы с помощью имитационных моделей, специально разработанных для подобных систем.

5.2. Фотофизические свойства систем порфиринов в растворах и твердотельных пленках

5.2.1. Энергетические уровни и модель Каша

Наиболее общая теория экситонных взаимодействий в молекулярных агрегатах была предложена Каша (Kasha) [1], а затем успешно адаптирована для описания оптических спектров широкого набора молекулярных структур на основе молекул порфирина [4]. Основное предположение экситонной теории заключается в том что взаимодействие между

возбужденной молекулой и соседней невозбужденной молекулой может быть описано диполь-дипольным приближением. Применение модели Каша допустимо только в том случае, когда перекрытие электронных волновых функций молекул достаточно мало, т.е. молекулы в агрегате сохраняют свою индивидуальность. Наиболее характерный пример вычисления волновых функций и энергетических уровней в диполь-дипольном приближении модели Каша для тетрамера $[ZnM(4-Py)TrPP]_4$ в толуоле рассмотрен в подразд. 5.2.2.

Используя экситонную модель энергетические уровни тетрамера $[ZnM(4-Py)TrPP]_4$ в растворе толуола могут быть вычислены с учетом взаимодействий между параллельными и перпендикулярными дипольными моментами (подразд. 5.2.2.). Для агрегатов на основе димеров, тримеров, и других соединений, включая линейные полимеры, энергетические уровни ожидаются более сложными чем у замкнутого тетрамера. Например, две полосы должны присутствовать в спектре поглощения большого замкнутого агрегата: первая линия, смещенная вниз по отношению к несмещенной позиции линии лигандированного мономера $ZnM(4-Py)TrPP$ образуется в результате взаимодействий между параллельными дипольными моментами переходов в агрегате; вторая более широкая полоса, смещенная в красную область по отношению к позиции линии лигандированного мономера, является результатом взаимодействий между непараллельными дипольными моментами. Для линейных полимеров ожидается одна достаточно широкая полоса, несмещенная по отношению к позиции полосы лигандированных мономеров. Ширина полосы поглощения определяется пространственной структурой линейных полимеров.

Применение экситонной модели теории Каша для интерпретации спектров поглощения порфириновых агрегатов на пленках имеет два критических ограничения: 1) нет очевидного выполнения условий применимости теории Каша, т.к. электронные перекрытия могут быть существенными, что исключает использование диполь-дипольного приближения; 2) свойства молекулярного окружения пленок на твердотельных подложках не достаточно ясно определены, поэтому, энергетические уровни и значения дипольных моментов переходов не могут быть точно вычислены.

В заключение, оптические спектры агрегатов порфиринов на пленках могут быть исследованы только качественным сравнением со спектрами порфиринов в растворах.

Список цитируемой литературы

- [1] Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [2] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [3] Förster, T. *Ann. Physik.* **1948**, *2*, 55.
- [4] Stomphorst, R. G.; Koehorst, R. B. M.; van der Zwan, G.; Benthien, B.; Schaafsma, T. J. *J. Porph. Phtalocyanins* **1999**, *3*, 346.

5.2.2. Оптические свойства самоорганизующегося тетрамера Zn-порфирина: I. Стационарная оптическая спектроскопия

Николай Н. Яцков[#], Роб Б.М. Кухорст, Гарри Донкер, Тьерд Й. Схафсма^{*}

Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

(Journal of Physical Chemistry A, vol. 105(51), 2001, p.11425-11431)

Реферат

Агрегация Zn-монопиридилтрифенилпорфирина в растворах толуола и полистирол/толуола исследована методами оптической спектроскопии. Спектры поглощения, Q-полосы, и спектры флуоресценции демонстрируют температурно-зависимый “красный” сдвиг, который является результатом лигандирования центра Zn-порфирина. Наименьшим агрегатом, удовлетворяющим оптическим спектрам и их концентрационной зависимости, является симметрический тетрамер, в котором каждый атом цинка лигандирован к пиридиловому заместителю соседней молекулы порфирина. Полоса Sore имеет расщепление, величина которого рассчитана с помощью простейшей экситонной теории. Константа равновесия и термодинамические параметры $K = 6.2 \pm 0.8 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-3}$, $\Delta H = 40 \pm 2 \text{ kcalM}^{-1}$, $\Delta S = 150 \pm 10 \text{ CalK}^{-1}\text{M}^{-1}$, полученные для равновесной системы мономер-тетрамер, соответствуют формированию тетрамерной структуры.

Введение

Тонкие пленки порфирина широко исследуются (в том числе методами оптической спектроскопии) по нескольким причинам, одна из которых их потенциальное приложение в органических солнечных ячейках [1,2,3]. Фотогальванические ячейки содержат два светочувствительных слоя молекул порфирина, один из которых действует как электронный донор, другой как акцептор энергии [4,5,6]. Эффективность ячеек может быть улучшена в случае использования светособирающей антенны, передающей энергию электронного возбуждения в светочувствительную область ячейки, где происходит разделение заряда.

[#] командирован кафедрой системного анализа, Белорусский Государственный Университет, 4, Пр-т Ф. Скарины, Минск, 220050, Республика Беларусь

^{*} Автор для переписки: Tel: +31-317482044; Fax: + 31-317482725; e-mail: Tjeerd.Schaafsma@mac.mf.wau.nl

Как и в естественных фотосинтетических антенных комплексах [7,8,9], эффективность передачи энергии зависит от относительной позиции и ориентации вовлеченных порфиринов. Различные ансамбли порфиринов на основе (не)ковалентных связей изучены с целью определения их фотофизических свойств, в том числе внутренней передачи энергии [10,11,12,13,14]. Несмотря на значительные успехи в изучении возбужденных состояний ансамблей порфиринов, полное объяснение свойств возбужденных состояний не получено.

В данной статье (I) изложены результаты исследований стационарных спектров поглощения и люминесценции модельной системы самоорганизующегося симметричного тетрамера в растворе толуола, на основе молекул Zn-монопиридилтрифенилпорфирина ($ZnM(4-Py)TrPP$, Рис. 1), наилучшего кандидата для самоорганизующихся агрегатов [15,16,17].

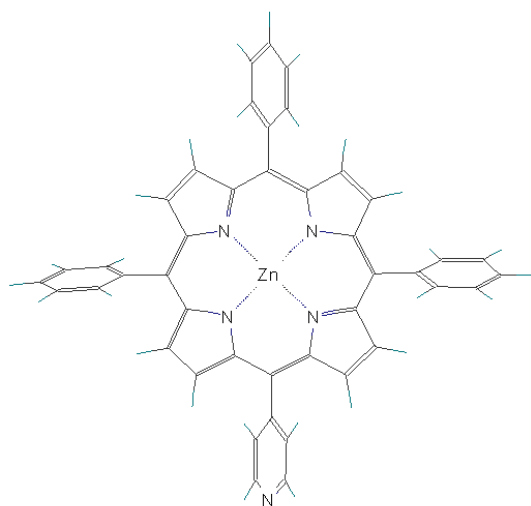


Рис. 1. Структура молекулы $ZnM(4-Py)TrPP$.

Структура основного состояния тетрамера не может быть определена из расчетов 1H NMR циркулярных смещений [16,18,19,20] вследствие низкой растворимости тетрамеров в толуоле. Поэтому, структура вычислена с помощью программы Chem-X [21]. В данной работе приводятся термодинамические параметры основного состояния тетрамера, свойства возбужденных состояний описываются простейшей экситонной теорией. Во второй статье (II) количественно исследованы параметры возбужденных состояний тетрамеров на базе экспериментов по измерению кинетики затухания флуоресценции и анизотропии.

Обе статьи являются частью программы, в основе которой лежит исследование фотофизических процессов в определенном агрегате порфиринов. Затем будут исследоваться аналогичные процессы в (не)упорядоченных твердотельных пленках порфирина, являющихся примерами светособирающих антенн в органических солнечных ячейках.

В экспериментах данной работы Zn-тетрафинилпорфирина ($ZnTPP$) в очищенном растворе толуоле и в толуол/пиридине (1:10 v/v) используется как эталонный образец для (не)лигандированных молекул. Аналогичные исследования проведены с другими производными Zn-тетрафинилпорфирина, включая Zn-тетраоктилфенилпорфирина ($ZnTOPP$) [22].

Экспериментальные методы

Химикаты

Мезотетрофенилпорфирина по свободному основанию (H_2TPP) и производная с одной мезо-фениловой группой замещенной на мезо-пиридиловую, монопиридилтрифенилпорфирина по свободному основанию ($H_2M(4-Py)TrPP$), синтезированы с использованием пиррола и бензальдегида, а также бензальдегида и смеси бензальдегида с 4-пиридинкарбальдегида, соответственно, с использованием стандартных процедур [23]. Цинк добавлялся в свободный порфирин в результате сливания в растворе диметилформамида (DMF) в условиях избытка хлорида цинка [24], приводя к образованию $ZnTPP$ и $ZnM(4-Py)TrPP$, соответственно. Порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck, silica gel 60) с хлороформом в элюенте. Чистота очистки порфиринов составляла >99%, что подтверждается тонкослойной хроматографией и спектральными характеристиками.

Для оптических измерений растворы подготовлены в перегнанном над натрием толуоле (Merck, p.a.) или в вязких растворах полистирол/толуола (PS/Tol). Безводный пиридин (Aldrich) использовался без дополнительной очистки или сушки.

Измерения стационарных спектров поглощения и испускания

Спектрофотометры Cary 5E, Perkin Elmer LS5, Fluorolog 3-22 Jobin Yvon использовались для снятия электронных спектров поглощения и испускания. Спектрофотометр Fluorolog был дополнительно оборудован двумя электронными поляризаторами Glann-Thompson UV polarizers (Model 1008 Dual Auto Polarizer) для измерения спектров поляризации флуоресценции. Для изучения эффектов лигандирования пиридина, спектры поглощения и флуоресценции измерялись для растворов $\approx 2.2 \cdot 10^{-5}$ и $1.6 \cdot 10^{-5}$ М $ZnTPP$ в чистом толуоле и в толуоле с 10^{-4} М пиридина, соответственно. Комплексаия $ZnM(4-Py)TrPP$ (через межмолекулярное лигандирование к центру цинка другого порфирина к пиридиловому заместителю соседнего порфирина) изучалось измерением спектров поглощения и флуоресценции молекулярных растворов концентрации $2.2 \cdot 10^{-6}$ - $8.0 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле в диапазоне температур 10-55°C. Стационарные оптические спектры $ZnM(4-Py)TrPP$ в PS/Tol сняты для изучения переноса энергии в молекулярном агрегате.

Результаты

Температурно-зависимые спектры поглощения расположены на Рис. 2 для следующих растворов-образцов – (A): $\approx 2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в толуоле, (B): $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в толуоле/ 10^{-4} М пиридине и (C): $\approx 4.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TrPP в толуоле.

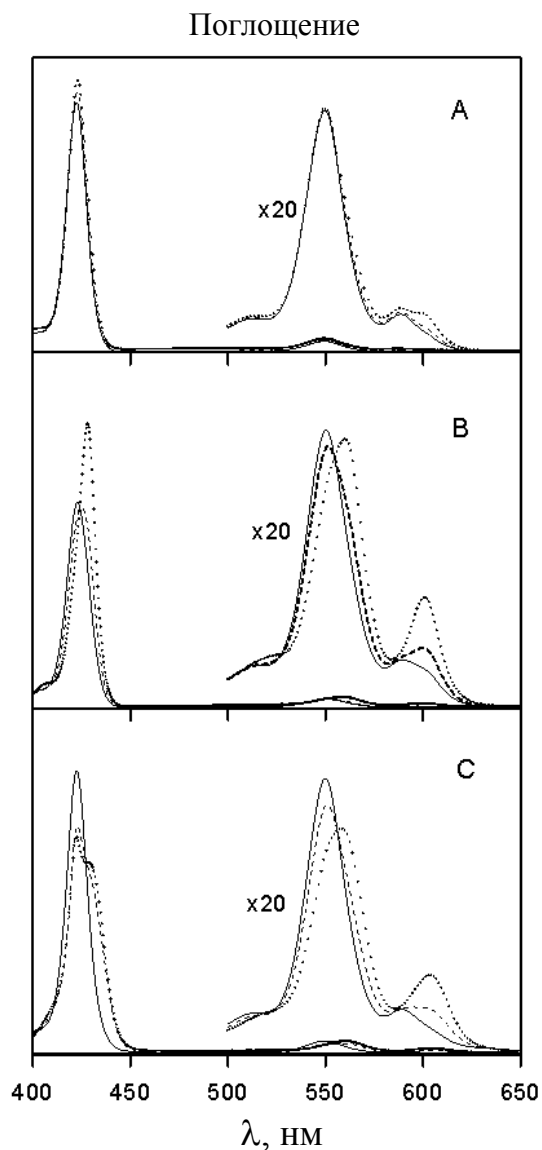


Рис. 2. Влияние температуры на спектры поглощения. (A) $\approx 2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в толуоле, (B) $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в смеси толуола/ 10^{-4} М пиридина, (C) $\approx 4.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TrPP в толуоле. Сплошная линия: 55°C; штриховая линия: 35°C; пунктирная линия: 10°C.

Все образцы демонстрируют подобные спектры на высоких температурах (55°C), с максимумами 550 и 595 нм для полос Q(0,1) и Q(0,0), соответственно, и 423 нм для полосы Soret. Однако спектры поглощения образцов (A), (B), и (C) изменяются с уменьшением температуры. Уменьшение температуры образца (A) с 55 до 10°C приводит к минимальным искажениям спектра поглощения (Рис. 2A). Очевидно, несмотря на очистку в перегнанном над натрием толуоле некоторое количество воды присутствует в очищенном толуоле, что приводит к появлению небольшого сдвига в сравнении со спектрами ZnTPP в неочищенном толуоле. Т.к. сила лигандирования молекулы воды намного меньше чем у пиридина, смещение вследствие лигандирования также значительно меньше [25,26]. Аналогичное изменение температуры приводит к смещению максимумов Q(0,0), Q(0,1) полос поглощения и полосы Soret образца (B) от 589 до 601 нм, от 550 до 561 нм, и от 423 до 428 нм (Рис. 2B), в то время как для образца (C) наблюдаются смещения от 589 до 604 нм и от 550 до 560 нм для полос Q(0,0) и Q(0,1), соответственно.

При 10°C полоса Соре разделена на две компоненты, одна из которых смещена в "красную" область (от 422 до 430 нм), другая практически не смещена по отношению к полосе мономера (55°C, 423 нм).

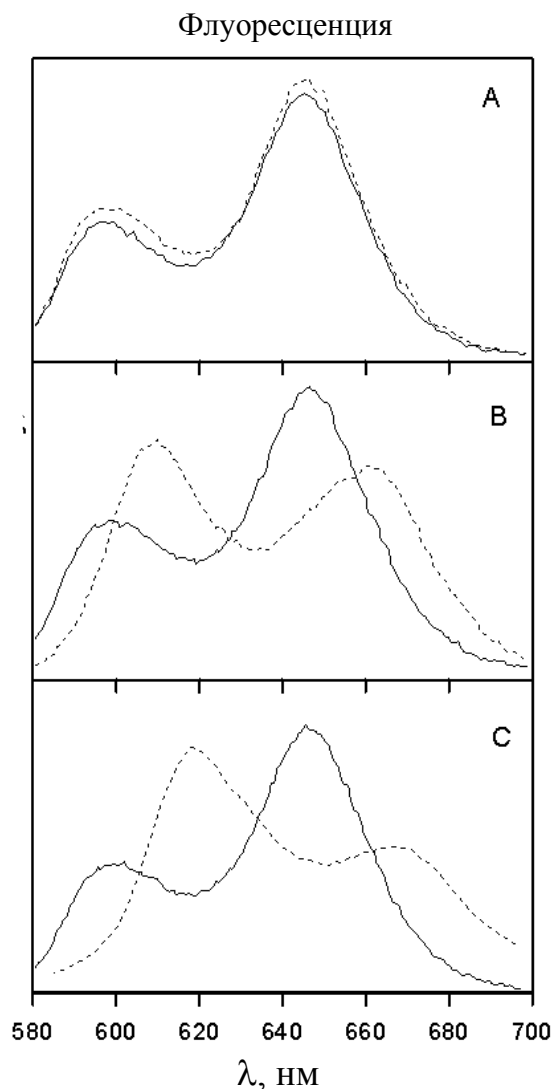


Рис.3. Эффект влияния температуры на спектры испускания. (A) $\approx 2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в толуоле, (B) $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP в смеси толуола/ 10^{-4} М пиридина, (C) $\approx 4.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TPP в толуоле. Сплошная линия: 55°C; штрихованная линия: 10°C. Возбуждение всех образцов производилось на максимуме полосы Q(0,1).

Стационарные спектры анизотропии флуоресценции $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP и такой же концентрации ZnM(4-Py)TPP в PS/Tol, измеренные при 10°C, представлены на Рис. 4. Среднее значение по спектру анизотропии ZnTPP (Рис. 4А) варьируется около значения 0.1. Средняя анизотропия ZnM(4-Py)TPP (Рис. 4В) лежит ниже среднего значения для ZnTPP и имеет два минимума на 625 и 675 нм и два максимума на 600 и 650 нм.

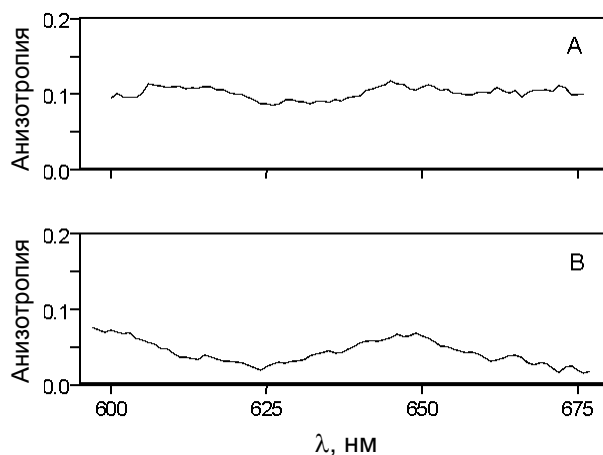


Рис. 4. Спектр анизотропии флуоресценции. (A) $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnTPP; (B) $\approx 1.6 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TPP, оба в PS/Tol. T = 10°C. Возбуждение производилось на максимуме полосы Q(0,1).

Спектры испускания флуоресценции исследуемых систем порфирина (10°C и 55°C) представлены в Рис. 3. Возбуждение всех образцов производилось на максимуме полосы Q(0,1). При 10°C спектры люминесценции образца (B) смещены в длинноволновую область по отношению к образцу (A) (Рис. 3А,В), а интенсивность полосы Q(0,0) значительно выше полосы лигандированных металопорфиринов Q(0,1) [27]. Для образца (C) при 10°C (Рис. 3С) сдвиги в спектре флуоресценции напоминают аналогичные сдвиги в спектре образца (B) (Рис. 3В).

Обсуждение

Изменения полос *Sore* и Q-полос (см. Рис. 2B) обусловлено координацией молекул пиридина к атому металла молекул ZnTPP при 10°C. Из сдвигов полос *Sore* и Q-полос при 10°C, можно сделать вывод о почти полном лигандировании молекул ZnTPP с пиридином [28], в то время как при 55°C константа равновесия K для равновесия $ZnP + L = ZnP \cdot L$ намного меньше. Для молекул ZnM(4-Py)TrPP уменьшение температуры раствора приводит к взаимному соединению через цинк-пиридиновую лиганду, что подтверждается смещением Q-полос в спектре поглощения в диапазоне изменения температур от 55 до 10°C (Рис. 2C) [16,25]. Смещения Q-полос, напоминают аналогичные сдвиги для образца (B) и, следовательно, обусловлены увеличением концентрации лигандированных молекул в результате охлаждения раствора до 10°C. Подобное расщепление полосы *Sore* наблюдалось в растворах $CHCl_3$ [16], а уширение при 25°C в растворах толуола и CH_2Cl_2 [3]. Расщепление полосы *Sore* предполагает наличие только 50 % лигандированных форм, что подтверждается димерной моделью, предложенной в [3], но противоречит выводам, следующим из сдвигов Q-полос. Полимерная структура молекул ZnM(4-Py)TrPP, наблюдаемая в растворах $CHCl_3$ при концентрациях порядка 10^{-2} М [16], не может быть принята для объяснения наших результатов, ввиду того что исследовались низкие концентрации молекул ($\approx 4.0 \cdot 10^{-5}$ М).

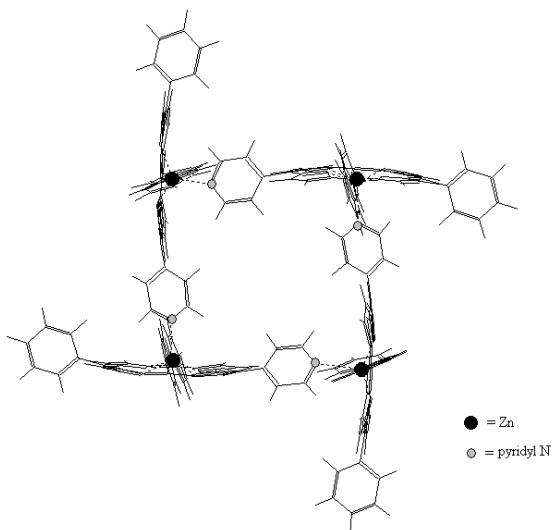


Рис. 5. Структура тетрамера ZnM(4-Py)TrPP, построенная с помощью программы Chem X.

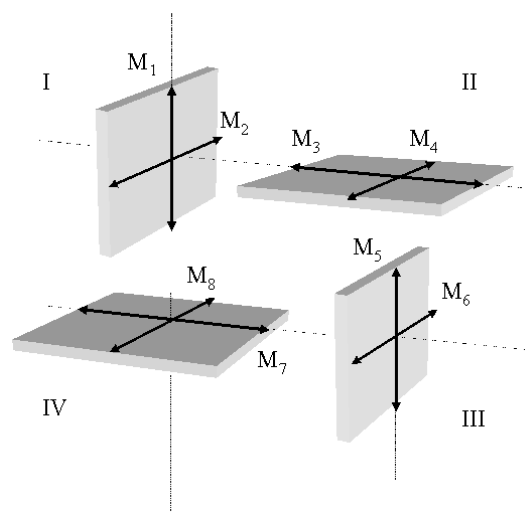


Рис. 6. Структурная схема расположения моментов переходов (M_i , $i=1, \dots, 8$) в тетрамере молекул ZnM(4-Py)TrPP. Порфирины в агрегате пронумерованы I-IV.

Учитывая смещение Q-полос поглощения, можно предположить, что простейшей структурой, объясняющей поведение спектров поглощения, является симметричный тетрамер, схематично показанный на Рис. 5. Расщепление полосы *Sore* для тетрамера

объясняется диполь-дипольными взаимодействиями [29,30,31] в состоянии S_2 между двумя молекулами, плоскости которых взаимно-перпендикулярны (Рис. 6).

Волновая функция основного состояния тетрамера записывается в следующем виде

$$\Psi_G = \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV}, \quad (1)$$

где $\Psi_I, \Psi_{II}, \Psi_{III}, \Psi_{IV}$ – волновые функции основного состояния молекул I, II, III и IV, соответственно. Оператор Гамильтона для тетрамера имеет вид

$$H = H_I + H_{II} + H_{III} + H_{IV} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^8 V_{ij}, \quad (2)$$

где $H_I, H_{II}, H_{III}, H_{IV}$ – гамильтонианы для изолированных молекул I, II, III, и IV; V_{ij} , $i=1, \dots, 8$ и $j=1, \dots, 8$ – межмолекулярный потенциал возмущения.

Волновая функция для возбужденного состояния тетрамера записывается в виде

$$\begin{aligned} \Psi_E = & a \Psi_I^{*1} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} + b \Psi_I^{*2} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} + c \Psi_I \Psi_{II}^{*3} \Psi_{III} \Psi_{IV} + d \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III}^{*4} \Psi_{IV} \\ & + e \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III}^{*5} \Psi_{IV} + f \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III}^{*6} \Psi_{IV} + g \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV}^{*7} + h \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV}^{*8} \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Psi_I^{*1}, \Psi_I^{*2}, \Psi_{II}^{*3}, \Psi_{II}^{*4}, \Psi_{III}^{*5}, \Psi_{III}^{*6}, \Psi_{IV}^{*7}, \Psi_{IV}^{*8}$ – волновые функции возбужденных состояний, соответствующие 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-му дипольным моментам переходов молекул # I, II, III и IV; a, b, c, d, e, f, g, h – неизвестные коэффициенты.

Решением для данной системы является набор значений энергий \bar{E}_E и коэффициентов собственных волновых функций $\bar{\Psi}_E$ [30] восьми возбужденных состояний

$$\bar{E}_E = \begin{bmatrix} \tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{15} \\ \tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{15} \\ \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{15} \\ \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{15} \\ \tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{48} \\ \tilde{\varepsilon} - \varepsilon_{48} \\ \tilde{\varepsilon} - 2\varepsilon_{24} + \varepsilon_{48} \\ \tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_{24} + \varepsilon_{48} \end{bmatrix} \quad \bar{\Psi}_E = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Полагая $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, $i = 1, \dots, 8$ и $j = 1, \dots, 8$, ненулевые значения $\varepsilon_{15} = \varepsilon_{37}$, $\varepsilon_{48} = \varepsilon_{26}$, $\varepsilon_{28} = \varepsilon_{24} = \varepsilon_{46} = \varepsilon_{68}$ следующие

$$\begin{aligned}\varepsilon_{15} &= \int \int \int \int \Psi_I^{*1} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} V_{15} \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III}^{*5} \Psi_{III} \Psi_{IV} d\tau_I d\tau_{II} d\tau_{III} d\tau_{IV} \\ \varepsilon_{24} &= \int \int \int \int \Psi_{II}^{*2} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} V_{24} \Psi_I \Psi_{II}^{*4} \Psi_{III} \Psi_{IV} d\tau_I d\tau_{II} d\tau_{III} d\tau_{IV} \\ \varepsilon_{48} &= \int \int \int \int \Psi_I \Psi_{II}^{*4} \Psi_{III} \Psi_{IV} V_{48} \Psi_I \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV}^{*8} d\tau_I d\tau_{II} d\tau_{III} d\tau_{IV}\end{aligned}\quad (5)$$

где $\tilde{\varepsilon} = E^* + 3E_G + D^*$; E^{**} – энергия возбужденного состояния изолированного мономера; E_G – энергия основного состояния мономера, D^* – энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса в возбужденном состоянии

$$D^* (= \varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11}) = \int \int \int \int \Psi_I^{*1} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} V_{11} \Psi_I^{*1} \Psi_{II} \Psi_{III} \Psi_{IV} d\tau_I d\tau_{II} d\tau_{III} d\tau_{IV}, \quad i=1, \dots, 8 \quad (6)$$

Выражение (4) дает два разрешенных перехода, один из которых вырожден с энергией $\tilde{\varepsilon} + \varepsilon_{15}$, а другой не вырожден с энергией $\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_{24} + \varepsilon_{48}$. Вычислим энергетический зазор ΔE между двумя разрешенными переходами. Используя оптический спектр мономера $ZnM(4-Py)TPP$ в толуоле [32], значение дипольного момента полосы $Soret$ равна $9.5 \pm 0.5 D$. Используя точечно-дипольное приближением для вычисления межмолекулярного потенциала возмущения, энергетический зазор ΔE между разрешенными переходами тетрамера составляет $480 \pm 50 \text{ см}^{-1}$, что соответствует экспериментальному расщеплению полосы $Soret \sim 440 \text{ см}^{-1}$. Относительные энергетические уровни и переходы для мономеров, лигандированных мономеров и тетрамерных дипольных структур показаны на Рис. 7.

*1 Для структуры тетрамера в вакууме, рассчитанной с использованием программы Chem-X, расстояния между центрами ≈ 10 для соседних порфиринов и $\approx 14 \text{ \AA}$ для угловых молекул.

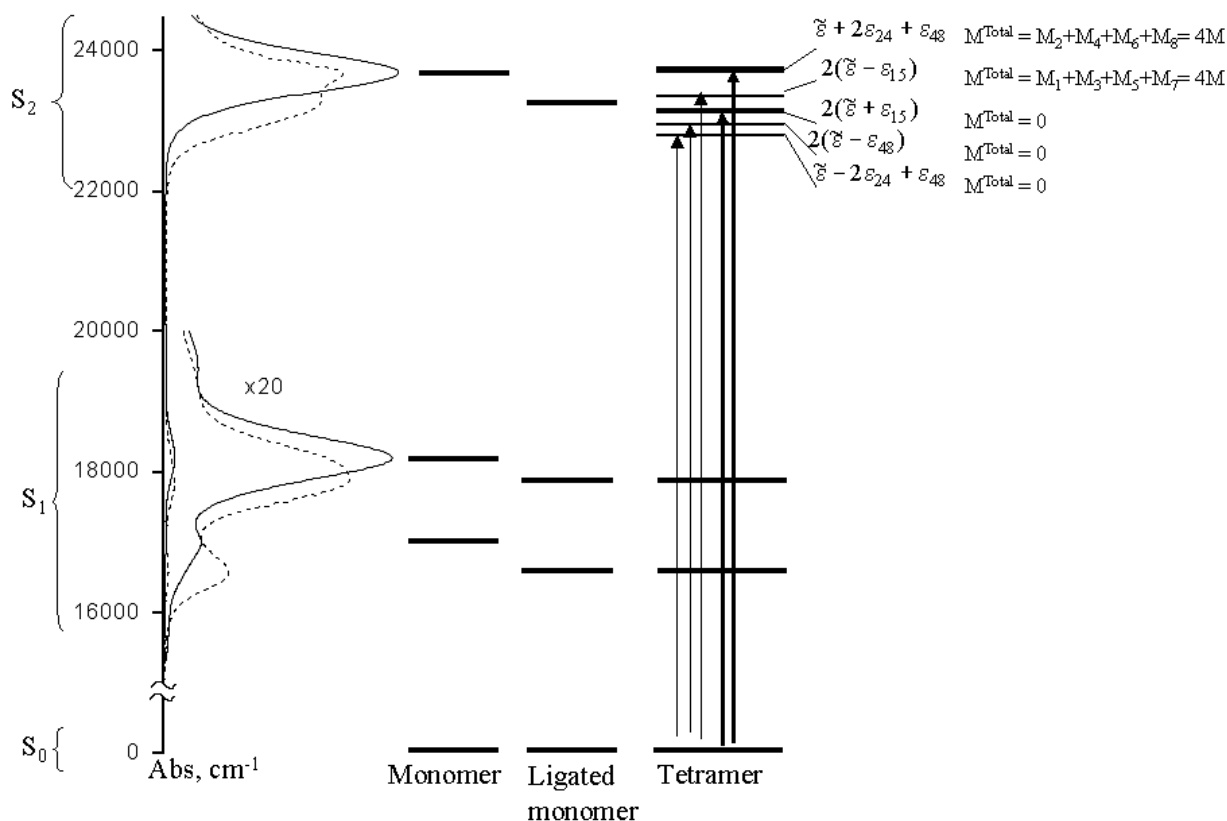


Рис. 7. Энергетические электронные уровни мономеров порфирина и тетрамера, рассчитанные на основе экситонной модели (см текст). Толстые и тонкие стрелки обозначают разрешенные и запрещенные переходы соответственно.

Согласно экситонной модели компонента полосы Sore, смещенная в “красную” область по отношению к позиции нелигандированного мономера, образуется в результате суперпозиции двух переходов диполь-дипольных взаимодействий, т.е. M_1/M_5 и M_3/M_7 . Общий момент перехода красно-смещенной компоненты -- $M_{\text{Shift}}^{\text{Total}} = M_1 + M_3 + M_5 + M_7 = 4M$. Полоса $32 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ смещена в “красную” область по отношению к позиции лигандированного мономера, является слишком малой величиной для разрешения спектра поглощения. Несмещенная компонента по отношению к позиции нелигандированного мономера образуется в результате взаимодействия четырех параллельных дипольных моментов ($M_2, M_4, M_6,$ и M_8), дипольный момент перехода данной полосы равен $M_{\text{Unshift}}^{\text{Total}} = M_2 + M_4 + M_6 + M_8 = 4M$. Данная полоса значительно смещена в “синюю” область спектра ($\Delta E \sim 480 \text{ cm}^{-1}$) по отношению к позиции лигандированного мономера. Рассчитанные значения дипольных моментов находятся в согласии с величинами расщепления полс Sore. Красный сдвиг Q-полос образуется в результате аксиального лигандирования цинко-порфиринов, т.к. экситонные взаимодействия между состояниями S_1 пренебрежительно малы ввиду малых величин моментов переходов. Следует отметить, что рассмотрение полной модели диполь-

дипольных взаимодействий [33] меняет результаты вычислений незначительно, различие в расчетах не составляет более 10%.

Точки равновесия на 560 и 580 нм в спектре поглощения (Рис. 2) указывают на наличие равновесного сдвига между двумя видами молекулярных соединений, поглощающими на разных длинах волн при постоянной общей концентрации. Спектр молекул $2.2 \cdot 10^{-6}$ М ZnTM(4-Py)TrPP при 55°C и спектр $8.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnTM(4-Py)TrPP при 15°C соответствуют нелигандированным и лигандированным мономерам ZnM(4-Py)TrPP*, соответственно. Данный вывод подтверждается фактом того, что спектр испускания для двух указанных концентраций не изменяется в зависимости от длины волны возбуждения $\lambda = 415, 420, 425, 430$ и 435 нм. Это значит, что спектры при произвольных промежуточных концентрациях являются линейной комбинацией спектров двух вышеупомянутых видов. Используя общую концентрацию порфирина в растворе, концентрация лигандированных и нелигандированных молекул ZnM(4-Py)TrPP при различных температурах может быть определена достаточно точно. Применяя закон Ламберта-Беера (Lambert-Beer's) для расчета спектров поглощения лигандированных и нелигандированных видов, спектр поглощения для заданной общей концентрации $C_{\text{tot}} = C_{\text{ZnP}}^{\text{T}} + C_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}^{\text{T}}$ в зависимости от длин волн и температур вычисляется следующим образом:

$$A_{\text{tot}}^{\text{T}}(\lambda) = \{C_{\text{ZnP}}^{\text{T}} \cdot \varepsilon_{\text{ZnP}}(\lambda) + C_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}^{\text{T}} \cdot \varepsilon_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}(\lambda)\} \cdot l, \quad (7)$$

где $A_{\text{tot}}^{\text{T}}(\lambda)$ – общее поглощение при температуре T ($^{\circ}\text{C}$) на длине волны λ (нм); C_{tot} – общая молярная концентрация ZnM(4-Py)TrPP, а C_{ZnP} , $C_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}$ – концентрации лигандированных и нелигандированных видов мономеров порфирина, соответственно; ε_{ZnP} и $\varepsilon_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}$ – молярный коэффициент экстракции ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), полагается константой в рассмотренном диапазоне температур и l – оптическая длина кюветы (1 см). Используя экспериментальные спектры поглощения, т.е. $A_{2.2 \cdot 10^{-6} \text{ М}}^{55^{\circ}\text{C}}(\lambda)$, $A_{8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}}^{15^{\circ}\text{C}}(\lambda)$ растворов $2.2 \cdot 10^{-6}$ и $8.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnTM(4-Py)TrPP при 55 и 15°C , соответственно, и с учетом $\varepsilon_{\text{ZnP}}(550 \text{ нм}) = 22.000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и $\varepsilon_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}(560 \text{ нм}) = 20.000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [3], выражение (7) становится

$$A_{\text{tot}}^{\text{T}}(\lambda) = C_{\text{ZnP}}^{\text{T}} \cdot \frac{A_{2.2 \cdot 10^{-6} \text{ М}}^{55^{\circ}\text{C}}(\lambda) \cdot \varepsilon_{\text{ZnP}}(550 \text{ нм})}{A_{2.2 \cdot 10^{-6} \text{ М}}^{55^{\circ}\text{C}}(550 \text{ нм})} + C_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}^{\text{T}} \cdot \frac{A_{8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}}^{15^{\circ}\text{C}}(\lambda) \cdot \varepsilon_{\text{ZnP}\cdot\text{L}}(560 \text{ нм})}{A_{8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}}^{15^{\circ}\text{C}}(560 \text{ нм})} \quad (8)$$

*В данном контексте лигандированные мономеры ZnM(4-Py)TrPP соответствуют спектру поглощения $8.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnTM(4-Py)TrPP при 15°C .

Таким образом, концентрации $C_{ZnP}^T, C_{ZnP\cdot L}^T$ нелигандированных и лигандированных порфиринов могут быть рассчитаны по формуле (8). Графические результаты для трех концентраций молекул ZnM(Py-4)TrPP показаны на Рис. 8.

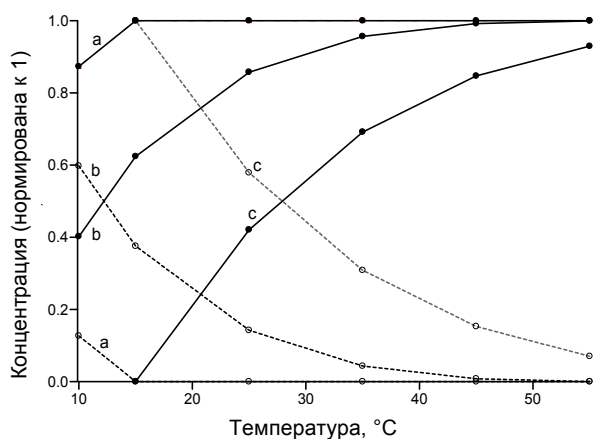


Рис. 8. Температурная зависимость концентрации нелигандированных мономеров \tilde{C}_{ZnP} (сплошные линии) и лигандированных мономеров $\tilde{C}_{ZnP\cdot L}$ (штрихованные линии) (набор а) $2.2 \cdot 10^{-6}$ М, (набор б) $2.2 \cdot 10^{-5}$ М и (набор с) $8.0 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TrPP. $\tilde{C}_{ZnP} + \tilde{C}_{ZnP\cdot L}$ нормировано к 1.

Вследствие значительного перекрытия спектров поглощения и испускания нелигандированных и лигандированных молекул ZnM(4-Py)TrPP, а также с учетом энергетического зазора между их основными возбужденными синглетными состояниями (589 нм и 604 нм, соответственно) в нециклических комплексах (димеры, тримеры и олигомеры) может осуществляться однонаправленный перенос энергии от возбужденного нелигандированного порфирина к соседнему лигандированному виду. Другими словами, включения нелигандированных мономеров в данные структуры должно приводить к уменьшению квантового выхода флуоресценции нелигандированных видов вследствие переноса энергии на лигандированные молекулы и одновременное увеличение выхода флуоресценции лигандированных порфиринов. Температурная зависимость спектров флуоресценции (возбуждения на 550 нм) не противоречит различным гипотезам, что будет показано ниже. Температурная зависимость спектров флуоресценции $2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnTM(4-Py)TrPP может быть рассчитана аналогично спектрам поглощения. Общая интенсивность флуоресценции порфиринов $I_{tot}^T(\lambda)$ при температуре Т, состоящая из интенсивностей нелигандированных и лигандированных цинко-порфиринов есть:

$$I_{tot}^T(\lambda) = I_{ZnP}^T(\lambda) + I_{ZnP\cdot L}^T(\lambda) \quad (9)$$

Отметим, для $2.2 \cdot 10^{-6}$ М растворов спектр флуоресценции при 55°C ($I_{2.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}^{55^\circ\text{C}}(\lambda)$) в выражении (10) образуется от 100% содержания нелигандированных мономеров. Аналогично, для $8.0 \cdot 10^{-5}$ М растворов спектр флуоресценции на 10°C ($I_{8.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}}^{10^\circ\text{C}}(\lambda)$) в (11) соответствует 100% содержанию лигандированных видов.

Расчеты приведены в предположении линейной зависимости спектров флуоресценции от относительно концентрации молекул. Тогда

$$I_{ZnP}^T(\lambda) = (C_{ZnP}^T / 2.2 \cdot 10^{-6}) \cdot I_{2.2 \cdot 10^{-6} M}^{55^\circ C}(\lambda) \quad (10)$$

$$I_{ZnP \cdot L}^T(\lambda) = (C_{ZnP \cdot L}^T / 8.0 \cdot 10^{-5}) \cdot I_{8.0 \cdot 10^{-5} M}^{10^\circ C}(\lambda) \quad (11)$$

где C_{ZnP}^T и $C_{ZnP \cdot L}^T$ – оценки концентраций нелигандированных и лигандированных мономеров.

Комбинация выражений (9)-(11) приводит к

$$I_{tot}^T(\lambda) = (C_{ZnP}^T / 2.2 \cdot 10^{-6}) \cdot I_{2.2 \cdot 10^{-6} M}^{55^\circ C}(\lambda) + (C_{ZnP \cdot L}^T / 8.0 \cdot 10^{-5}) \cdot I_{8.0 \cdot 10^{-5} M}^{10^\circ C}(\lambda) \quad (12)$$

Формула для расчета спектров содержит такие же вклады ZnP и ZnP·L какие были экспериментально найдены из температурной зависимости спектров поглощения. Данный результат противоречит гипотезам нециклических (незамкнутых) структур, но в согласии с предложенной моделью тетрамера.

Стационарное значение анизотропии ZnM(4-Py)TPP как минимум в два раза меньше в максимуме Q(0,1)-перехода в сравнении со спектром ZnTPP (Ри. 4А). Запишем уравнение Пера (Perrin) для стационарной анизотропии

$$r = \beta_0 / (1 + (\tau / \phi)), \quad (13)$$

где β_0 – величина изначальной анизотропии, τ - время затухания флуоресценции, ϕ - эффективный объем вращения молекулы. Отметим, для цинко-порфиринов в вязких растворах PS/Tol $\tau / \phi \ll 1$ (как будет показано в статье II), т.е величина стационарной анизотропии может быть аппроксимирована как $r = \beta_0$. Из Рис. 4 следует, что для мономеров $\beta_0 \sim 0.1$, а для тетрамеров ~ 0.025 на максимуме перехода Q(0,1). Уменьшение величины начальной анизотропии является явным подтверждением наличия дополнительного источника деполаризации в тетрамере, что и ожидается вследствие процессов переноса энергии внутри тетрамера. Увеличение стационарной анизотропии на 600 нм и 650 нм подтверждает присутствие некоторой доли нелигандированных мономеров. Эффекты передачи энергии на временную зависимость анизотропии флуоресценции подробно рассмотрены в части II.

Изменения в спектре поглощения характерные для тетрамера могут быть количественно подтверждены исследованием реакции равновесия с помощью некалориметрического термодинамического метода [34]. Несмотря на ограниченную

точность метода, его результат является дополнительным аргументом в пользу равновесия мономер-тетрамер. В общем случае, константа равновесия $K_{[M_n]}$ для набора реакций $n \cdot [M] = [M_n]$ может быть вычислена из следующего выражения [34]

$$K_{[M_n]} = [M_n]/[M]^n, \quad (14)$$

где $[M]$ и $[M_n]$ – молярные концентрации мономера и агрегата состоящего из n лигандированных молекул, соответственно. С учетом концентрации нелигандированных и лигандированных порфиринов и выражения (14), энтальпия ΔH и энтропия ΔS для молекул n может быть вычислена из углов наклона линии Вант-Гоффа (van 't Hoff plots) [34].

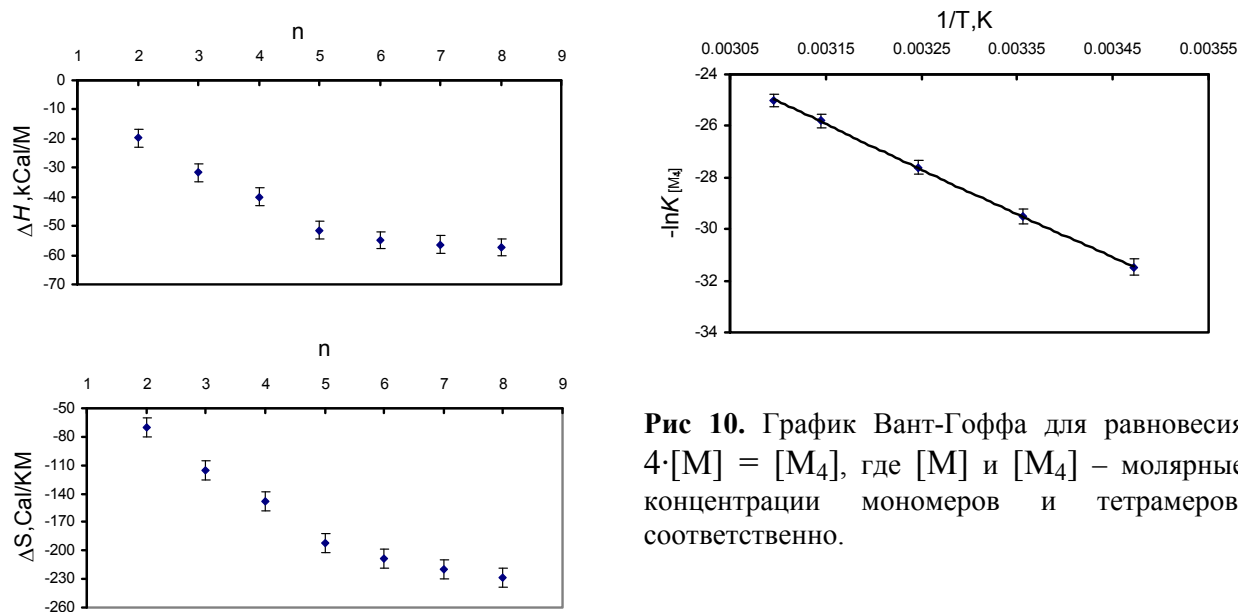


Рис 10. График Вант-Гоффа для равновесия $4 \cdot [M] = [M_4]$, где $[M]$ и $[M_4]$ – молярные концентрации мономеров и тетрамеров, соответственно.

Рис. 9. Энтальпия ΔH и энтропия ΔS для равновесия между n молекулами M и агрегатом M_n .

На Рис. 9 представлены значения ΔH и ΔS для агрегатов сформированных $n = 2, \dots, 8$ лигандированными молекулами. Величины $n = 2, 3, 7, 8$ должны быть исключены из рассмотрения, т.к. их линии Вант-Гоффа имеют нелинейный вид. Это подразумевает наличие равновесия более чем двух видов, что противоречит нахождению точки равновесия в оптических спектрах. Также, величины ΔS не изменяются существенно для значений $n \geq 6$, указывая на то что гипотезы об агрегатах больших размеров ($n \geq 6$) должны быть отклонены, оставляя для рассмотрения агрегаты размеров $n = 4$ и 5 молекул. Наименьший агрегат имеет $n = 4$, что согласуется с результатами расчетов экситонного расщепления полосы *Sore*. Аналогичные расчеты для пентамера ($n=5$) и гексамера ($n=6$) приводят к более сложным спектрам. Для тетрамеров участвующих в реакции, расчетные

значения $K_{[M_n]}$, ΔH , и ΔS составляют $6.2 \pm 0.8 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-3}$, $40 \pm 2 \text{ kcalM}^{-1}$, и $150 \pm 10 \text{ CalK}^{-1}\text{M}^{-1}$, соответственно. График Ван-Гоффа расположен на Рис. 10. ΔH для координации молекул $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ в тетрамерный комплекс составляет $\sim 10 \text{ kcalM}^{-1}$ и соответствует расчетным значениям для равновесия ZnTPP /пиридин [35,36]. ΔS практически на порядок превышает значение для лигандированного пиридином ZnTPP [35,36], что также подтверждает формирование относительно большой замкнутой структуры.

Выводы

Результаты данной работы позволяют сделать следующие выводы:

- эффекты понижения температуры или увеличения концентрации $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ в толуоле на спектры поглощения и испускания объясняются агрегацией порфиринов;
- смещения Q-полос в спектрах поглощения и испускания обусловлены координацией металлического центра одной молекулы $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ к пиридиловому заместителю другой соседней молекулы. Экситонные взаимодействия пренебрежительно малы для состояния S_1 ;
- расщепление полос Core в спектре поглощения происходит вследствие экситонных взаимодействий в состоянии S_2 между четырьмя взаимно перпендикулярными молекулами $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ в структуре, в которой атом цинка лигандирован к пиридиловому заместителю соседней молекулы;
- симметрический тетрамер – наименьший комплекс, удовлетворяющий наблюдаемым сдвигам в оптических спектрах;
- оцененные термодинамические параметры согласуются с параметрами для тетрамера.

Выводы данной статьи подтверждены результатами оптических исследований с разрешением по времени (статья II).

Список цитируемой литературы

- [1] Schaafsma, T. J. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **1995**, 38, 349.
- [2] Leray, I.; Vernières, M. C.; Pansu, R.; Bied-Charreton, C.; Faure, J. *Thin Solid Films* **1997**, 303, 295.
- [3] Takahashi, K.; Komura, T.; Imanaga, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 386.
- [4] Savenije, T. J.; Koehorst, R. B. M.; Schaafsma, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 363.
- [5] Günster, S.; Siebentritt, S.; Meissner, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1993**, 230, 351.
- [6] Wöhrle, D.; Tennigkeit, B.; Elbe, J.; Kreienhop, L.; Schnurpfeil, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1993**, 230, 221.
- [7] Larkum, A. W. D.; Barrett, J. *Adv. Bot. Res.* **1983**, 10, 1.
- [8] Scheer, H.; Siegried, S.; de Gruyter, W. *Photosynthetic Light-Harvesting Systems*; Springer: Berlin, 1988.
- [9] Karrasch, S.; Bullough, P.A.; Ghosh, R. *EMBO J.* **1995**, 14, 631.

- [10] Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Scandola, F.; Alessio, E.; Gianferrara, T.; Marzilli, L. G. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2668.
- [11] Rubtsov, I. V.; Kobuke, Y.; Miyaji, H.; Yoshihara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 323.
- [12] Lawrence, D.; Jiang, I.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- [13] Li, F.; Gentemann, S.; Kalsbeck, W. A.; Seth, J.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1245.
- [14] van Patten, P. J.; Shreve, A. P.; Lindsey, J. S.; Donohoe, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209.
- [15] Alessio, E.; Gremia, S.; Mestroni, S.; Iengo, E.; Srnova, I.; Slof, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 869.
- [16] Fleischer, E. B.; Shachter, A. M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763.
- [17] Shachter, A. M.; Fleischer, E. B.; Haltiwanger, R. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 60.
- [18] Abraham, R. J. *J. Mol. Phys.* **1961**, *4*, 145.
- [19] Hofstra, U.; Koehorst, R. B. M.; Schaafsma, T. J. *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 1069.
- [20] Koehorst, R. B. M.; Hofstra, U.; Schaafsma, T. J. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 167.
- [21] *Chem-X*; Chemical Design Ltd: Oxon, England, 1993.
- [22] Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; van Hoek, A.; van Schaik, W.; Yatskou, M. M.; Schaafsma, T. J. *J. Phys. Chem. B*, submitted.
- [23] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Organic Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [24] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
- [25] Nardo; J. V.; Dawson, J. H. *Inorg. Chem. Acta.* **1986**, *123*, 9.
- [26] Datta-Gupta, N.; Malakar, D.; Ramcharan, R.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2079.
- [27] Selensky, R.; Holten, D.; Windsor, M. W.; Paine III, J.B.; Dolphin, D.; Gouterman, M.; Thomas, J. C. *Chem. Phys.* **1981**, *60*, 33.
- [28] Humphry-Baker, R.; Kalyanasundaram, K. *J. Photochemistry* **1985**, *31*, 105.
- [29] McRae, E.G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721.
- [30] Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [31] Stomphorst, R. G.; Koehorst, R. B. M.; van der Zwan, G.; Benthien, B.; Schaafsma, T. J. *J. Porph. Phtalocyanins* **1999**, *3*, 346.
- [32] Michl, T.; Thulstrup, E. W. *Spectroscopy with Polarized Light*; VCH: New York, 1986.
- [33] Czikkely, V.; Forsterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.
- [34] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [35] Miller, J.R.; Doughty, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3977.
- [36] Datta-Gupta, N.; Malakar, D.; Ramcharan, R. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2079.

5.2.3. Оптические свойства самоорганизующегося тетрамера Zn-порфирина: II. Флуоресцентная спектроскопия с временным разрешением

Николай Н. Яцков[#], Роб Б.М. Кухорст, Ари Ван Хук, Гарри Донкер, Тьерд Й. Schaafsma^{*}

Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences,

Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

Бас Гобетс, Иво Ван Стоккум, Риенк Ван Гронделле

Faculty of Sciences, Division of Physics and Astronomy, Vrije Universiteit,

De Boelelaan 1081, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands

(Journal of Physical Chemistry A, vol. 105(51), 2001, p.11432-11440)

Реферат

Кинетика возбужденных состояний комплексов производных Zn-тетрафенилпорфирина (ZnTPP), Zn-монопиридилтрифенилпорфирина (ZnM(4-Py)TrPP) в толуоле и смеси полистирол/толуола исследована методами флуоресцентной спектроскопии с разрешением по времени. С помощью глобального анализа кривых затухания флуоресценции определено время затухания флуоресценции мономера ~ 2.0 нс, а также найдена дополнительная компонента флуоресценции с временем ~ 1.5 нс. Компонента 1.5 нс является характеристикой циклического тетрамера порфиринов [см часть I], время вращательной корреляции которого ≈ 1 нс (10°C). Оцененное значение начальной анизотропии флуоресценции составляет 0.1. Обнаружен дополнительный процесс деполяризации, время вращательной корреляции которого ~ 31 пс, приводящий к последующему затуханию анизотропии с 0.1 до 0.025. Дополнительная деполяризация обусловлена синглетным переносом энергии между соседними порфиринами в тетрамере.

Процессы межмолекулярного переноса энергии исследованы с помощью метода Монте-Карло. Получены константы скоростей $(26 \pm 4 \text{ пс})^{-1}$ и $\leq (180 \text{ пс})^{-1}$ соответствующие переносу энергии между соседними и между угловыми молекулами тетрамера.

[#] командирован кафедрой системного анализа, Белорусский Государственный Университет, 4, Пр-т Ф. Скарины, Минск, 220050, Республика Беларусь

^{*} Автор для переписки: Tel: +31-317482044; Fax: +31-317482725; e-mail: Tjeerd.Schaafsma@mac.mf.wau.nl

Введение

Передача энергии на относительно большие расстояния в фотосинтетических светособирающих системах чрезвычайно эффективна [1,2]. Несмотря на большой прогресс в изучении фотофизических свойств таких систем, исследование динамики возбужденных состояний все еще является нерешенной задачей. Для лучшего понимания процессов передачи энергии в природных системах синтезировано множество искусственных модельных систем [3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]. В частности, самоорганизующиеся агрегаты наборов метало-порфиринов используются как строительные элементы для создания искусственных светособирающих систем и других молекулярных электронных приборов [13,14,15,16].

Данная работа сфокусирована на тетрамерах порфирина, примерах модельных систем пигментов растений, таких как хлорофилл. Подобно натуральным системам тетрамеры имеют фиксированную четко определенную структуру, демонстрируют быструю передачу энергии от одного возбужденного порфирина к соседним, а также релаксацию энергии в основное состояние [часть I]. В отличие от фотосинтетических пигментных комплексов, в тетрамерах данные процессы могут быть изучены экспериментально в доступном временном диапазоне. В натуральных системах наблюдается экстремально быстрая динамика возбужденных состояний в ответ на оптическое возбуждение [17,18,19].

Данное исследование является частью научной программы нацеленной на изучение молекулярных основ фотосинтеза и возможностей создания искусственных приборов, в частности – высокоэффективных солнечных элементов.

Из исследований стационарных спектров поглощения и флуоресценции (часть I) следует, что при понижении температуры в толуоле и растворах полистирола/толуола (PS/Tol) образуется циклическая тетрамерная структура на основе молекул $ZnM(4-Py)TrPP$ (Рис. 1). В данной работе представлены результаты исследования кинетических процессов, вовлеченных в возбужденные синглетные состояния тетрамера, с использованием методов однофотонного счета и регистрации на основе электронно-оптической камеры [20]. Метод на основе электронно-оптической камеры имеет ряд преимуществ. 10-кратное увеличение разрешения по времени в сравнении с методом счета коррелированных фотонов позволяет восстанавливать параметры флуоресценции и анизотропии флуоресценции < 1 пс. В отличие от МСЕФ, использующего одинарные длины волн, здесь регистрируется кинетика всего спектра. Однако в экспериментах на основе электронно-оптической камеры образцы вращаются, что ограничивает использование метода только для невязких и неинерционных растворов (толуол) и исключает вязкие растворы. По этой причине все эксперименты с использованием вязких растворов должны проводиться по МСЕФ.

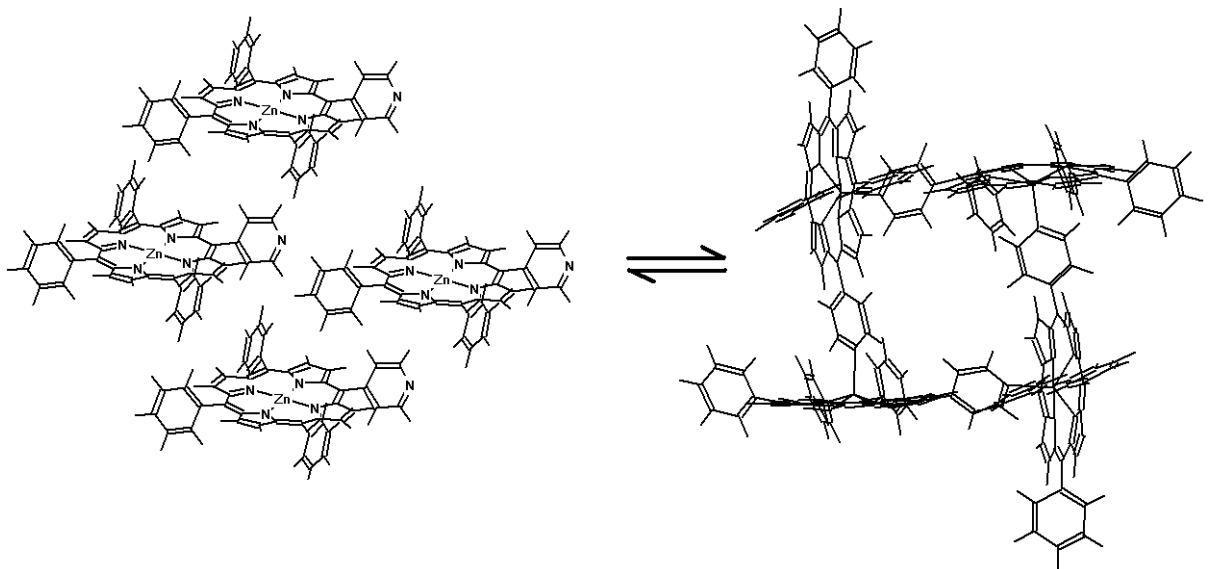


Рис. 1. Самоорганизация молекул $ZnM(4-Py)TrPP$ в тетрамер.

Для более точного исследования фотофизических свойств тетрамеров $ZnM(4-Py)TrPP$, по кинетическим кривым затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции, мы также исследовали незамещенный Zn -тетрафинилпорфирина ($ZnTPP$) и его пиридин-лигандированный аналог в качестве эталона неспособного формировать агрегаты. С учетом структуры тетрамера (Рис.1) время жизни возбужденного состояния молекулы в тетрамере должно быть сравнимо со временем жизни лигандированного пиридином $ZnTPP$. Более того, стоит отметить, что перенос энергии между молекулами порфиринов в тетрамере не должен изменять времени жизни, т.к. молекулы тетрамера идентичны. Поэтому, процессы передачи энергии внутри тетрамера должны быть исследованы по кинетике анизотропии флуоресценции.

Для мономеров порфирина временная зависимость анизотропии флуоресценции $r(t)$ определяется их вращательной диффузией:

$$r(t) = r_M^{RD}(t), \quad (1)$$

где $r_M^{RD}(t)$ – анизотропия мономера вследствие вращательной диффузии. С другой стороны, для комплекса порфиринов временная зависимость анизотропии флуоресценции $r(t)$ может быть выражена как произведение двух независимых процессов деполяризации

$$r(t) = r^{ET}(t) \cdot r_T^{RD}(t), \quad (2)$$

где $r^{ET}(t)$ и $r_T^{RD}(t)$ представляют перенос энергии внутри комплекса и вращательную диффузию всего комплекса.

Стационарное значение анизотропии флуоресценции является константой $r^{ET}(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} r^{ET}(t) = c = \text{constant}$ равной 0.025 для тетрамера в растворе PS/Tol [см часть

]; $r_T^{RD}(t)$ в выражении (2) представляет собой затухание анизотропии флуоресценции и является результатом сферического вращения тетрамера, кривая затухания которого спадает до нуля в толуоле с течением времени ($t \rightarrow \infty$). С учетом размера тетрамера и вязкости раствора PS/Tol можно предположить, что перенос энергии в тетрамере осуществляется значительно быстрее процесса вращательной диффузии. Тогда, для $t \rightarrow \infty$ анизотропия флуоресценции определяется как $r(t) = c \cdot r_T^{RD}(t)$.

Мы использовали глобальный анализ данных измеренных по МСЕФ компонент интенсивности затухания флуоресценции ZnM(4-Py)TgPP в диапазоне температур 10°-55°С. Компоненты, характеризующиеся временами затухания мономера и тетрамера были связаны с соответствующими анизотропиями $r_M^{RD}(t)$ и $c \cdot r_T^{RD}(t)$. Глобальный анализ данных измеренных с помощью электронно-оптической камеры позволил определить константу описывающую деполяризацию флуоресценции вследствие переноса энергии в тетрамере. Связывая анизотропию флуоресценции со спектральными свойствами тетрамера, кривая затухания анизотропии $r^{ET}(t)$ может быть определена в двух временных областях: первая область содержит короткую компоненту затухания – результат передачи энергии в тетрамере, вторая область характеризует относительно длинную компоненту затухания – результат вращательной диффузии тетрамера. Константы скоростей переноса энергии внутри тетрамера оценены по кривым затухания анизотропии флуоресценции $r^{ET}(t)$ с помощью имитационного моделирования, метода являющегося наиболее эффективным и интуитивным способом решения подобных задач [11,21,21,22].

Применение метода Монте-Карло не ограничивается системами тетрамеров порфирина, но также эффективно для исследования упорядоченных твердотельных пленок Zn-тетраоктилфенилпорфирина (ZnTOPP) [23,24].

Экспериментальные методы

Материалы

ZnM(4-Py)TrPP подготовлены с использованием стандартных процедур [25,26]. Порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck) с хлороформом (Merck p.a.) в элюенте. Чистота очистки порфиринов составляла >99%, что подтверждается тонкослойной хроматографией и спектральными характеристиками. Приблизительно $2 \cdot 10^{-5}$ М растворов ZnM(4-Py)TrPP и ZnTPP подготовлены в очищенном толуоле, вязком растворе PS/Tol и смеси толуол/ 10^{-4} М пиридин.

Методы спектроскопии с временным разрешением

Аппаратура МСЕФ. Экспериментальная установка для МСЕФ подробно описана в [24,27,28]. Лазер с синхронизированными модами Nd:YLF (Coherent model Antares 76-YLF), оборудованный удвоителем частоты LBO (Coherent model 7900 SHGTC) и устройством частоты ВВО (Coherent model 7950 THG) использовался для подкачки непрерывного сигнала лазера на красителях (Coherent radiation model CR 590). Краситель Coumarin 460 выбран для возбуждения на длине волны 465 нм. Аппаратура с электронно-оптическими модуляторами использовалась для снижения скорости импульса до 594 кГц [29]. Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности выходного импульса составляла ~ 4 пс, максимум энергии импульса был ~ 100 пДж. Для получения динамических откликов аппаратуры (~ 50 пс ПШМИИ) для последующих задач деконволюции сигналов использовались быстрое одноэкспоненциальное затухание флуоресценции эритрозина В в воде. Экспериментальные сигналы регистрировались на многоканальном анализаторе (MCA board from Nuclear Data model AccuspecB, in a PC), содержащем 4096 канала регистрации (2.5 пс/канал). Длина волны возбуждения -- 435 нм и волн испускания устанавливались с помощью фильтра (Schott KV 500) и линейных фильтров длин волн 595 и 625 нм с полосой пропускания 16 нм.

МСЕФ использовался для исследования ZnTPP в толуоле, толуол/пиридине, PS/Tol, а также для ZnM(4-Py)TrPP в толуоле и PS/Tol. Температура образцов варьировалась (10°, 15°, 25° и 55°C) с использованием потока охлажденного азота в контроллере температур Oxford ITC4 temperature controller.

Электронно-оптическая камера. Описание экспериментальной аппаратуры для электронно-оптической камеры приведено в литературе [30]. Растворы ZnM(4-Py)TrPP в толуоле помещались в кювету (длина оптического пути 1 см), затем в термостат (10 или 55 °C). Образцы освежались с использованием небольшого магнитного смесителя. Образец возбуждался 100 фс импульсами на длине волны возбуждения тетрамеров 565 нм (10°C) или на длине волны возбуждения мономеров 550 нм (55°C). Генерация импульсов на 125 кГц

проводилась с помощью titanium: sapphire based oscillator (Coherent MIRA), регенеративного усилителя (Coherent REGA) и двойного оптического параметрического (Coherent OPA-9400). Энергия импульса – 25 пJ. Поляризация света возбуждения чередовалась между вертикальной и горизонтальной. Вертикальная составляющая флуоресценции регистрировалась с использованием электронно-оптической камеры Hamamatsu C5680 со спектрографом Chromex 250IS. Ширина импульса на половине высоты отклика аппаратуры составляла 3.5 пс, а спектральное разрешение – 8 нм. Одно изображение электронно-оптической камеры обеспечивало развертку в 315 нм в спектральной области (1018 пикселей) и 200 пс (1000 пикселей) во временной области.

Анализ кинетических кривых

МСЕФ. Экспериментальная интенсивность флуоресценции, так же как и кинетика анизотропии, являются результатом конволюции функций откликов аппаратуры и образца. Кривые затухания флуоресценции $I(t)$ и анизотропии флуоресценции $r(t)$ аппроксимированы суммой экспонент

$$I(t) = \sum_{i=1}^N p_i \exp(-t/\tau_i) \quad (3)$$

$$r(t) = \sum_{i=1}^M \beta_i \exp(-t/\phi_i) \quad (4)$$

с использованием метода наименьших квадратов (на основе алгоритма Марквардта) [31]; p_i и τ_i – амплитуды и времена затухания i -ой компоненты флуоресценции, соответственно; β_i и ϕ_i – амплитуда и время вращательной корреляции i -ой экспоненциальной составляющей компоненты анизотропии флуоресценции, $\beta_0 = \sum_{i=1}^M \beta_i$ – начальная анизотропия флуоресценции; N и M – число экспонент флуоресценции и анизотропии.

Вышеуказанные параметры были получены в результате глобального анализа [32] кривых затухания флуоресценции, измеренных в диапазоне температур 10°-55°С и зарегистрированных на 597 нм и 625 нм. Параметры кинетики анизотропии оценены с использованием как неассоциативной, так и ассоциативной моделей анизотропии флуоресценции.

Для неассоциативной модели компоненты интенсивности $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ выражаются следующим образом

$$I_{\parallel}(t) = I(t)[1 + 2r(t)] \quad (5)$$

$$I_{\perp}(t) = I(t)[1 - r(t)], \quad (6)$$

где $I(t)$ и $r(t)$ заданы выражениями (3) и (4), соответственно. Для ассоциативной модели кривой анизотропии, компоненты флуоресценции $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$, вносящие вклад в анизотропию, выражаются

$$I_{\parallel}(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-t/\tau_i) \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{M_i} \beta_{ij} \exp(-t/\phi_{ij}) \right] \quad (7)$$

$$I_{\perp}(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-t/\tau_i) \left[1 - \sum_{j=1}^{M_i} \beta_{ij} \exp(-t/\phi_{ij}) \right], \quad (8)$$

где M_i – число экспонент анизотропии, порождаемые от i -ой компоненты флуоресценции, ϕ_{ij} – время вращательной корреляции j -ой экспоненты анизотропии, порождаемой от i -ой компоненты флуоресценции. Общая анизотропия системы $\beta_0 = \sum_{i=1}^N \beta_{0i}$, где $\beta_{0i} = \sum_{j=1}^{M_i} \beta_{ij}$ --

начальная анизотропия i -ой компоненты флуоресценции. Временная зависимость анизотропии может быть записана в виде

$$r(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} p_i \beta_{ij} \exp(-t/\tau_i) \exp(-t/\phi_{ij})}{\sum_{i=1}^N p_i \exp(-t/\tau_i)} \quad (9)$$

Глобальный анализ данных (МСЕФ) выполнен с использованием программы Fluorescence Data Processor Software [33]. Точность оценки параметров кривых затухания флуоресценции и анизотропии рассчитывалась по методу покоординатного поиска [32]. Оценка качества аппроксимации экспериментальных данных выполнена с использованием статистического критерия χ^2 и по визуальному контролю графика взвешенных остатков и их автокорреляционной функции [34].

Электронно-оптическая камера. Проведен глобальный анализ данных, использующий ассоциативную модель с двумя компонентами затухания, каждая из которых описывала отдельную функцию анизотропии [35]. Формулы для аппроксимации экспериментальных данных заданы следующими выражениями

$$I_{\parallel}(t) = \sum_{l=1}^2 \varepsilon_l(\lambda) \left(1 + 2\beta_{0l} \exp(-t/\phi_l) \right) \exp(-t/\tau_l) \otimes \text{IRF}(t) \quad (10)$$

$$I_{\perp}(t) = \sum_{l=1}^2 \varepsilon_l(\lambda) \left(1 - \beta_{0l} \exp(-t/\phi_l) \right) \exp(-t/\tau_l) \otimes \text{IRF}(t), \quad (11)$$

где ε_l , β_{0l} , ϕ_l и τ_l представляют ассоциированные спектры, начальную анизотропию, константу затухания анизотропии и время затухания флуоресценции компоненты l , соответственно; \otimes обозначает операцию свертки с функцией отклика аппаратуры $\text{IRF}(t)$.

Результаты

Измерения по МСЕФ

Мономеры. Для ZnTPP определено время жизни флуоресценции в толуоле (1.95 нс) и в PS/Tol (2.05 нс). Наилучшая аппроксимация кривой анизотропии ZnTPP в толуоле получена с одноэкспоненциальной функцией и набором параметров $\phi_1 = 70$ пс/90 пс при 55°C/10°C; в растворе PS/Tol – двухэкспоненциальная функция при 55°C, имеющая $\phi_1 = 1.44$ нс и $\phi_2 = 16.00$ нс, и одноэкспоненциальное затухание при 10°C, $\phi_1 = 21.00$ нс. Начальная анизотропия мономеров ZnTPP (мономеры не способны формировать агрегаты в рассматриваемых диапазонах температур и концентраций) составляет ~ 0.07 в толуоле и ~ 0.1 в PS/Tol. Аппроксимации интенсивности ZnTPP в толуоле и PS/Tol при 10 и 55°C показаны на Рис. 3А и 3С. Время жизни τ , значения начальной анизотропии β_1 и β_2 , времена вращательной корреляции ϕ_1 и ϕ_2 для мономеров ZnTPP в толуоле и PS/Tol представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры кривых затухания флуоресценции и анизотропии мономеров Zn-порфиринов в толуоле (Tol) и растворах PS/Tol с использованием выражений (1)-(4).

Образец / $\lambda_{\text{пер}}$	τ , нс	Температура, 55°C				Температура, 10°C	
		β_1	ϕ_1 , нс	β_2	ϕ_2 , нс	β_1	ϕ_1 , нс
ZnTPP/Tol 597 нм	1.95 [1.94;1.97]	0.070 [0.068;0.072]	0.07 [0.06;0.09]	---	---	0.073 [0.071;0.078]	0.09 [0.08;0.11]
ZnTPP/Tol и Пиридин 625 нм	1.58 [1.55;1.62]	0.068 [0.067;0.071]	0.07 [0.06;0.08]	---	---	0.075 [0.073;0.079]	0.09 [0.08;0.10]
ZnTPP/PS/Tol 597 нм	2.05 [2.04;2.07]	0.072 [0.071;0.073]	1.44 [1.38;1.52]	0.022 [0.021;0.023]	16.00 [14.00;~]	0.101 [0.094;0.108]	21.00 [20.00;~]
ZnTPP/PS/Tol и Пиридин 625 нм	1.61 [1.60;1.62]	0.076 [0.075;0.077]	1.62 [1.46;1.74]	0.024 [0.023;0.025]	17.00 [16.00;~]	0.098 [0.092;0.105]	24.00 [22.00;~]

В квадратных скобках указаны 95%-ые доверительные интервалы параметров.

Символ “~” обозначает неопределенную верхнюю границу параметра кривой затухания анизотропии

Маркер “---” обозначает отсутствие данного параметра.

Лигандированные мономеры. Аналогичный анализ ZnTPP в условиях избытка пиридина позволил получить время жизни 1.58 нс в толуоле и 1.61 нс в PS/Tol. Наилучшая аппроксимация затухания анизотропии ZnTPP/пиридин получена для одноэкспоненциальной функции в толуоле, $\phi_1 = 70$ пс /90 пс при 55°C/10°C, двухэкспоненциальной функцией в PS/Tol при 55°C, $\phi_1 = 1.62$ нс, $\phi_2 = 17.00$ нс; и одно экспоненциальной зависимостью при

10°C, $\phi_1 = 24.00$ нс. Как и ожидалось, величина начальной анизотропии ZnTRP/пиридин не зависит от температуры, ~ 0.07 в толуоле и ~ 0.1 в PS/Tol. Время жизни τ , значения начальной анизотропии β_1 и β_2 , времена вращательной корреляции ϕ_1 и ϕ_2 для мономеров ZnTRP/пиридин в толуоле и PS/Tol представлены в Таблице 1.

Тетрамеры. Предполагая, что времена жизни основных синглетных возбужденных состояний лигандированного и нелигандированного ZnM(4-Py)TrPP не зависят от температуры в диапазоне 10°C-55°C, параметры кривых затухания флуоресценции смеси мономеров и тетрамеров были определены методом глобального анализа. Две экспоненциальные функции позволили получить приемлемые аппроксимации всех наборов экспериментальных кривых затухания ZnM(4-Py)TrPP. Анализ с одноэкспоненциальной функцией привел к неудовлетворительным результатам, анализ с числом экспонент более 2 не позволил значительно улучшить аппроксимацию кривых.

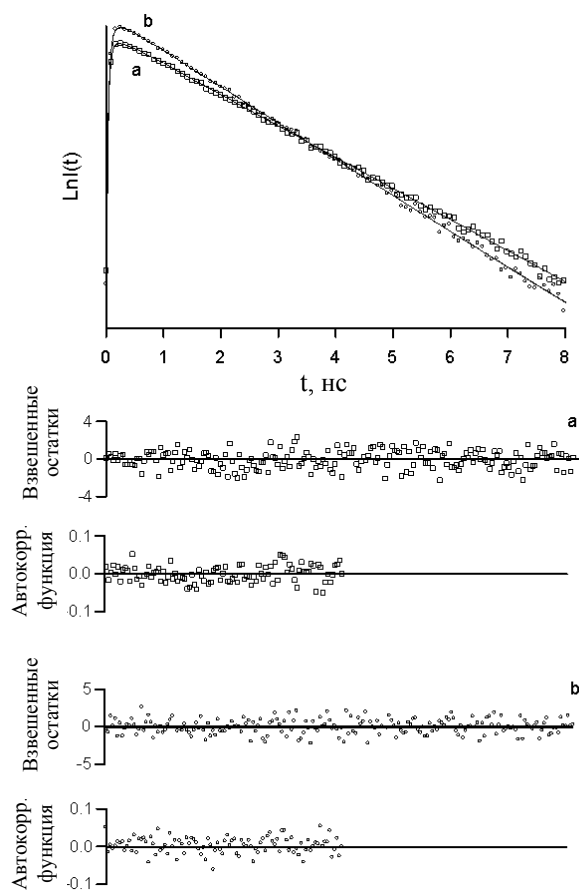


Рис. 2. Экспериментальные кривые затухания флуоресценции при 55°C (а, \square) и 10°C (b, \circ), и теоретические кривые (сплошные линии) ZnM(4-Py)TrPP; $\lambda_{\text{возб}} = 435$ нм and $\lambda_{\text{рег}} = 625$ нм.

Две глобальные компоненты флуоресценции ZnM(4-Py)TrPP в толуоле имеют времена затухания 1.97 нс и 1.53 нс, в PS/Tol -- 2.22 нс и 1.56 нс. В толуоле и PS/Tol относительный вклад компоненты флуоресценции 1.53-1.56 нс достигает 90% и 84% при 10°C, а 39% и 48% при 55°C, соответственно. На Рис. 2 приведены примеры двухэкспоненциального глобального анализа экспериментальных кривых затухания флуоресценции на волне регистрации 625 нм при 10°C и 55°C. Анизотропия молекул ZnM(4-Py)TrPP связанная с различными компонентами флуоресценции, измеренная при 10°C, хорошо аппроксимируется одноэкспоненциальной функцией, имеющей времена вращательной корреляции $\phi_{11} = 100$ пс/26.00 нс и $\phi_{21} = 1.00/90.00$ нс в толуоле и PS/Tol для компонент с временем затухания 1.97-2.22 нс и 1.53-1.56 нс, соответственно.

Таблица 2. Параметры кривых затухания флуоресценции и анизотропии ZnM(4-Py)TrPP в толуоле (Tol) и PS/Tol. Параметры кривых затухания флуоресценции определены методом глобального анализа. Параметры затухания анизотропии найдены с использованием неассоциативной (выражения (3), (4)) при 55°C и ассоциативной при 10° C (выражения (5), (6)) моделей анизотропии. Относительные вклады компонент p_i , $i = 1, 2$, в общую флуоресценцию вычислены по формуле $p_i = \frac{p_i \tau_i}{p_1 \tau_1 + p_2 \tau_2}$, $i = 1, 2$. Среднеквадратические отклонения величин p_i не превышают 5% значений параметров.

Образец / $\lambda_{рег}$	τ_1 , нс	τ_2 , нс	Температура, 55°C						Температура, 10°C					
			p_1 , %	p_2 , %	β_1	ϕ_1 , нс	β_2	ϕ_2 , нс	p_1 , %	β_{11}	ϕ_{11} , нс	p_2 , %	β_{21}	ϕ_{21} , нс
ZnM(4-Py)TrPP в Tol 625 нм	1.97 [1.93;2.03]	1.53 [1.50;1.56]	61	39	0.067 [0.065;0.070]	0.08 [0.06;0.09]	---	---	7	0.075 [0.071;0.082]	0.10 [0.09;0.12]	93	0.020 [0.010;0.030]	1.00 [0.95;1.42]
ZnM(4-Py)TrPP в PS/Tol 625 нм	2.22 [2.05;2.37]	1.56 [1.48;1.61]	48	52	0.076 [0.075;0.077]	1.05 [0.97;1.48]	0.025 [0.025;0.026]	21.00 [18.00;~]	16	0.100 [0.090;0.110]	26.00 [24.00;~]	84	0.025 [0.023;0.025]	90.00 [80.00;~]

В квадратных скобках указаны 95%-ые доверительные интервалы параметров.

Символ “~” обозначает неопределенную верхнюю границу параметра кривой затухания анизотропии.

Маркер “---” обозначает отсутствие данного параметра.

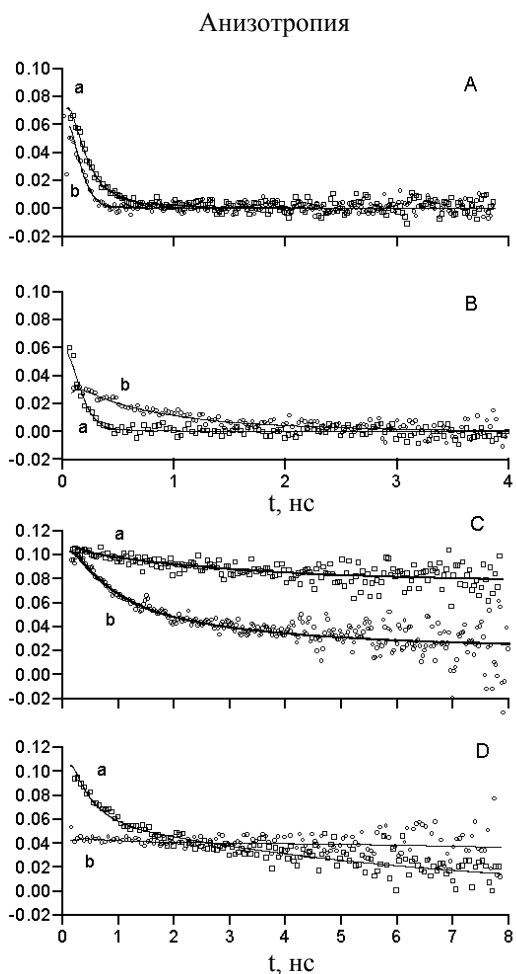


Рис. 3. Экспериментальные (\square, \circ) и теоретические (сплошные) кривые (A, C): ZnTPP и (B, D): анизотропия флуоресценции ZnM(4-Рy)TrPP в толуоле (A, B) и PS/Tol (C, D) измеренные при 55°C (a, \square) и 10°C (b, \circ); $\lambda_{\text{возб}} = 435 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег}} = 595 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{рег}} = 625 \text{ нм}$.

Измерения на основе электронно-оптической камеры

Использование электронно-оптической камеры позволяет исследовать быстрые процессы в тетрамере, в том числе и передачу энергии внутри тетрамера. Т.к. эксперименты на основе электронно-оптической камеры позволяют измерять временные зависимости во всей области спектра испускания – спектры испускания мономеров и тетрамеров найдены на основе ассоциации времен затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции. Примеры таких ассоциированных спектров ZnM(4-Рy)TrPP в толуоле при 10°C и 55°C показаны на рис Рис. 4.

Мономеры. На Рис. 4А представлены результаты измерений при 55°C. Доминирующий вклад наблюдается от спектра (пунктирная кривая) с пиком на 642 нм.

Анализ кривой затухания анизотропии ZnM(4-Рy)TrPP при 55°C выполнен с использованием (не)ассоциативной моделей, но только ассоциативная модель позволила получить приемлемые результаты – одноэкспоненциальный закон в толуоле ($\phi_1 = 80 \text{ пс}$) и двухэкспоненциальный закон затухания в PS/Tol ($\phi_1 = 1.05 \text{ нс}$ и $\phi_2 = 21.00 \text{ нс}$). Величина начальной анизотропии компоненты флуоресценции с временем 1.97-2.22 нс – 0.076 и 0.1 в толуоле и PS/Tol, соответственно, в то время как значение компоненты 1.53-1.56 нс значительно ниже, т.е. 0.020 и 0.025 в толуоле и PS/Tol, соответственно. Результаты аппроксимации затухания анизотропии ZnM(4-Рy)TrPP в толуоле и PS/Tol при 10 и 55°C представлены на Рис. 3В и 3D. Результаты глобального анализа кривых затухания флуоресценции (не)ассоциативной модели для анизотропии ZnM(4-Рy)TrPP в толуоле и PS/Tol представлены в таблице 2.

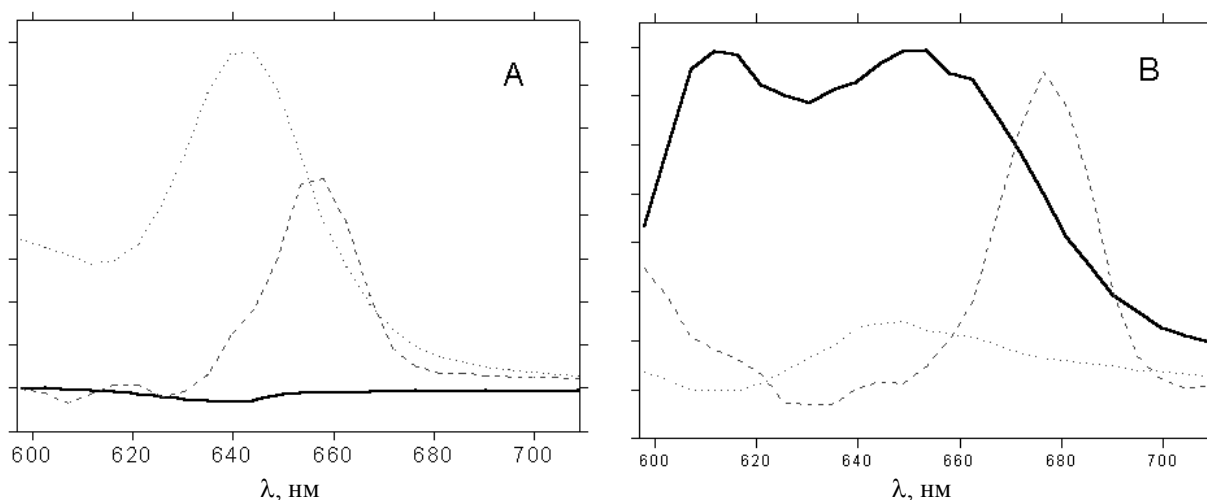


Рис. 4. Компоненто-ассоциированные спектры, полученные в результате глобального анализа данных электронно-измерительной камеры с использованием ассоциативной модели (см текст). А) Температура 55 °С, длина волны возбуждения 550 нм. Сплошная линия: компонента неизвестного происхождения с временем затухания 83 пс; штрихованная линия: мономеры, характеризуемые временем жизни флуоресценции 1.9 нс и временем затухания анизотропии 67 пс (амплитуда 0.08); штриховая линия: вклад представляющий рамоновское рассеяние растворителя. В) Температура 10°С, длина волны возбуждения 565 нм. Сплошная линия: тетрамеры, время затухания флуоресценции 1.6 нс, анизотропии флуоресценции 31 пс (амплитуда 0.07); пунктирные линия: мономеры, время затухания флуоресценции 2.1 нс и анизотропии флуоресценции 0.61 нс (амплитуда 0.13); штриховая линия: вклад представляющий рамоновское рассеяние растворителя.

Время затухания флуоресценции данной компоненты 1.9 ± 0.2 нс, а время вращательной корреляции 67 ± 7 пс. Данные результаты представляют компоненту мономеров. Небольшая возрастающая компонента ~ 83 пс (сплошная кривая) необходима для получения приемлемой аппроксимации данных.

Мономерные виды, соответствующие спектру Рис. 4В и зарегистрированные при 10°С (пунктирная кривая) с пиком на 645 нм, имеют время затухания флуоресценции 2.1 ± 0.2 нс и время вращательной корреляции 0.61 ± 0.06 нс с амплитудой 0.13 ± 0.01 . Штрихованная линия на Рис. 4А и -В, имеющая пики 656 и 677 нм, соответственно, представляет импульсный вклад, принадлежащий линии рамоновского рассеяния толуола 2900 cm^{-1} и смещенный в “красную” область по отношению к волне возбуждения.

Тетрамеры. На Рис. 4В показаны спектры ассоциированные с молекулами $\text{ZnM}(4\text{-Ru})\text{TrPP}$ в толуоле при 10°С. Для регистрации передачи энергии в тетрамере использовалась длина возбуждения 565 нм. Сплошная линия на Рис. 4В представляет спектр с максимумами на 612 нм и 652 нм компоненты с временем затухания 1.6 ± 0.2 нс и временем вращательной корреляции ~ 31 пс с относительной амплитудой 0.07 ± 0.01 . Спектр флуоресценции и времена жизни найденных видов молекул в целом идентичны результатам, полученным в ходе исследований по МСЕФ и подтверждают существование тетрамеров в системе. Время затухания анизотропии 31 пс отражает перенос энергии

внутри тетрамера. Относительная амплитуда данной компоненты согласуется с теоретическим значением для начальной анизотропии 0.1. Небольшой вклад в кривую анизотропии с относительной амплитудой ~ 0.02 в наносекундном диапазоне, который наблюдался в экспериментах по МСЕФ (связан с вращательной диффузией тетрамера), не был зарегистрирован в экспериментах на основе электронно-оптической камеры.

Обсуждение

Эксперименты по МСЕФ

Мономеры ZnTPP. Времена жизни 1.95-2.05 нс для мономерных нелигандированных видов молекул ZnTPP (Таблица 1) не противоречат литературным данным [36,37,38,39]. Небольшое увеличение времени жизни в PS/Tol, в сравнении с временем в толуоле, связано с эффектом среды. Кривая анизотропии $r(t)$ молекул ZnTPP в толуоле является одноэкспоненциальным затуханием (Таблица 1), как и описано в литературе [36,40,41,42]. Однако анизотропия флуоресценции $r(t)$ мономеров ZnTPP в PS/Tol при 55°C не может быть удовлетворительно аппроксимирована одноэкспоненциальной функцией. В вязких растворах анизотропия флуоресценции $r(t)$ плоских молекул, таких как мономеры ZnTPP, подчиняется закону [36]

$$r(t) = \beta_0 [0.25 \cdot \exp(-6 \cdot D_{\perp} \cdot t) + 0.75 \cdot \exp(-(2 \cdot D_{\parallel} + 4 \cdot D_{\perp}) \cdot t)], \quad (12)$$

где D_{\parallel} и D_{\perp} – коэффициенты вращательной диффузии в плоскости и вне плоскости молекулы. Выражение (12) является видом двухэкспоненциального закона затухания и позволяет получить успешные аппроксимации данных при 55°C. Оцененные параметры, предэкспоненциальные факторы β_1 и β_2 (Таблице 1) близки к соответствующим значениям формулы (12). Верхние пределы 95%-ых доверительных интервалов для времен вращательной корреляции, принадлежащие наибольшей величине β_2 , не могут быть вычислены с допустимой точностью, т.к. наблюдаемые времена вращательной корреляции значительно превышают размер экспериментального окна наблюдения (8 нс). Кривая анизотропии молекул ZnTPP в PS/Tol при 10°C не может быть удовлетворительно аппроксимирована одноэкспоненциальной функцией. Вторая более медленная компонента не наблюдалась при 10°C по тем же причинам ограничения размеров окна наблюдения (8 нс) и замедления времени вращения при охлаждении растворов. Величина начальной анизотропии β_0 для ZnTPP в PS/Tol составляет ~ 0.1 , что хорошо согласуется с опубликованными теоретическими значениями [43,44] и опубликованными данными [7,45]. Для порфиринов в невязком растворе толуола значение начальной анизотропии β_0

составило 0.07-0.08, что является результатом относительно быстрого вращения с временем вращательной корреляции 80-100 пс.

Лигандированные мономеры ZnTPP. Лигандирование ZnTPP молекулами пиридина проявляется в уменьшении времени жизни флуоресценции до 1.58-1.61 нс в рассматриваемых растворах. Небольшое увеличение времени жизни в PS/Tol, в сравнении с аналогичным временем в толуоле, обусловлено эффектом среды. Лигандирование ZnTPP молекулами пиридина практически не меняет параметры кривой затухания анизотропии (Таблица 1), поэтому выводы сделанные для нелигандированных молекул также допустимы для их лигандированных аналогов.

Мономеры ZnM(4-Py)TrPP и тетрамеры. Используем теперь методологию анализа кривых затухания флуоресценции и анизотропии мономеров ZnTPP в толуоле и PS/Tol для экспериментального исследования тетрамера порфирина. Отметим, что форма кривых анизотропии должна зависеть как от процессов переноса энергии в тетрамере, так и формы агрегата порфиринов.

Используя глобальный анализ для разделения компонент флуоресценции молекул ZnM(4-Py)TrPP, мы связываем время жизни 1.97-2.22 нс с нелигандированными мономерами (вследствие подобных времен для ZnTPP, Таблица 1). Время жизни флуоресценции 1.53-1.56 нс расположено близко по значению к 95%-му доверительному интервалу времени жизни лигандированных пиридином молекул ZnTPP, поэтому оно соответствует лигандированным ZnM(4-Py)TrPP в тетрамере. Аналогично, увеличение относительного вклада компоненты флуоресценции с временем жизни 1.53-1.56 нс до 84% и 93% в толуоле и PS/Tol, соответственно, с понижением температуры до 10°C обусловлено температурной зависимостью лигандирования порфиринов, результирующее в циклический тетрамер (см. Рис. 1, статья I). При 55°C вклад в общую флуоресценцию лигандированными порфиринами все еще значителен и составляет 39% и 52% в толуоле и PS/Tol, соответственно. Данный относительно большой вклад на высоких температурах объясняется возбуждением на длине волны 435 нм, расположенной вблизи максимума полосы Sore лигандированных видов (430 нм), в то время как детектирование флуоресценции производится на длине волны 625 нм, также соответствующей лигандированным видам молекул. Различные вклады лигандированных видов при 10°C и 55°C в толуоле и PS/Tol обусловлены более низкой растворимостью порфиринов в PS/Tol нежели чем в толуоле.

Время вращательной корреляции $\phi_{11} = 100$ пс молекул ZnM(4-Py)TrPP в толуоле при 10°C, ассоциированное с временем жизни 1.97 нс, близко к времени для ZnTPP, измеренному при тех же экспериментальных условиях, поэтому полагаем, что оно характеризует вращательные свойства мономеров. Анизотропия связанная с временем жизни 1.53 нс также является одноэкспоненциальной функцией в толуоле при 10°C, с длинным временем вращательной корреляции $\phi_{21} = 1.00$ нс, что соответствует вращению

агрегата в предположении быстрого переноса энергии (см. выражения (3) и (4)). В результате ассоциативного анализа кривой анизотропии ZnM(4-Py)TrPP в толуоле при 10°C следует, что ϕ_{21} , связанное с компонентой флуоресценции 1.53 нс, на порядок превосходит значение для тетрамера ϕ_{11} при тех же температурах (Таблица 1). Определяя вращательную динамику мономеров и тетрамеров порфирина в толуоле величинами ϕ_{11} и ϕ_{21} и аппроксимируя объем вращения тетрамера сферой, эффективный радиус вращения тетрамера ρ_{Tetr} связан с соответствующим радиусом мономера ρ_M через соотношение Стокса-Энштейна-Дебайя-Пеппа (Stokes-Einstein-Debye-Perrin) [46]:

$$\rho_{Tetr} = (\phi_{11}/\phi_{21})^{-1/3} \cdot \rho_M \quad (13)$$

Оцененный радиус объема вращения тетрамера почти в два раза превышает радиус мономера порфирина и по значению близок к структуре тетрамера, рассчитанной в вакууме с помощью программы Chem-X [47]. Несмотря на то что данный вывод не может быть принят как итоговый аргумент в пользу тетрамера, он определенно указывает на существование циклически замкнутой структуры. Аналогичные выводы, как для ZnM(4-Py)TrPP в толуоле, применимы к раствору PS/Tol, т.е. что (i) параметры затухания анизотропии ZnM(4-Py)TrPP, ассоциированные с компонентой флуоресценции 2.22 нс, согласуются с аналогичными параметрами для ZnTPP; (ii) время вращательной корреляции, связанное с компонентой флуоресценции 1.56 нс длиннее времени мономеров ZnTPP; (iii) время вращательной корреляции тетрамера в растворе PS/Tol измерено менее аккуратно чем в толуоле из-за ограничения экспериментального окна измерений. Анизотропия ZnM(4-Py)TrPP при 55°C, исследуемая с помощью неассоциативной модели, отражает практически те же параметры, что получены для мономеров ZnTPP в исследуемых растворах (Таблицы 1 и 2).

Величина начальной анизотропии β_{11} мономеров ZnM(4-Py)TrPP в PS/Tol при 10°C, связанная с компонентой флуоресценции 1.97-2.22 нс составляет $\sim 0.075-0.100$ для исследуемых растворов, что хорошо согласуется с величинами для мономеров ZnTPP (см. Таблицы 1, 2 и Рис. 3). Величина β_{21} равная 0.025, ассоциирована с компонентой флуоресценции 1.53-1.56 нс при 10°C, приблизительно в четыре раза меньше чем значение для мономера порфирина в толуоле и PS/Tol (см. Таблицы 1,2 и Рис. 3). Данные результаты позволяют сделать вывод о существовании внутреннего переноса энергии между порфиринами в тетрамере. Перенос энергии приводит к эффективной деполяризации флуоресценции. Данный вывод также справедлив и для раствора толуола, однако, результаты менее точны, т.к. вращательная диффузия может приводить к дополнительной деполяризации флуоресценции. С учетом того что перенос энергии как минимум на порядок превосходит скорость испускания компоненты 1.58 нс и ее ассоциированное время вращательной корреляции — наблюдаемое начальное значение анизотропии β_{21} должно отражать относительные ориентации молекул порфирина в тетрамере. Теоретическое значение β_{21} равно 0.025 (см Рис. 6, часть I) и находится в

согласии с экспериментальными результатами (Таблица 2) и стационарным значением анизотропии (часть I, Рис. 4В).

Эксперименты с электронно-оптической камерой

Выполнив исследование флуоресценции и анизотропии тетрамеров во временном диапазоне 8 нс с помощью МСЕФ, мы переходим к измерениям на основе электронно-оптической камеры с более высоким разрешением. Интенсивности затухания флуоресценции и анизотропии молекул $2.2 \cdot 10^{-5}$ М ZnM(4-Py)TrPP в толуоле исследованы во временном диапазоне 200 пс при тех же температурах, на которых проведены эксперименты по МСЕФ.

Мономеры и тетрамеры Zn(4-Py)TrPP. Аналогично МСЕФ времена затухания 1.6 и 1.95-2.10 нс найдены для тетрамеров и мономеров молекул Zn(4-Py)TrPP с использованием глобального анализа интенсивностей флуоресценции. Полученное время вращательной корреляции 67 пс, связанное со спектром мономеров при 55°C, согласуется с аналогичным временем для мономеров, найденным по МСЕФ. Оцененное время вращательной корреляции 0.61 нс (10°C) определенно превышает аналогичное значение 100 пс по МСЕФ. Возможно, данная длинная компонента является результатом менее точных измерений ассоциированного времени вращательной корреляции. С учетом того, что при 10°C концентрация тетрамеров значительно превышает концентрацию мономеров, а также учитывая тождество для параметров анизотропии $\beta^{\text{Mon}} \phi_{\text{rot}}^{\text{Mon}} \approx \beta^{\text{Tetr}} \phi_{\text{rot}}^{\text{Tetr}}$, время корреляции 0.61 нс в действительности отражает среднее значение времен вращательной корреляции мономеров и тетрамеров взвешенное на их относительный вклад, что не противоречит результатам анализа данных по МСЕФ. Компонента 31 пс, которая наблюдается только при самом высоком разрешении электронно-оптической камеры, отражает процессы переноса энергии в тетрамере.

Исследовав качественно результаты измерений по МСЕФ и на основе электронно-оптической камеры, перейдем к количественной оценке констант скоростей переноса энергии в тетрамере. Анализ экспериментальной кривой затухания анизотропии зарегистрированной на 612 нм выполнен методом моделирования МК с использованием имитационной модели переноса энергии внутри тетрамера.

Имитационное моделирование

Алгоритм Монте-Карло для генерации интенсивностей флуоресценции и анизотропии основан на опубликованных методах [22,48]. На Рис. 5 схематически

отображены основные принципы регистрации вертикально и горизонтально поляризованных компонент флуоресценции мономера порфирина.

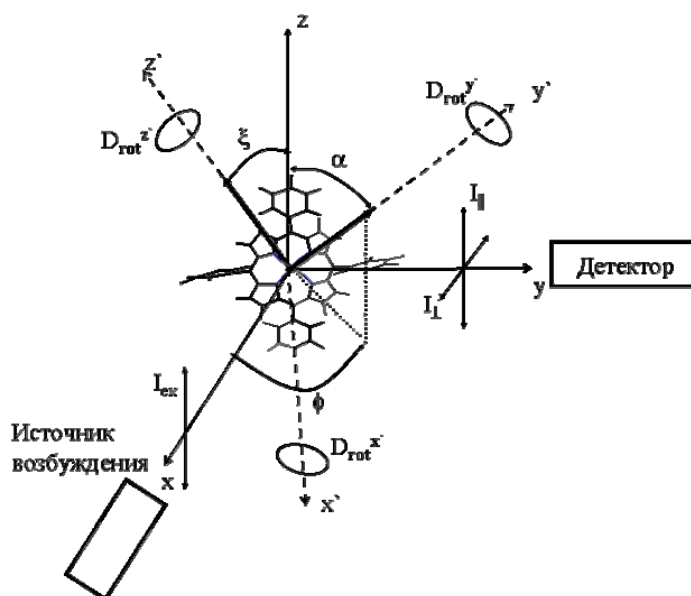


Рис. 5. Схематическая диаграмма моделирования измерений вертикальной и горизонтальной компонент флуоресценции. Молекулярная система координат (x', y', z') имеет случайную ориентацию относительно лабораторной системы (x, y, z) .

Следует отметить, что схема мономера может быть легко трансформирована в схему тетрамера с учетом того что четыре порфирина имеют фиксированные позиции и ориентации в агрегате. Вклад тетрамера в интенсивности флуоресценции $I_{||}$ и I_{\perp} пропорционален [48]

$$P_{I_{||}} \sim \cos^2 \alpha \tag{14}$$

$$P_{I_{\perp}} \sim 0.5 \sin^2 \alpha, \tag{15}$$

где $P_{I_{||}}$ и $P_{I_{\perp}}$ обозначают вероятности компонент флуоресценции $I_{||}$ и I_{\perp} ; α - - угол между моментом перехода испускания и поляризатором детектора, который ориентирован параллельно поляризации возбуждающего света. Выражения (14) и (15) являются вероятностями регистрации в положении поляризатора ориентированного под углами 0° и 90° по отношению к поляризации возбуждающего света. Угол α формируется геометрией тетрамера, коэффициентами вращательной диффузии $D_{rot}^{x'}$, $D_{rot}^{y'}$, $D_{rot}^{z'}$, константами скоростей передачи энергии. Для мономера порфирина коэффициенты вращательной диффузии вокруг молекулярных координатных осей x' , y' , z' : $D_{rot}^{x'} = D_{rot}^{y'} = D_{\perp}$ и $D_{rot}^{z'} = D_{||}$.

Моделирование процессов переноса энергии основано на розыгрыше случайных блужданий энергии возбуждения. Стартуя с первоначально возбужденной молекулы, возбуждение мигрирует по молекулам тетрамера до тех пор, пока не произойдет событие

испускания. Время затраченное на блуждания возбуждения от момента поглощения фотона одной из молекул до наступления события испускания составляет один цикл моделирования в процедуре имитационного розыгрыша.

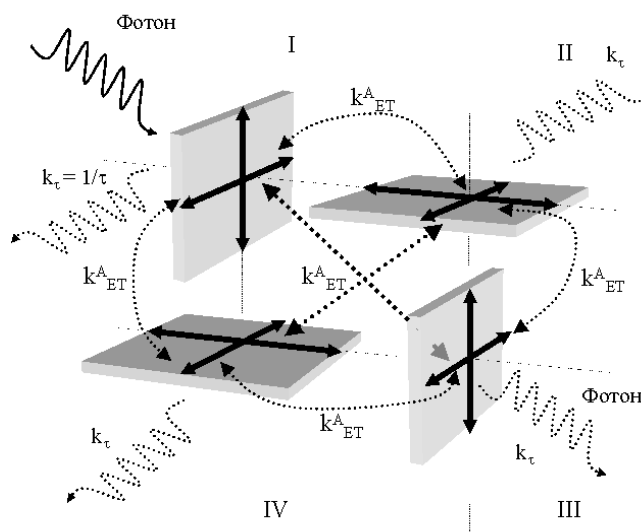


Рис. 6. Диаграмма кинетических процессов внутри тетрамера порфиринов (серые квадраты) и их моменты переходов (сплошные стрелки).

Диаграмма направлений передачи энергии электронного возбуждения в тетрамере расположена на Рис. 6. Для упрощения изложения, введем следующие обозначения молекул порфирина в тетрамере I, II, III и IV. Тогда все возможные пары ij , $i \neq j = I, II, III, IV$, являются местами блуждания энергии возбуждения. Предположим равными вероятности передачи энергии по/против часовой стрелки, т.е. $P_{ij} = P_{ji}$. Вероятности передачи энергии между соседними молекулами обозначим $P_N = P_{I-II} = P_{II-III} = P_{II-IV} = P_{IV-I}$, а между угловыми молекулами тетрамера как $P_A = P_{I-III} = P_{II-IV}$. Полагая P_τ вероятностью события испускания флуоресценции, имеем следующее соотношение для параметров P_N, P_A, P_τ : $P_N + P_A + P_\tau = 1$. Случайные блуждания, разыгрываемые по методу Моте-Карло, начинаются с генерации начальной ориентации тетрамера, в частности с ориентации первоначально возбужденной молекулы i и ее координатной системы $(x', y', z')_i$ [48] в лабораторной системе координат (x, y, z) . Затем, моделируется передача энергии с использованием генератора случайных чисел и значений вероятностей P_N, P_A, P_τ [22]. Процедура повторяется до тех пор, пока не наступит событие испускания флуоресценции. На последнем шаге моделирования общее время Δt случайных блужданий на одном цикле моделирования заносится в "вертикальную" либо "горизонтальную" гистограммы компоненты с использованием выражений (14) и (15) [48], которые являются исходными данными для построения теоретической кривой затухания анизотропии

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (16)$$

Отметим, что вероятности P_N , P_A , P_T обратно пропорциональны соответствующим значениям времен переноса энергии τ_{N}^{ET} , τ_{A}^{ET} , и времени жизни флуоресценции τ^{tetr} в тетрамере, соответственно. Мы использовали 10^7 циклов моделирования, что позволило получить оптимальное соотношение *сигнал-шум*, устойчивые значения χ^2 , а также приемлемое время моделирования. Изолированные мономеры порфирина были исключены из процедуры моделирования, т.к. анализ их ассоциированной анизотропии показал на пренебрежительно небольшой вклад мономеров в общую флуоресценцию в созданных экспериментальных условиях (10°C , $\lambda_{\text{возб}} = 465 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$). Перенос энергии между тетрамерами и синглет-синглетная аннигиляция также не принимались во внимание вследствие низкой молярной концентрации порфиринов и скоростей возбуждения. Т.к. анализ ограничен окном наблюдения в 200 пс можно пренебречь учетом вращательной диффузии тетрамера, т.е. τ_{N}^{ET} и $\tau_{A}^{ET} \ll \phi_{\text{tetr}} \approx 1 \text{ нс}$ (Таблица 2).

Для аппроксимации экспериментальной кривой анизотропии осуществлялся поиск минимума функции критерия по набору параметров τ_{N}^{ET} , τ_{A}^{ET} и τ^{tetr} с использованием опубликованных алгоритмов оптимизации [49,50]. 95%-ые доверительные интервалы параметров модели определялись с помощью метода асимптотических стандартных ошибок [34].

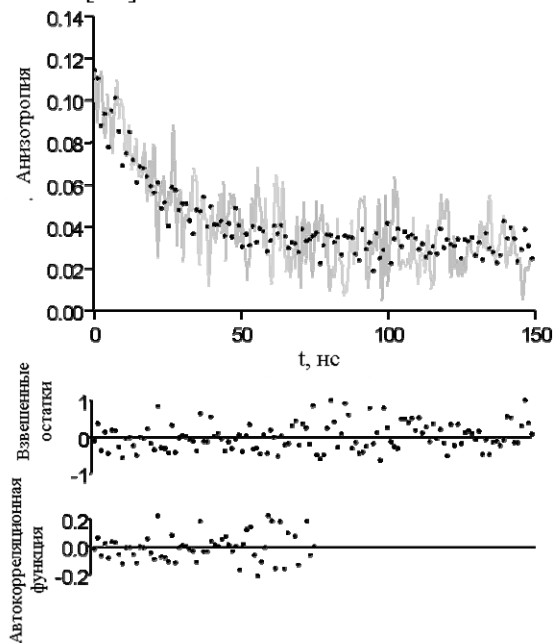


Рис. 7. Пример имитационной аппроксимации (●) кривой затухания анизотропии флуоресценции тетрамера (—); $\lambda_{\text{возб}} = 465 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$; $D_{\parallel} = D_{\perp} = 0$.

Как следует из Рис. 7 экспериментальная кривая анизотропии тетрамера, зарегистрированная на длине волны 612 нм, хорошо аппроксимируется с набором параметров: $\tau_{N}^{ET} = 26 \pm 4 \text{ пс}$, $\tau_{A}^{ET} = 190 \text{ пс}$, что говорит о скорости передачи энергии через угловые молекулы тетрамера $0 \leq k_{A}^{ET} \leq (180 \text{ пс})^{-1}$ и $\tau^{tetr} = 1.5 \pm 0.1 \text{ нс}$. Однако величина $(190 \text{ пс})^{-1}$ для константы скорости $(\tau_{A}^{ET})^{-1}$ может иметь неопределенность вследствие наложения с временем вращательной корреляции тетрамера ϕ_{tetr} . Как и ожидалось, константы скорости между соседними молекулами оказались значительно выше чем скорости передачи энергии по диагоналям тетрамера.

Данный эффект полностью объясняет быструю деполяризацию в начальной фазе спада анизотропии.

В качестве дополнительного численного расчета, мы смоделировали анизотропию покоящегося тетрамера во временном диапазоне 8 нс, предположив $D_{||} = D_{\perp} = 0$. В результате имитационного моделирования получено значение 0.025 для начальной анизотропии, что согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной начальной анизотропии β_{21} (Таблица 1).

Если все четыре плоскости порфиринов в тетрамере действительно перпендикулярны, как показано на Рис.1, то в системе отсутствует перекрытие между π -орбитами любых двух соседних порфиринов, и, соответственно, отсутствует обменный механизм переноса энергии. Тогда константы скоростей переноса энергии, полученные в результате имитационного моделирования должны совпадать с расчетными значениями констант переноса энергии [51]. Используя точечно-дипольную модель, константа переноса энергии k_{ET} вычисляется по формуле

$$k_{ET} = \kappa^2 \cdot k_{rad} \cdot (R_0/R)^6 \quad (17)$$

где

$$R_0^6 = 9 \cdot 10^{-25} \cdot Q \cdot n^{-4} \cdot J, \quad (18)$$

где κ – ориентационный фактор, k_{rad} – константа скорости излучательного затухания донора энергии, R_0 – критическое расстояние переноса (радиус Фёрстера), R – расстояние от центра к центру между энергетическим донором и акцептором, Q – абсолютный квантовый выход флуоресценции донора в отсутствии акцептора, n – показатель преломления раствора, J – интеграл перекрытия спектра испускания донора и спектра возбуждения акцептора. Используя спектры поглощения и испускания ZnM(4-Py)TrPP при 10°C, значение интеграла спектрального перекрытия составляет $\sim 8.5 \cdot 10^{-15} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. С учетом $Q = 0.04$ [52] и $n_{\text{толуол}} = 1.49$ [53] в выражении (18) получим $R_0 \approx 19 \text{ \AA}$. Расстояние от центра к центру R между соседними молекулами в тетрамере определены с помощью расчетов и равны 10 \AA и 14 \AA . Подставляя данные в выражение (17) и с учетом $\kappa = 1$ для параллельно ориентированных моментов и $\kappa = 0.5$ для моментов угловых молекул тетрамера (Рис. 8), константы скоростей переноса энергии по Фёрстеру составляют $\sim (32 \text{ пс})^{-1}$ и $\sim (190 \text{ пс})^{-1}$ для передачи энергии между молекулами I-II/I-IV и I-III, соответственно. Отметим, что константа скорости $(190 \text{ пс})^{-1}$ является результатом суммы

двух констант скоростей $(240 \text{ пс})^{-1}$ и $(960 \text{ пс})^{-1}$, вычисленных с параметрами факторов ориентации $\kappa = 1$ and $\kappa = 0.5$, соответственно (Рис. 8) для моментов переходов молекул I и III.

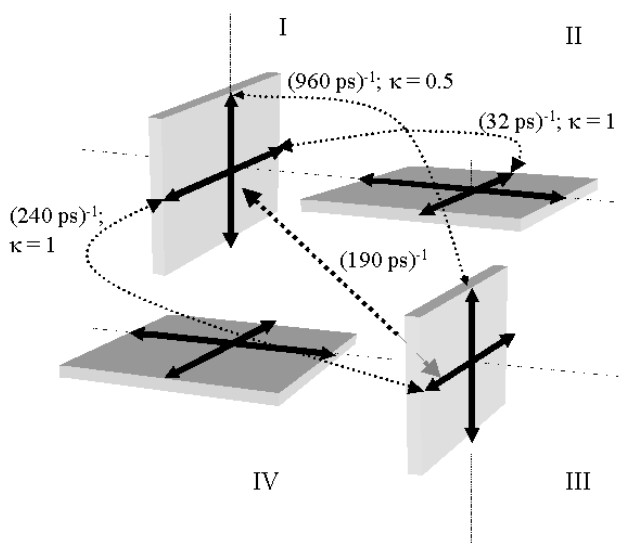


Рис. 8. Пути передачи энергии в тетрамере и константы скоростей, рассчитанные на основе формул (15) и (16).

Константа скорости $(32 \text{ пс})^{-1}$ близка к значению константы полученной в результате имитационного моделирования, в то время как константа $(190 \text{ пс})^{-1}$, рассчитанная на основании формулы (17), совпадает с верхней границей соответствующего параметра (см. Рис. 8). Общая константа скорости переноса энергии в тетрамере рассчитанная на основе модели Монте-Карло составляет $(23 \pm 3 \text{ пс})^{-1}$. Данные результат не противоречит средней константе скорости $(31 \text{ пс})^{-1}$ полученной в результате глобального анализа затухания анизотропии (10°C).

Молекулы порфиринов расположены в структуре тетрамера настолько близко (Рис. 1), что возникает вопрос о правильности использования точечно-дипольной модели для расчета констант скоростей по Фёрстеру. Мы провели расчеты с учетом полных физических размеров молекул [54]. Различие в результатах не превышало 10%. Хорошее соответствие экспериментальных результатов и расчетных значений констант скоростей (на основе теории Фёрстера) подтверждает наличие в системе тетрамерных структур, пример которой представлен на Рис. 1.

Выводы

- Понижение температуры растворов $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ в толуоле и полимер/толуоле приводит к образованию циклических тетрамеров, сформированных через соединения цинк-пиридиловых лиганд, что подтверждается сдвигами и расщеплением полосы Soret в

видимом диапазоне спектра поглощения (часть I). В соответствии с наблюдениями, флуоресценция мономеров с временем затухания 1.95-2.22 нс соседствует с компонентой с временем жизни 1.53-1.56 нс, характеризующей лигандированные виды порфиринов. Компонента флуоресценции 1.5 нс ассоциирована с временем вращательной корреляции ~ 1 нс, а компонента мономера с временем корреляции ~ 100 пс, что хорошо соответствует отношению размеров тетрамера и мономера.

- Стационарный спектр анизотропии, так же как и кривые затухания анизотропии ZnM(4-Py)TrP при понижении температуры растворов до 10°C, демонстрируют наличие деполяризации флуоресценции, выраженное статическим значением анизотропии флуоресценции равным 0.025. Параметры затухания анизотропии наилучшим образом соответствуют тетрамерной структуре формирования агрегата.

- В результате имитационного анализа данных получены значения $\sim (26 \text{ пс})^{-1}$ и $\sim (190 \text{ пс})^{-1}$ констант скоростей переноса энергии между соседними и угловыми молекулами тетрамера, соответственно. Данные константы хорошо согласуются с механизмом передачи энергии по Фёрстеру и подтверждают взаимно перпендикулярное расположение порфиринов в тетрамерной структуре.

- Данная работа убеждает в том, что имитационный анализ (на основе моделей Монте-Карло) кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции является мощным инструментом для исследования структуры и кинетики возбужденных состояний самоорганизующихся агрегатов порфирина в растворах, а также наиболее перспективным методом анализа взаимодействующих красителей, включая твердотельные пленки красителей.

Благодарность

Авторы выражают благодарность проф. Апанасовичу В.В., др. Новикову Е.Г., научным сотрудникам Дигрису А.В., Скакуну В.В., проф. Виссеру А.Й.В.Г. за плодотворное обсуждение статьи, полезные замечания, а также за предоставление программного пакета Fluorescence Data Processor Software. Исследования, проведенные в VU (BG, IHMvS, RvG), оплачены фондом the Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) through the Foundation of Earth and Life Sciences (ALW). М.М.У. являлся аспирантом по обмену Университета Вагенингена (Ph.D. Fellowship Sandwich Program).

Список цитируемой литературы

- [1] van Grondelle, R.; Dekker, J. P.; Gillbro, T.; Sundström, V., *Biochem. Biophys. Acta* **1994**, 1187, 1.
[2] Sundström, V.; Pullerits, T.; van Grondelle, R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2327.

- [3] Prodi, A.; Indelli, M. T.; Kleverlaan, C. J.; Scandola, F.; Alessio, E.; Gianferrara, T.; Marzilli, L. G. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2668.
- [4] van Patten, P. J.; Shreve, A. P.; Lindsey, J. S.; Donohoe, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209.
- [5] Li, F.; Gentemann, S.; Kalsbeck, W. A.; Seth, J.; Lindsey, J. S.; Holten, D.; Bocian, D. F. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1245.
- [6] Lawrence, D.; Jiang, I.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- [7] Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528.
- [8] Alessio, E.; Gremia, S.; Mestroni, S.; Iengo, E.; Srnova, I.; Slof, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 869.
- [9] Shachter, A. M.; Fleischer, E. B.; Haltiwanger, R. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 60.
- [10] Leray, I.; Vernières, M. C.; Pansu, R.; Bied-Charreton, C.; Faure, J. *Thin Solid Films* **1997**, *303*, 295.
- [11] Sato, N.; Ito, S.; Sugiura, K.; Yamamoto, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3402.
- [12] Kerp, H. R.; Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; Schaafsma, T. J.; Van Faassen, E. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 302.
- [13] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148.
- [14] Yamazaki, I.; Tamai, N.; Yamazaki, T.; Marakami, A.; Mimuro, M.; Fujita, Y. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5035.
- [15] Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [16] Wasielewski, M. R.; Gaines III, G. L.; Weidreht, G. P.; Svec, W. A.; Niemczyk, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10442.
- [17] Gradinaru, C. C.; Pascal, A. A.; van Mourik, F.; Robert, B.; Horton, P.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. *Biochemistry* **1998**, *37*, 1143.
- [18] Gradinaru, C. C.; Özdemir, S.; Gülen, D.; van Stokkum, I. H. M.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. *Biophys. J.* **1998**, *75*, 3064.
- [19] Gradinaru, C. C.; van Stokkum, I. H. M.; Pascal, A. A.; van Grondelle, R.; van Amerongen, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9330.
- [20] Lakowicz, J. R., Ed., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 1; Plenum Press: New York, 1991.
- [21] Johansson, L. B. -Å.; Engström, S.; Lindberg, M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3845.
- [22] Andrews, L.; Demidov, A., Eds., *Resonance Energy Transfer*; John Willey & Sons Ltd Inc: New York, 1999.
- [23] Yatskou, M. M.; Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; van Hoek, A.; Schaafsma, T. J. *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- [24] Donker, H.; Koehorst, R. B. M.; van Hoek, A.; van Schaik, W.; Yatskou, M. M.; Schaafsma, T. J. *J. Phys. Chem. B*, submitted.
- [25] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Organic Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [26] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
- [27] Visser, A. J. W. G.; van den Berg, P. A. W.; Visser, N. V.; van Hoek, A.; van den Burg, H. A.; Parsonage, D.; Claiborne, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10431.
- [28] van den Berg, P. A. W.; van Hoek, A.; Walentas, C. D.; Perham, R. N.; Visser, A. J. W. G. *Biophys. J.* **1998**, *74*, 2046.
- [29] van Hoek, A.; Visser, A. J. W. G. *Rev. Sci. Instruments* **1981**, *52*, 1199.
- [30] Gobets, B.; van Stokkum, I. H. M.; Rögner, M.; Kruij, J.; Kleima, F. J.; Schlodder, E.; Karapetyan, N. V.; Dekker, J. P.; van Grondelle, R. *Biophys. J.*, submitted.

- [31] Marquardt, D. W. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.
- [32] Beechem, J. M. *Methods Enzymol.* **1992**, *210*, 37.
- [33] Digris, A. V.; Skakun, V. V.; Novikov, E. G.; van Hoek, A.; Claiborne, A.; Visser, A. J. W. G. *Eur. Biophys J.* **1999**, *28*, 526.
- [34] Bevington, P. R. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; McGraw-Hill: New York, 1969.
- [35] Kleima, F. J.; Hofmann, E.; Gobets, B.; van Stokkum, I. H. M.; van Grondelle, R.; Diederichs, K.; van Amerongen, H.; *Biophys. J.* **2000**, *78*, 344.
- [36] Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10708.
- [37] Lindsey, J. S.; Delaney, J. K.; Mauzerall, D. C.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3611.
- [38] López-Cornejo, P.; Costa, S. M. B. *Langmuir* **1998**, *14*, 2042.
- [39] Fonda, H. N.; Gilbert, J. V.; Cormier, R. A.; Sprague, J. R.; Kamioka, K.; Connolly, J. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7024.
- [40] Millar, D. P.; Shah, R.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 435.
- [41] Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8498.
- [42] Roy, M.; Doraiswamy, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5360.
- [43] Knox, R. S.; Gülen, D. *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 40.
- [44] Wynne, K.; Hochstrasser, R. M. *Chem. Phys.* **1993**, *171*, 179.
- [45] Gouterman, M.; Stryer, L. *J. Phys. Chem.* **1962**, *37*, 2260.
- [46] Atkins, P. W. *Physical Chemistry* Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [47] Chem-X Chemical Design Ltd: Oxon, England, 1993.
- [48] Harvey, S. C.; Cheung, H. C. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1972**, *69*, 3670.
- [49] Apanasovich, V. V.; Novikov, E. G.; Yatskou, M. M. *J. Appl. Spec.*, in press.
- [50] Apanasovich, V. V.; Novikov, E. G.; Yatskov, N. N. *Proc. SPIE*, Advances in Fluorescence Sensing Technology III **1997**, *2980*, 495.
- [51] Förster, T. *Ann. Physik.* **1948**, *2*, 55.
- [52] Harriman, A.; Porter, G.; Searle, N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1979**, *75*, 1515.
- [53] *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Cleveland, Ohio 44128, USA, 1974.
- [54] Czikkely, V.; Forsterling, H. D.; Kuhn, H. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.

5.3. Исследование процессов переноса энергии в пленках Zn-порфиринов с использованием имитационного моделирования затухания флуоресценции

Николай Н. Яцков[#], Роб Б.М. Кухорст, Гарри Донкер, Арии Ван Хук, Тьерд Й. Schaafsma^{*}

Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

(Chemical Physics Letters, vol. 345(1,2), 2001, p.141-150)

Реферат

Процессы переноса энергии происходящие в тонких твердотельных пленках Zn-тетраоктилфенилпорфирина (ZnTOPP), полученных методом центрифугирования, с добавлением молекул Cu-тетраоктилфенилпорфирина (CuTOPP) или мезотетраоктилфенилпорфирина по свободному основанию (H₂TOPP), исследованы методом флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением. Анализ данных выполнен с использованием имитационных моделей Монте-Карло. В основе модели лежит доменная структура организации порфиринов. В пределах домена формируются линейные непересекающиеся стопы (стеки) молекул. Скорость передачи энергии вдоль стека и между стеками в домене составляют $(0.8-1.1) \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $(71-91) \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Время жизни флуоресценции молекул ZnTOPP и H₂TOPP в пленках составляет $(1.80-1.88) \times 10^{-9} \text{ с}$ и $(6.8-7.3) \times 10^{-9} \text{ с}$, соответственно. Определена дополнительная константа обратного переноса энергии с H₂TOPP на ZnTOPP – $(8.8-9.4) \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. Полученные результаты подтверждают опубликованные аналитические расчеты [1].

Ключевые слова: окрашенная пленка, ZnTOPP, CuTOPP, H₂TOPP, перенос энергии, затухание флуоресценции, имитационное моделирование.

Введение

В настоящее время проводятся исследования твердотельных пленок на основе молекулярных красителей с целью их последующего использования в органических солнечных ячейках [2,3,4,5]. В подобных ячейках перенос энергии должен быть оптимизирован определенным образом [6,7,8]. Существует как минимум две причины по

[#] командирован кафедрой системного анализа, Белорусский Государственный Университет, 4, Пр-т Ф. Скарины, Минск, 220050, Республика Беларусь

^{*} Автор для переписки: Tel: +31-317482044; Fax: + 31-317482725; e-mail: Tjeerd.Schaafsma@mac.mf.wau.nl

которым анализ передачи энергии в пленках затруднен: (1) пленки могут содержать различные типы молекулярных агрегатов (линейные или циклические цепи, упорядоченные домены [1,9,10,11]), характеризующиеся разнообразием оптических свойств, (2) константы скоростей переноса энергии зависят от природы и силы взаимодействий на молекулярном и доменном уровне [12,13,14]. Данные взаимодействия в свою очередь зависят от структуры пленки.

В работе представлены результаты исследований процессов переноса энергии в тонких твердотельных пленках самоорганизующихся порфиринов, ZnTOPP, на кварцевых подложках.

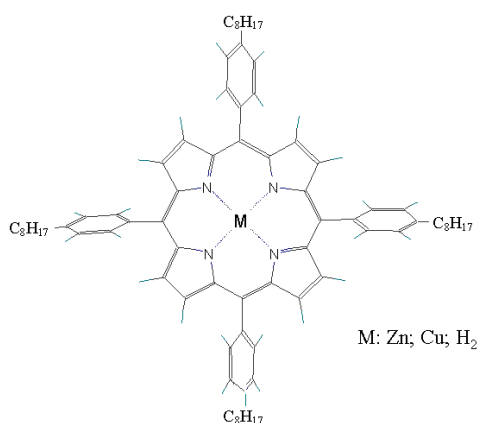


Рис. 1. Молекулярная структура Zn-, Cu- и H₂TOPP.

В пленки изначально были добавлены молекулы CuTOPP или H₂TOPP (Рис. 1), являющиеся эффективными тушителями флуоресценции Zn-порфиринов. Анализ методами оптической спектроскопии [1] показал, что пленки состоят из слоев линейных одномерных стеков (в виде колоды карт). Плоскости порфиринов внутри стеков ориентированы перпендикулярно к области подложки. Продольные оси стеков параллельны плоскости подложки.

Домены распределены случайным образом на плоскости подложки. Затухание флуоресценции пленок не может быть описано одноэкспоненциальным законом, что свидетельствует о наличии переноса/миграции энергии внутри доменов. Анализ кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP в терминах аналитических моделей показал, что оптические свойства пленок соответствуют квази-одномерному процессу передачи энергии по типу диффузии [1]. Предварительный анализ позволил оценить константы скоростей переноса энергии $(0.1-1.0) \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $0.07 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ внутри стеков и между стеками, соответственно. Результаты анализа также свидетельствуют о существовании в пленках некоего неустранимого количества энергетических ловушек. Однако получены только качественные оценки о содержании нежелательных примесей.

Альтернативным и эффективным подходом для воспроизведения характеристик переноса энергии по затуханию флуоресценции является метод Монте-Карло (МК) [15,16,17]. Мы использовали имитационную модель для анализа кинетики затухания флуоресценции в основе которой лежит структура пленок порфиринов в виде набора линейных непересекающихся стеков. В общем случае, данная модель характеризуется двумя

параметрами, константами скоростей переноса энергии внутри и между стеками. С учетом диаграммы энергий возбужденных состояний, мы также включили в имитационную модель возможность обратного переноса энергии с H₂TOPP на ZnTOPP.

Экспериментальные методы

Материалы

ZnTOPP и CuTOPP подготовлены металлизацией H₂TOPP с последующим сливанием в DMF с ZnCl₂ (Merck, p.a.) и с CuCl₂·2H₂O (Merck, p.a.), соответственно [18]. H₂TOPP синтезирован в результате конденсации бензальдегида, 4-(n-октил) бензальдегида (Kodak, 99%) с пирролом (Janssen Chimica, 99%) в сливании с пропионовой кислотой (Merck, z.s.) [19]. Порфирины очищены хроматографией *on silica* (Merck, silica gel 60) с толуолом в элюенте. Для проверки произведенных образцов, их дубликаты ZnTOPP были приобретены в компании Porphyrin Products. Сравнение лабораторно-произведенных и приобретенных образцов показало идентичные результаты. Чистота очистки порфиринов составляла >99%, что подтверждается тонкослойной хроматографией и спектральными характеристиками.

Тонкие пленки ZnTOPP с добавлением дозированных концентрацией CuTOPP и H₂TOPP получены методом центрифугирования с нанесением на кварцевые стекла (Suprasil, толщина 15 мм × 1 мм) из растворов толуола 5·10⁻⁵ М. Т.к. растворы содержали заданные концентрации ZnTOPP и CuTOPP, полагаем наличие пропорциональных концентраций молекул CuTOPP и в пленках ZnTOPP. Перед процедурой центрифугирования кварцевые стекла были последовательно обработаны растворами *aqua regia*, воды, метанола и толуола, затем высушены азотом.

Для экспериментов флуоресцентной спектроскопии использовались пленки следующих композиций: i)- iv): 0, 1, 2, 3 ×10⁻² молярной долей CuTOPP; v)- vii): 1, 2, 3 ×10⁻² молярной долей H₂TOPP.

Аппаратура

Аппаратура используемая в экспериментах по измерению кинетических кривых затухания флуоресценции основана на МСЕФ и подробно описана в литературе [1,20]. Лазер с синхронизированными модами Nd:YLF (Coherent model Antares 76-YLF), оборудованный удвоителем частоты LBO (Coherent model 7900 SHGTC) и устройством частоты ВВО (Coherent model 7950 THG) использовался для подкачки непрерывного сигнала лазера на красителях (Coherent radiation model CR 590). Краситель Coumarin 460 выбран для возбуждения на длине волны 465 нм. Аппаратура с электронно-оптическими модуляторами использовалась для снижения скорости импульса до 594 кГц [21]. Полная ширина на уровне половины максимума интенсивности выходного импульса составляла ~ 4 пс, максимум энергии импульса был ~100 пДж. Образцы окрашенных пленок размещались в термостате, зафиксированном пружинным держателем под углом 15° по отношению к направлению возбуждения. Экспериментальные сигналы регистрировались на многоканальном анализаторе (MCA board from Nuclear Data model AccuspecB, in a PC), содержащем 8192 канала регистрации (3.125 пс/канал). Для получения динамического отклика аппаратуры (~

50 пс ПШММИ) для последующих задач деконволюции сигналов при тех же экспериментальных условиях использовался рассеиватель на основе грубой неокрашенной кварцевой подложки толщиной 1 мм.

Пленки порфиринов исследованы при комнатной температуре. Длина волны возбуждения 465 нм, регистрация флуоресценции производилась на 580 нм и 725 нм для ZnTOPP и H₂TOPP, соответственно.

Имитационное моделирование

Известно [1], порфирины ZnTOPP на кварцевых подложках способны самоорганизовываться в домены. Внутри каждого домена молекулы расположены в виде параллельных стеков и ориентированы вдоль одной из осей домена (Рис. 2).

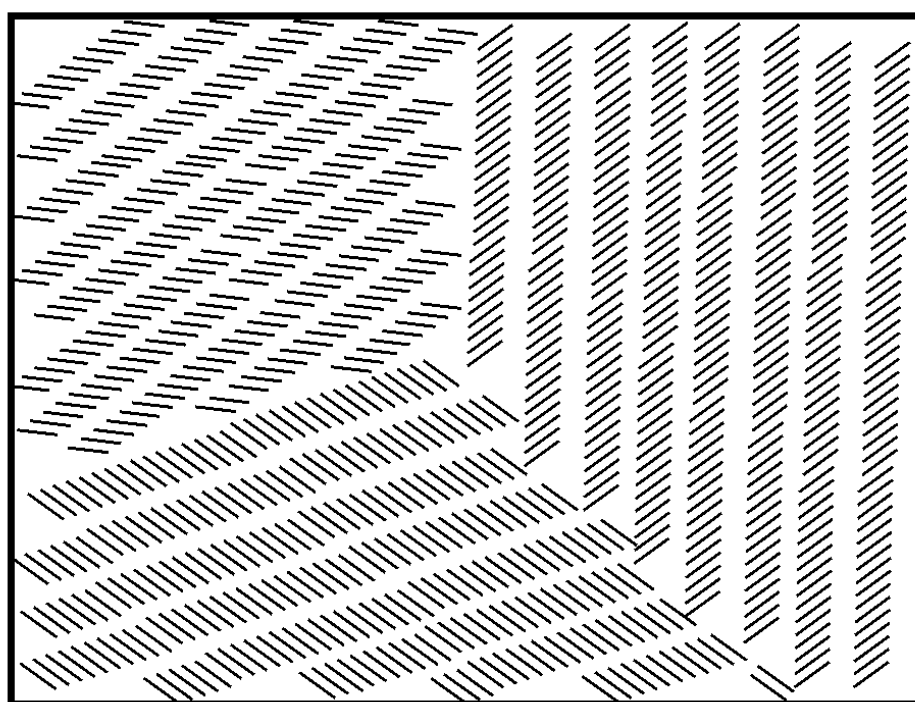


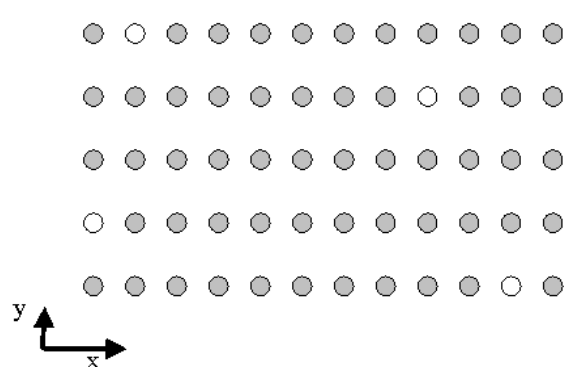
Рис. 2. Диаграмма фрагмента пленки самоорганизующихся молекул ZnTOPP.

Расстояние от центра до центра между соседними молекулами ZnTOPP в стеке и между стеками составляет ~ 5 и $\sim 10-50 \text{ \AA}$, соответственно (где точное значение большего из расстояний зависит от непосредственной структуры домена). Три направления передачи энергии прогнозируются для подобного 2D домена: 1) внутрестековый перенос энергии вдоль оси стека; 2) межстековый перенос энергии; 3) междоменный перенос энергии между соседними доменами.

В пленках ZnTOPP с добавлением молекул H₂TOPP или CuTOPP, H₂TOPP/CuTOPP действуют как акцепторы энергии. Затягивание спада интенсивности флуоресценции на дине волны 580 нм (см Рис. 6) свидетельствует о наличии относительно существенного переноса энергии в обратном направлении с H₂TOPP на ZnTOPP [1].

Присутствие неустраимых молекул примесей, возможно молекул H_2TOPP , являющихся остатком приготовления молекул $ZnTOPP$, проявляется многоэкспоненциальностью вида затухания флуоресценции чистых пленок $ZnTOPP$ (без добавления $H_2TOPP/CuTOPP$). Данная неустраимая примесь также действует как акцептор энергии, концентрация которой предполагается постоянной во всех экспериментах. Предполагаем, что эффектом синглет-синглетной аннигиляции можно пренебречь ввиду использования низких скоростей возбуждения. Мы также пренебрегаем переносом энергии между доменами, эффективность которого значительно уступает переносу энергии внутри домена.

Имитационная модель процессов переноса энергии в пленках $ZnTOPP$ основана на структуре домена, состоящего из 200 непересекающихся стеков, каждый из которых содержит 1000 молекул. Связывая оси x и y в имитационной модели с параллельными и перпендикулярными направлениями домена (Рис. 3), обозначим константы переноса энергии в направлениях x и y как k_{ET}^x и k_{ET}^y , соответственно.



Обозначим, N_{CuP} , N_{H_2P} и N_{imp} молярные вклады $CuTOPP$, H_2TOPP и неустраимых примесных молекул, соответственно. Параметра k^{Back} – константа скорости обратного переноса энергии с H_2TOPP на $ZnTOPP$, а τ_{ZnP} и τ_{H_2P} – времена жизни флуоресценции молекул $ZnTOPP$ и H_2TOPP , соответственно.

Рис. 3. Схематическая диаграмма фрагмента домена порфиринов, используемая в имитационной модели; ● $ZnTOPP$; ○ ловушка энергии.

Параметры k_{ET}^x , k_{ET}^y , $(\tau_{ZnP})^{-1}$, k^{Back} и $(\tau_{H_2P})^{-1}$ пропорциональны вероятностям P_{ET}^x , P_{ET}^y , и P_{τ}^{ZnP} , P_{τ}^{Back} и $P_{\tau}^{H_2P}$, используемым в модели и связаны следующим соотношением

$$P_{ET}^x + P_{ET}^y + P_{\tau}^{ZnP} = 1 \quad (1)$$

$$P_{\tau}^{Back} + P_{\tau}^{H_2P} = 1 \quad (2)$$

Следующие допущения сделаны в имитационной модели:

- i) Константы скоростей переноса энергии вперед/назад вдоль осей x и y равны (Рис. 3);

ii) Константа скорости переноса энергии k_{ET}^x на молекулу не являющуюся соседней в пределах стека как минимум на порядок меньше величины вероятности перехода на соседние молекулы;

iii) Константа скорости переноса энергии k_{ET}^y в направлении оси y суммирует все возможные пути перехода энергии в направлении y ;

iv) Обратный перенос энергии с CuTOPP на ZnTOPP считается маловероятным.

Таким образом, имитационная модель характеризуется следующим набором параметров:

a) k_{ET}^x , k_{ET}^y , и N_{imp} , и τ_{ZnP} для чистых пленок ZnTOPP;

b) k_{ET}^x , k_{ET}^y , N_{CuP} , N_{imp} , и τ_{ZnP} для пленок ZnTOPP с добавлением CuTOPP;

c) k_{ET}^x , k_{ET}^y , N_{H_2P} , N_{imp} , τ_{ZnP} , k^{Back} , и τ_{H_2P} для пленок ZnTOPP с добавлением H_2TOPP .

Блок-схема одного цикла моделирования представлена на Рис. 4А. Позиции молекул пронумерованы $i = 1, \dots, 1000$ в направлении оси x и $j = 1, \dots, 200$ в направлении оси y , соответственно. Позиция (i_0, j_0) первой возбужденной молекулы, позиции (i^l, j^l) , $l = 1, \dots, 1000 \cdot N_{CuP} / N_{H_2P}$ молекул N_{CuP} / N_{H_2P} и позиции (i^k, j^k) , $k = 1, \dots, 1000 \cdot N_{imp}$ молекул N_{imp} неустранимых энергетических ловушек генерируются случайным образом с использованием генератора равномерной случайной величин [24] в начале каждого цикла моделирования (**блок 1**). После проверки вида первой возбуждаемой молекулы (**блок 2**), события испускания флуоресценции или передачи энергии в направлениях x или y моделируются в **блоке 5** в соответствии с дискретной функцией плотности вероятности, характеризуемой параметрами P_{ET}^x , P_{ET}^y и P_{τ}^{ZnP} , и случайным числом R , генерируемым в **блоке 4**. Время, в течение которого происходит передача энергии электронного возбуждения, предполагается непрерывной случайной величиной имеющей экспоненциальное распределение. Выражение для генерации времени Δt переноса энергии с одной молекулы на соседнюю [17] имеет вид

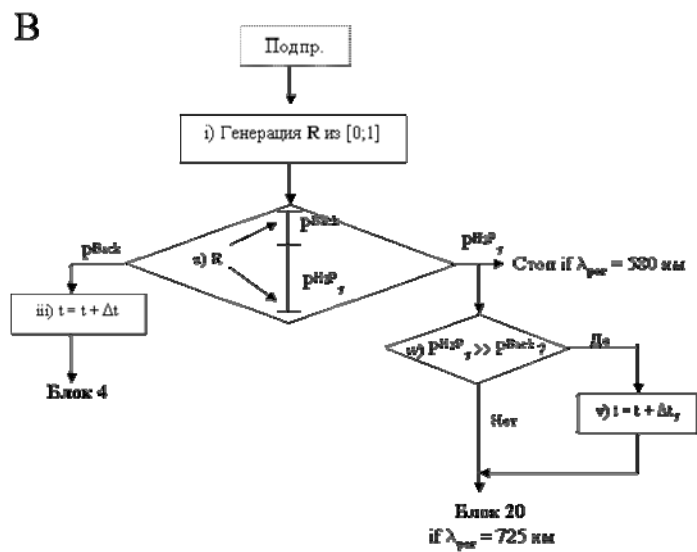
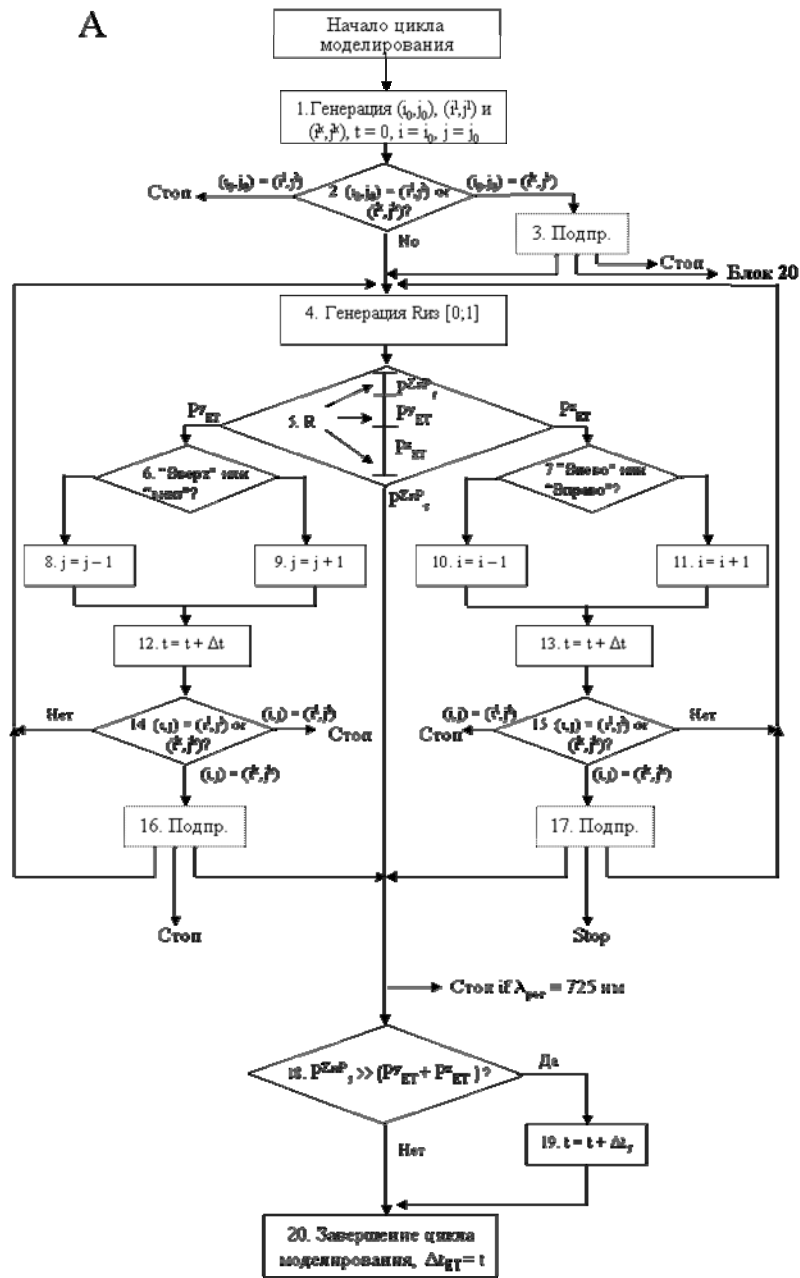


Рис 4. (А) Блок-схема одного цикла моделирования и (В) подпрограмма.

$$\Delta t = - (k_{ET}^q)^{-1} \ln(R), \quad (3)$$

где $q - x$ или y , R – случайное число равномерно распределенное в $[0;1]$. Случайные блуждания энергии возбуждения имитируются в **блоках 2-15** до тех пор, пока не наступит событие испускания флуоресценции (**блоки 18,19**) или захват энергии молекулами CuTOPP или H₂TOPP или неустранимой примеси в **блоках 3, 16, 17**. Если ловушка является молекулой CuTOPP или неустранимой примеси, то цикл моделирования завершается без определения Δt . Иначе, Δt для событий переноса энергии или испускания молекулами H₂TOPP генерируется в **блоках 3, 16, 17** с использованием дискретной экспоненциальной функции распределения от параметров P^{Back} и $P_{\tau}^{H_2P}$ (Рис. 4В). Сгенерированное время Δt_{ET} заносится в гистограмму [17], представляющую теоретическую смоделированную кривую. Циклы моделирования повторялись многократно (более 10^6 раз). Моделирование останавливалось при достижении в теоретической кривой затухания приемлемого значения *сигнал-шум*.

Аппроксимация кривых затухания флуоресценции пленок ZnTOPP выполнена с использованием имитационных моделей [16,22]. Временной сдвиг образующийся в результате конволюции функций отклика образца и аппаратуры моделировался по алгоритму представленному в работе [23]. Выполнен глобальный анализ кривых затухания флуоресценции пленок порфиринов с добавлением различных молярных долей молекул CuTOPP и H₂TOPP. Т.к. кривые затухания флуоресценции для различных концентраций ловушек должны отражать характерные времена жизни молекул ZnTOPP и H₂TOPP, а также константы скоростей передачи энергии, данные параметры были глобально связаны для оценки параметров в процедурах оптимизации.

Число каналов в теоретической гистограмме составляло 8096. Статистический критерий χ^2 , а также графики взвешенных остатков и автокорреляционной функции использовались для оценки качества аппроксимаций данных. 95%-ые доверительные интервалы параметров оценивались по методу асимптотических стандартных ошибок [24]. Расчеты выполнены на ПК IBM Pentium III 366 МГц.

Для построения теоретической кривой затухания использовалось 10^8 циклов моделирования. Выбор числа циклов моделирования обусловлен балансом между приемлемым значением величины отношения *сигнал-шум* в теоретической кривой и относительно коротким временем моделирования.

Результаты и обсуждение результатов

Экспериментальные затухания пленок ZnTOPP успешно аппроксимированы имитационными моделями. На Рис. 5 и 6 представлены результаты аппроксимации флуоресценции пленок ZnTOPP с различным содержанием молярных долей молекул CuTOPP и H₂TOPP.

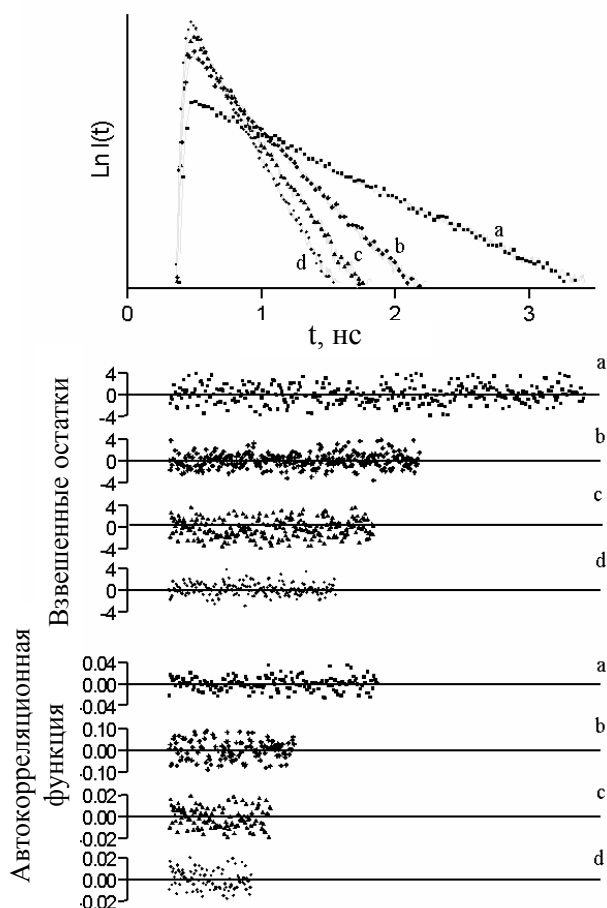


Рис. 5. Аппроксимация кривых затухания флуоресценции ZnTOPP (—) имитационной моделью для пленок с содержанием: (a, ■), 1×10^{-2} (b, +), 2×10^{-2} (c, ▲) и 3×10^{-2} (d, ●) молярных долей CuTOPP; $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм; $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм.

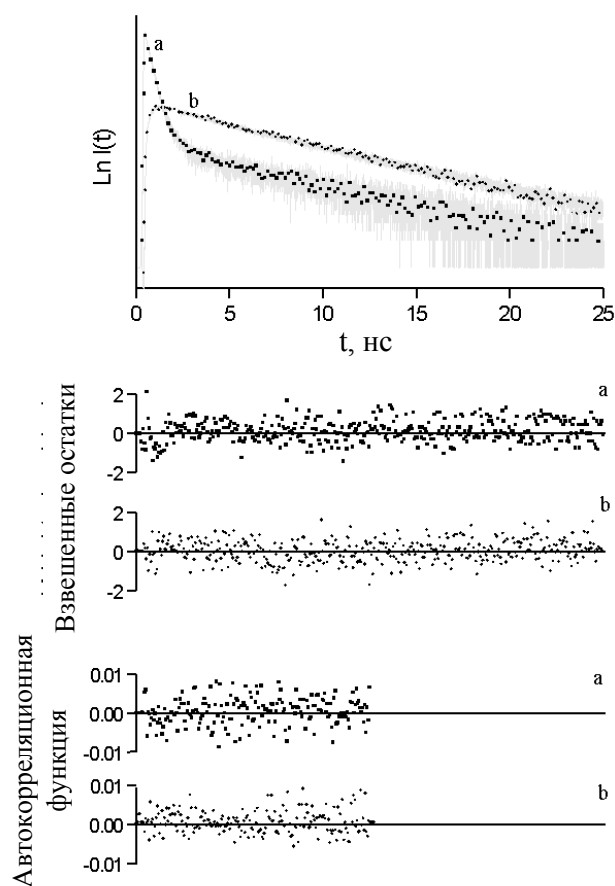


Рис. 6. Аппроксимация кривых затухания флуоресценции ZnTOPP (—) имитационной моделью для пленок с содержанием 1×10^{-2} молярной доли H₂TOPP; $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм; (a, ■): $\lambda_{\text{рег}} = 580$ нм; (b, ●): $\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм.

Параметры, полученные в результате успешных аппроксимаций экспериментальных наборов данных, представлены Таблице 1.

Время жизни флуоресценции молекул ZnTOPP, определенное в результате имитационного анализа, находится в диапазоне $(1.80-1.88) \times 10^{-9}$ с для пленок ZnTOPP и совпадает с экспериментальным значением характерным временем жизни молекул цинкопорфиринов в толуоле $(1.81 \pm 0.3 \times 10^{-9})$ с [25,26,27]. Константа скорости переноса энергии вдоль стека лежит в диапазоне $(0.8-1.1) \times 10^{12}$ с⁻¹ и почти на порядок превышает значение константы переноса энергии между стеками $(71-91) \times 10^9$ с⁻¹. Рассчитанные значения

молярных долей молекул CuTOPP и H₂TOPP соответствующим значениям концентраций в растворах, используемых для создания пленок. Смоделированное время жизни флуоресценции H₂TOPP составляет (6.8-7.3)×10⁻⁹ с, в то время как время жизни флуоресценции H₂TRP в толуоле – (9.2±0.5) ×10⁻⁹ с.

Таблица 1. Времена затухания флуоресценции, молярные доли, параметры переноса энергии и их 95%-ые доверительные интервалы^a полученные в результате имитационного анализа экспериментальных кривых затухания флуоресценции чистых пленок ZnTOPP и пленок ZnTOPP с добавлением молекул CuTOPP и H₂TOPP.

Система	$\lambda_{\text{рег}}$ (нм)	τ_{ZnP} (×10 ⁻⁹ с)	N_{Imp} (×10 ⁻²)	N_{CuP} (×10 ⁻²)	$N_{\text{H}_2\text{P}}$ (×10 ⁻²)	k^{Back} (×10 ⁶ с ⁻¹)	$\tau_{\text{H}_2\text{P}}$ (×10 ⁻⁹ с)	k^{x}_{ET} (×10 ¹² с ⁻¹)	k^{y}_{ET} (×10 ⁹ с ⁻¹)
ZnTOPP	580	1.80 [1.76;1.84]	0.6 [0.5;0.7]					1.1 [0.9;1.3]	71 [63;79]
ZnTOPP/ CuTOPP	580	1.81 [1.78;1.84]	0.5 [0.4;0.6]	1.0 [0.9;1.1]	2.0 [1.9;2.1]			0.9 [0.7;1.1]	81 [68;94]
ZnTOPP/ H ₂ TOPP	580	1.84 [1.82;1.86]	0.5 [0.4;0.6]	1.0 [0.9;1.1]	2.0 [1.9;2.1]	9.4 [6.0;12.8]	6.8 [6.5;7.1]	0.8 [0.6;1.0]	91 [71;111]
ZnTOPP/ H ₂ TOPP	725	1.88 [1.80;1.96]	0.4 [0.3;0.5]	1.0 [0.9;1.1]	2.0 [1.9;2.1]	8.8 [5.7;11.9]	7.3 [7.0;7.6]	1.0 [0.8;1.2]	71 [56;96]

^a в квадратных скобках

Константа скорости обратного переноса энергии с H₂TOPP на ZnTOPP равна (8.8-9.4)×10⁶ с⁻¹. Несмотря на то, что обратный перенос энергии намного медленнее переноса внутри и между стеками, данный процесс явно влияет на кинетику флуоресценции ZnTOPP. Начальный рост флуоресценции H₂TOPP ($\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм) хорошо аппроксимируется теоретической кривой с оптимальным набором параметров (Рис. 6, Таблица 1). В результате

имитационного анализа данных оценен вклад неустранимых молекул примесей, который составляет $(0.4-0.6) \times 10^{-2}$. Это более точная оценка, чем значение полученное в результате аналитических расчетов [1].

Выводы

- Метод Монте-Карло для моделирования процессов переноса энергии в пленках самоорганизующихся молекул ZnTOPP, использующий физическую модель структуры пленок и кинетику возбужденных состояний, является эффективным методом оценки неизвестных параметров сложных экспериментальных кривых затухания флуоресценции. Смоделированная теоретическая кривая, зависящая от констант скоростей переноса энергии внутри и между стеками, хорошо аппроксимирует трехэкспоненциальные затухания флуоресценции.

Следует отметить, что метод Монте-Карло не ограничен особенностями процессов или систем рассматриваемыми в данной работе. Метод является потенциально эффективным инструментом для исследования более сложных систем или процессов, вовлеченных в возбужденные состояния. Однако для построения достоверной модели требуется определение конченого набора значимых параметров полностью описывающих процессы системы.

- Несмотря на наличие неустранимых молекул примесей, с высокой точностью оценены времена жизни мономерных молекул ZnTOPP и H₂TOPP в пленках $(1.80-1.88) \times 10^{-9}$ с и $(6.8-7.3) \times 10^{-9}$ с, соответственно.

- Полученные с помощью имитационного моделирования константы скоростей переноса энергии внутри стека и между стеками $(0.8-1.1) \times 10^{12}$ с⁻¹ и $(71-91) \times 10^9$ с⁻¹ пленок ZnTOPP, соответственно, а также молярные доли CuTOPP, H₂TOPP и неустранимых молекул примесей, ловушек энергии, подтверждают результаты предыдущих исследований [1].

Благодарность. Авторы выражают благодарность др. Новикову Е.Г., проф. Ван Гронделе Р. за плодотворное обсуждение материалов статьи. М.М.У. являлся аспирантом по обмену Университета Вагенингена (Ph.D. Fellowship Sandwich Program).

Список цитируемой литературы

- [1] H. Donker, R.B.M. Koehorst, A. van Hoek, W. van Schaik, M.M. Yatskou, T.J. Schaafsma, J. Phys. Chem. B submitted.
- [2] B.A. Gregg, M.A. Fox, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4227.
- [3] T.J. Schaafsma, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 38 (1995) 349.
- [4] I. Leray, M.C. Vernières, R. Pansu, C. Bied-Charreton, J. Faure, Thin Solid Films 303 (1997) 295.
- [5] N. Kanayama, T.Kanbara, H. Kitano, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 271.

- [6] M. Quillec, Ed., *Materials for Optoelectronics*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1996.
- [7] S. Donati, *Photodetectors, Devices, Circuits and Applications*, Plenum Press, New York, 2000.
- [8] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983.
- [9] E.K.L. Yeow, K.P. Giggino, J.H.N. Reek, M.J. Crossley, A.W. Bosman, A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 2596.
- [10] D. Markovitsi, A. Germain, P. Millié, P. Lécuyer, L. K. Gallos, P. Argyrakis, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1005.
- [11] N. Kometani, H. Nakajima, K. Asami, Y. Yonezawa, O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9630.
- [12] N. Kanayama, T. Kanbara, H. Kitano, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 271.
- [13] N. Sato, S. Ito, K. Sugiura, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3402.
- [14] L.M.S. Loura, M. Prieto, *J. Chem. Phys. B* 104 (2000) 6911.
- [15] B. Kalman, L.B.-Å. Johansson, M. Lindberg, S. Engström, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8371.
- [16] M.M. Yatskou, H. Donker, E.G. Novikov, R.B.M. Koehorst, A. van Hoek, V.V. Apanasovich, T.J. Schaafsma, *J. Phys. Chem. A* submitted.
- [17] L. Andrews, A. Demidov, Eds., *Resonance Energy Transfer*, Wiley, New York, 1999.
- [18] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [19] A.D. Adler, F.R. Longo, W. J. Shergalis, *Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145.
- [20] A.J.W.G. Visser, P.A.W. van den Berg, N.V. Visser, A. van Hoek, H.A. van den Burg, D. Parsonage, A. Claiborne, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10431.
- [21] A. van Hoek, A.J.W.G. Visser, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 1199.
- [22] V.V. Apanasovich, E.G. Novikov, N.N. Yatskov, *Proc. SPIE* 2980 (1997) 495.
- [23] F.N. Chowdhury, Z.S. Kolber, M.D. Barkley, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 47.
- [24] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [25] N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10708.
- [26] P. López-Cornejo, S.M.B. Costa, *Langmuir* 14 (1998) 2042.
- [27] H.N. Fonda, J.V. Gilbert, R.A. Cormier, J.R. Sprague, K. Kamioka, J.S. Connolly, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7024.

5.4. Влияние процессов переноса энергии на кинетику поляризации флуоресценции тонких пленок Zn-порфиринов

Материалы главы опубликованы в Журнале Прикладной Спектроскопии:

1) №69(1) 2002 г., стр. 73-78.

2) №70(3) 2003 г., стр. 335-339.

Пленки Zn(4-Py)TrPP. Образцы тонких пленок тетрамерных структур (15×15×1 мм) готовились методом центрифугирования с нанесением на кварцевые стекла растворов ($0.2\text{--}5.0 \cdot 10^{-5}$ М) Zn(4-Py)TrPP в перегнанном над натрием толуоле и тетрагидрофуране (ТГФ). Для исследования межагрегатного переноса энергии использовались дополнительные образцы пленок, полученные из раствора Zn(4-Py)TrOOPP в ТГФ. Молекулы Zn(4-Py)TrOOPP имеют “хвостообразные” октилокси заместители, $\text{O}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$, препятствующие тесному сближению агрегатов Zn(4-Py)TrOOPP, что замедляет межагрегатный перенос энергии. Для сравнения оптических свойств агрегатов и мономеров порфиринов использовались пленки ZnTPP, полученные из раствора ($5.0 \cdot 10^{-5}$ М) ZnTPP в толуоле.

Спектры возбуждения и испускания люминесценции образцов пленок показаны на Рис. 1-3.

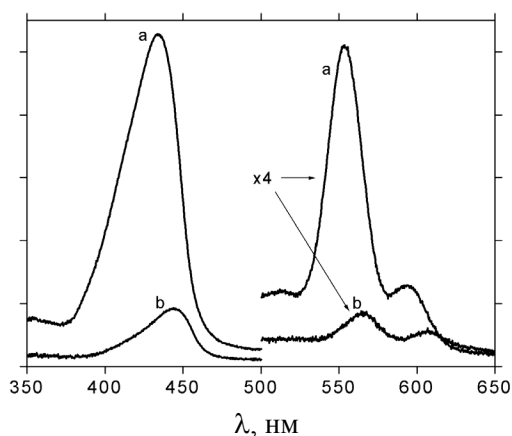


Рис. 1. Спектры поглощения пленок (а) ZnTPP/кварц и (б) Zn(4-Py)TrPP/кварц, полученных из соответствующих растворов 10^{-5} М в толуоле.

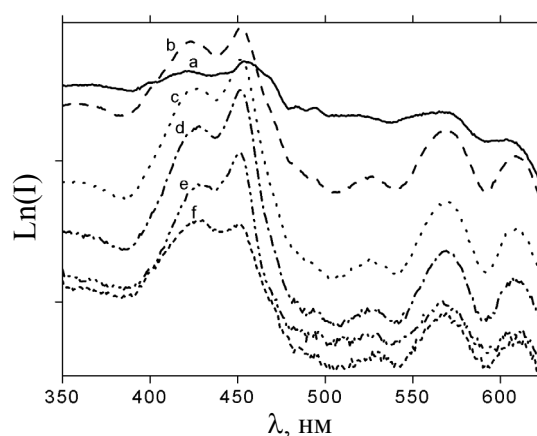


Рис. 2. Спектры возбуждения пленок Zn(4-Py)TrPP/кварц, полученных из растворов (а) $5.0 \cdot 10^{-5}$ М ТГФ, и (б) $2.5 \cdot 10^{-5}$ М -, (с) $1.3 \cdot 10^{-5}$ М -, (д) $0.6 \cdot 10^{-5}$ М -, (е) $0.3 \cdot 10^{-5}$ М -, (ф) $0.2 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле. $\lambda_{\text{исп}} = 675$ нм.

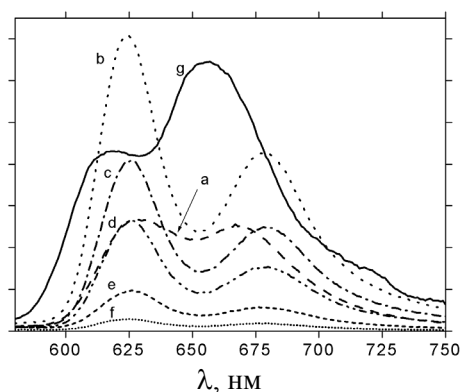


Рис. 3. Спектры испускания пленок Zn(4-Py)TrPP/кварц, полученных из растворов (а) $5.0 \cdot 10^{-5}$ М ТГФ, и (б) $2.5 \cdot 10^{-5}$ М, (с) $1.3 \cdot 10^{-5}$ М, (д) $0.6 \cdot 10^{-5}$ М (е) $0.3 \cdot 10^{-5}$ М, (ф) $0.5 \cdot 10^{-5}$ М, и ZnTPP/кварц, полученных из растворов (г) $1.0 \cdot 10^{-5}$ М в толуоле. $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм.

Оптические спектры пленок порфиринов структурно идентичны спектрам в толуоле. Однако полоса Core (Soret) и Q- полосы уширены и смещены в длинноволновую область, что связано со свойствами твердотельной среды.

Кривые затухания вертикально и горизонтально поляризованных компонент флуоресценции пленок, полученных из растворов ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) Zn(4-Py)TrPP в толуоле и ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) Zn(4-Py)TrPP/Zn(4-Py)TrOOPP в ТГФ, измерены методом одноквантовой регистрации. Несмотря на то, что измерения проведены на пределе системы детектирования для исследуемых образцов ($\lambda_{\text{рег}} = 665 \text{ нм}$), зарегистрированные интенсивности затухания флуоресценции пленок получены с допустимым значением экспериментальной погрешности. Кривые затухания флуоресценции пленок порфиринов были аппроксимированы двухэкспоненциальной моделью. Существует несколько гипотез объясняющих многоэкспоненциальный вид кривых затухания:

- Перенос энергии между тетрамерами с последующим захватом энергии ловушкой неустранимой примеси $\text{H}_2(4\text{-Py})\text{TrPP}$ (см. разд. 5.3);
- Прямой перенос энергии из тетрамера на молекулы неустранимой примеси $\text{H}_2(4\text{-Py})\text{TrPP}$. Подобный механизм переноса энергии может осуществляться вследствие плотной упаковки молекул и существенного спектрального перекрытия Zn(4-Py)TrPP и $\text{H}_2(4\text{-Py})\text{TrPP}$. Поэтому, прямой перенос энергии может конкурировать с переносом энергии внутри тетрамера.

Неожиданные и перспективные результаты получены в результате измерений кинетических кривых анизотропии флуоресценции пленок порфиринов. Настроив МСЕФ спектрометр на высокую чувствительность регистрации (функции отклика аппаратуры имеет $\sim 50 \text{ пс}$ ПШММИИ), малые времена анизотропии вплоть до 5 пс и соответствующие им величины начальных значений анизотропии могут быть зарегистрированы одноэкспоненциальной аппроксимацией экспериментальных данных с параметрами β_1, ϕ_1 (см выражение (4), подраздел 5.2.2).

Таблица 1. Параметры кинетики затухания анизотропии флуоресценции и их 95%-ые доверительные интервалы^a, полученные в результате одноэкспоненциальной аппроксимации.

Образец/ Параметры	Zn(4-Py)TrPP /толуол	Zn(4-Py)TrPP /ТГФ	Zn(4-Py)TrOOPP /толуол	Zn(4-Py)TrOOPP /ТГФ
β_1	0.14 [0.11;0.18]	0.28 [0.16;0.42]	0.00 [-0.01;0.01]	0.06 [0.05;0.07]
$\phi_1, \times 10^{-12} \text{ с}$	25 [21;32]	10 [5;13]	∞	18 [14;26]

^a в квадратных скобках

Кривые затухания анизотропии флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP/Zn(4-Py)TrOOPP удовлетворительно аппроксимированы одноэкспоненциальной моделью с параметрами представленными в Таблице 1 (Рис.4).

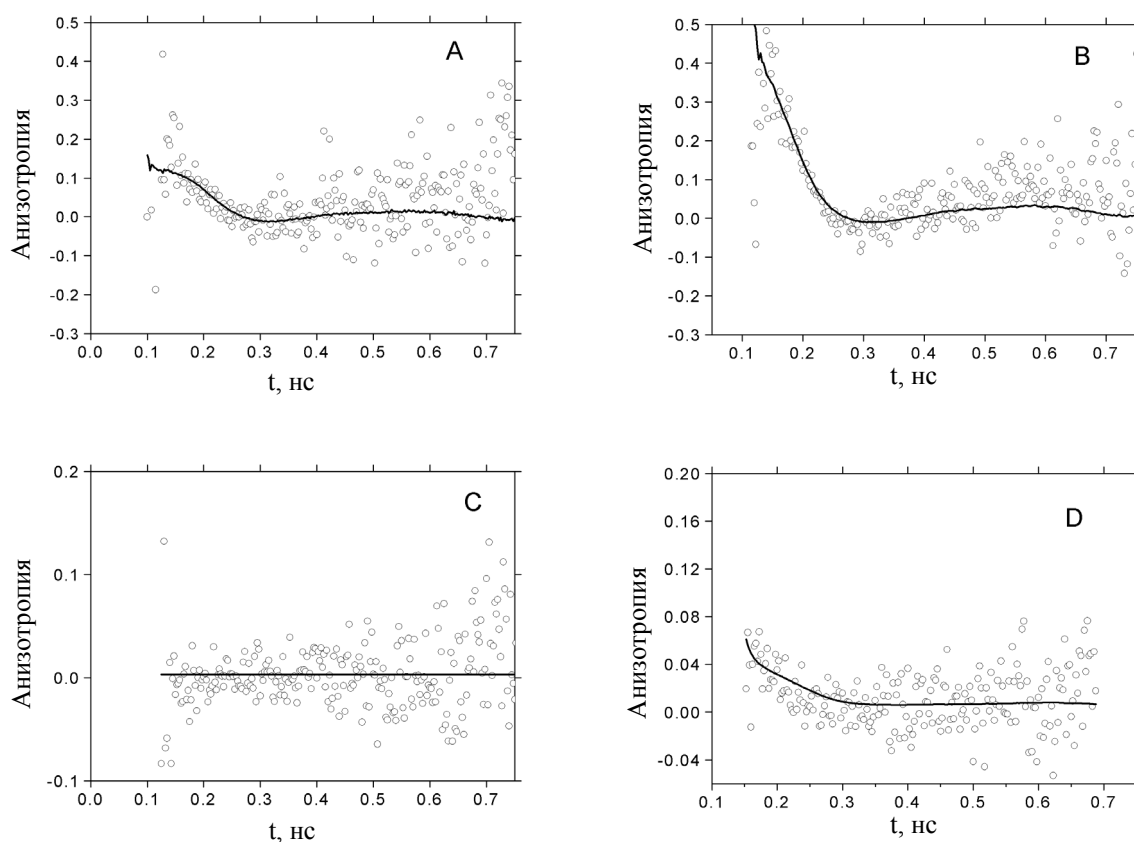


Рис. 4. Кривые затухания анизотропии пленок. (А) Zn(4-Py)TrPP/кварц, полученной из раствора толуола; (В) Zn(4-Py)TrPP/кварц, полученной из раствора ТГФ; (С) Zn(4-Py)TrOOPP/кварц, полученной из раствора толуола; (D) Zn(4-Py)TrOOPP/кварц, полученной из раствора ТГФ; $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег}} = 665 \text{ нм}$.

Из анализа экспериментальных данных (Рис. 4) можно сделать следующие заключения:

i) флуоресценция пленок Zn-порфиринов деполаризуется при затухании, что указывает на наличие процессов переноса энергии электронного возбуждения в данной системе (константа скорости переноса – $(20 \times 10^{-12} \text{ с})^{-1}$);

ii) в отсутствие процессов переноса энергии анизотропия флуоресценции пленок Zn-порфиринов стационарна и имеет значение 0.1, характерное для мономеров ZnTPP в растворах в момент времени 0. Экспериментальная константа скорости деполаризации флуоресценции $(10\text{-}25 \text{ пс})^{-1}$ близка к значению константы скорости переноса энергии $(26 \pm 4 \text{ пс})^{-1}$ между соседними молекулами $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ в толуоле. В то же время компонента с “длинным” временем вращательной корреляции ($\phi_2 > 3 \text{ нс}$, $\beta = 0.025$), наблюдаемая в толуоле, не обнаружена.

Отсутствие медленной экспоненциальной составляющей в анизотропии флуоресценции может объясняться деформацией агрегатов тетрамеров. Если агрегаты Zn-мезо-монопиридилпорфирина образуются в форме деформированных тетрамеров $[Zn(4-Py)TrPP]_4$, то изменяется характер молекулярного лигандирования мономеров внутри тетрамера, что при условии наличия процессов миграции энергии возбуждения внутри агрегата приводит к дополнительной деполяризации флуоресценции при затухании. Однако данное предположение противоречит спектрам возбуждения люминесценции [1,2], где наблюдается расщепление полосы Core указывающее на взаимно перпендикулярный характер лигандирования. Техническое объяснение отсутствию “длинной” экспоненциальной компоненты при затухании анизотропии флуоресценции – ограниченность системы детектирования на $\lambda_{рег} = 665$ нм. В результате падения квантового выхода флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP компонента с амплитудой 0.025 может быть не отделена от сигнала шума на длине волны регистрации 665 нм;

iii) затухание анизотропии флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrOOPP описывается одноэкспоненциальной моделью с параметрами $\phi = 22$ пс и $\beta = 0.06$, которые можно ассоциировать с переносом энергии внутри $[Zn(4-Py)TrPP]_4$. В то же время компонента, отвечающая за межагрегатный перенос энергии, не обнаружена, что позволяет пренебречь межтетрамерным взаимодействием;

iv) с учетом вывода (ii), т.е. порфирины лигандированы перпендикулярно друг к другу, то вклад обменного механизма передачи энергии электронного возбуждения пренебрежимо мал.

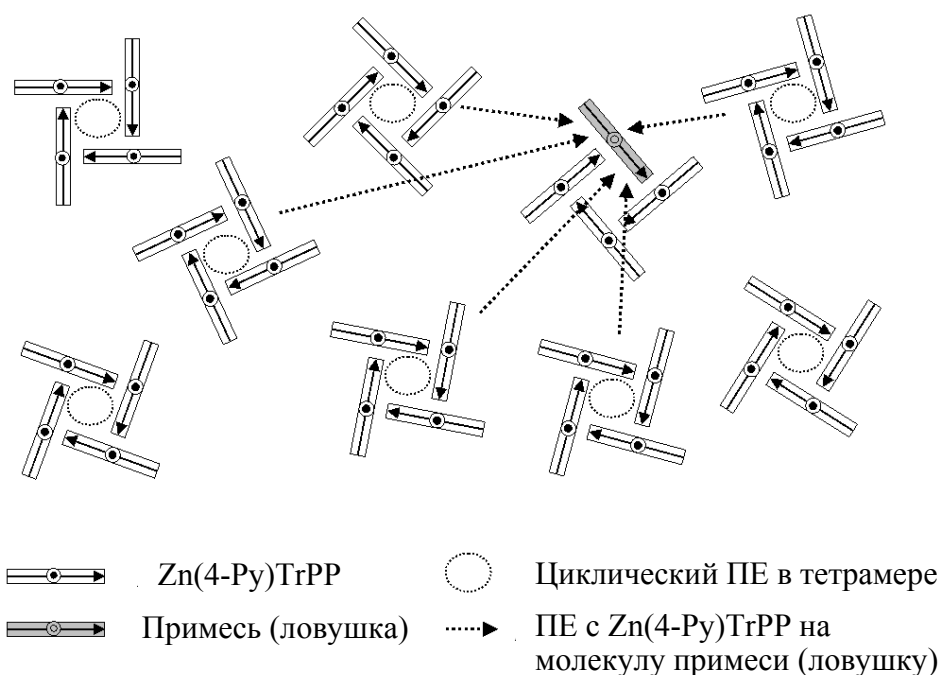


Рис. 5. Процессы переноса энергии в тетрамерах $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ на кварцевой подложке.

С учетом вышеизложенных аргументов, можно предположить, что многоэкспоненциальность кривой затухания флуоресценции пленок $\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrOOPP}$ является результатом переноса энергии с тетрамера на молекулы неустранимой примеси $\text{H}_2(4\text{-Py})\text{TrPP}$. На Рис. 5 показана диаграмма переноса энергии в пленках $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$.

На основании представленных результатов анализа экспериментальных данных пленок цинко-порфиринов, можно сделать вывод, что Zn -мезо-монопиридилпорфирин самоорганизуется в агрегаты. Наиболее вероятный агрегат Zn -мезо-монопиридилпорфирина – симметричный замкнутый тетрамер $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$.

Пленки ZnTOPP. В дополнение к экспериментам по измерению затухания флуоресценции, проведены исследования затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP, полученных методом центрифугирования из растворов толуола и три хлорметана (CHCl_3), с целью определения точной структуры и ориентации стеков молекул порфирина на кварцевых подложках и получения дополнительной информации о процессах передачи энергии в системе.

Кривые затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP были успешно аппроксимированы функцией суммы экспонент с параметрами: $\beta_1, \phi_1; \beta_2, \phi_2$. (см выражение (4), подраздел 5.2.2).

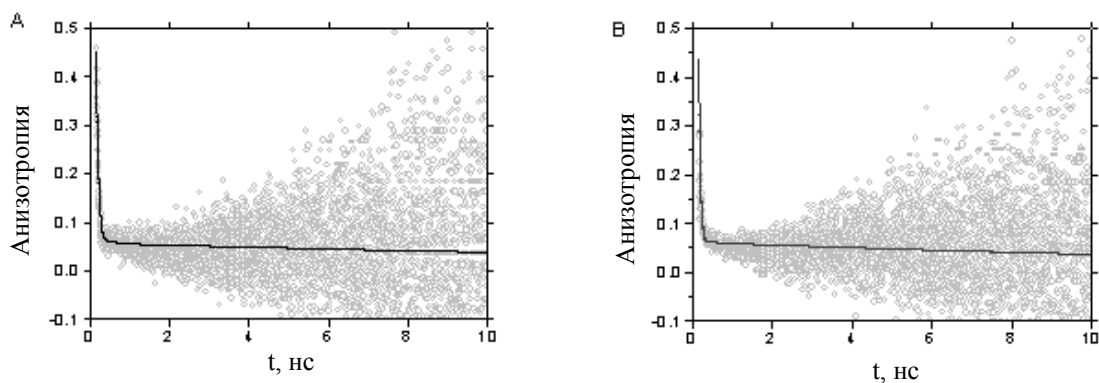


Рис. 6. Интенсивность затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP, полученных из растворов в толуоле (А) и в CHCl_3 (В); $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм; $\lambda_{\text{рег}} = 650$ нм.

На Рис. 6 показаны экспериментальные и теоретические кривые затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP. Параметры, соответствующие наилучшим аппроксимациям данных, представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры кинетики затухания анизотропии и их 95%-ые доверительные интервалы^a, полученные в результате двухэкспоненциального анализа данных пленок ZnTOPP.

Образец	Экспонента 1		Экспонента 2	
	β_1	$\phi_1 \times 10^{-12}$ с	β_2	$\phi_2 \times 10^{-9}$ с
ZnTOPP/толуол	0.24 [0.12;0.36]	14 [11;17]	0.053 [0.051; 0.056]	20 [18;~]
ZnTOPP/ CHCl_3	0.25 [0.15;0.29]	12 [9;15]	0.059 [0.055;0.062]	16 [14;~]

^a в квадратных скобках

Анизотропия флуоресценции в момент времени 0 имеет величину 0.29-0.31, что намного выше значения 0.1 характерного для мономеров метало-порфиринов в водном растворе и имеет достаточно широкий 95% доверительный интервал, [0.17;0.41] и [0.21;0.35] для пленок ZnTOPP/толуол ZnTOPP/ CHCl_3 , соответственно, что объясняется экспериментальной ошибкой вносимой в оценку параметра β_1 . Высокое значение начальной анизотропии является результатом группирования порфиринов на плоскости подложки: плоскости молекул перпендикулярны основанию подложки и колинеарны внутри стеков. Данный вывод подкрепляется результатами имитационного моделирования пространственной структуры порфиринов, из которых следует, что начальная анизотропия имеет величину 0.24 для случая размещения плоскости подложки под углом 25° к направлению падающего света (Рис. 7).

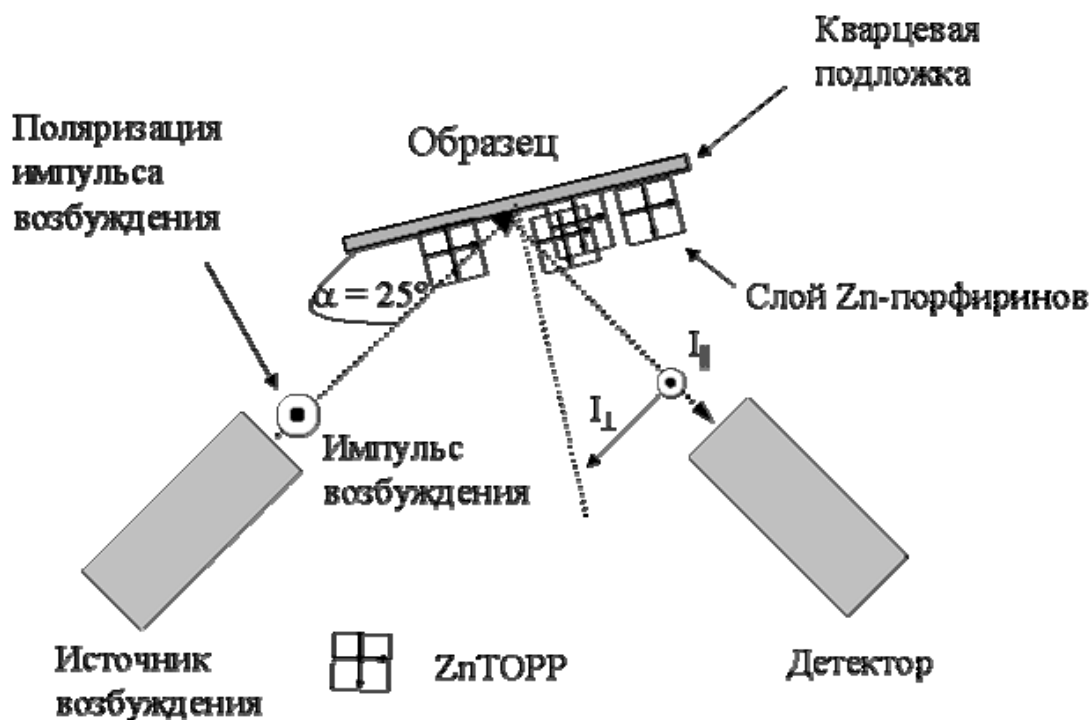


Рис. 7. Схематическая диаграмма эксперимента по регистрации поляризованных компонент флуоресценции пленок ZnTOPP.

Другой важный вывод, следующий из наблюдаемой величины начальной анизотропии: плоскости порфиринов параллельны внутри стеков. Иначе, величина начальной анизотропии была бы значительно меньше.

Короткая компонента анизотропии, время вращательной корреляции $\phi_1 = (12-14) \times 10^{-12}$ с, вполне согласуется с константой скорости переноса энергии $\sim 80 \times 10^9$ с⁻¹ (см подразд. 5.2.3.). Длинная компонента анизотропии, $\phi_2 > 14 \times 10^{-9}$ с, может отражать свойства междоменного переноса энергии. Амплитуда длинной компоненты 0.053-0.059 отражает ориентацию стеков. Результаты имитационного моделирования позволяют сделать вывод о том, что компонента анизотропии с амплитудой 0.053-0.059 соответствует стекам, в которых плоскости молекул коллинеарны, ориентированы перпендикулярно к поверхности основания подложки и формируют угол в 45° к направляющей оси стека (Рис. 8).

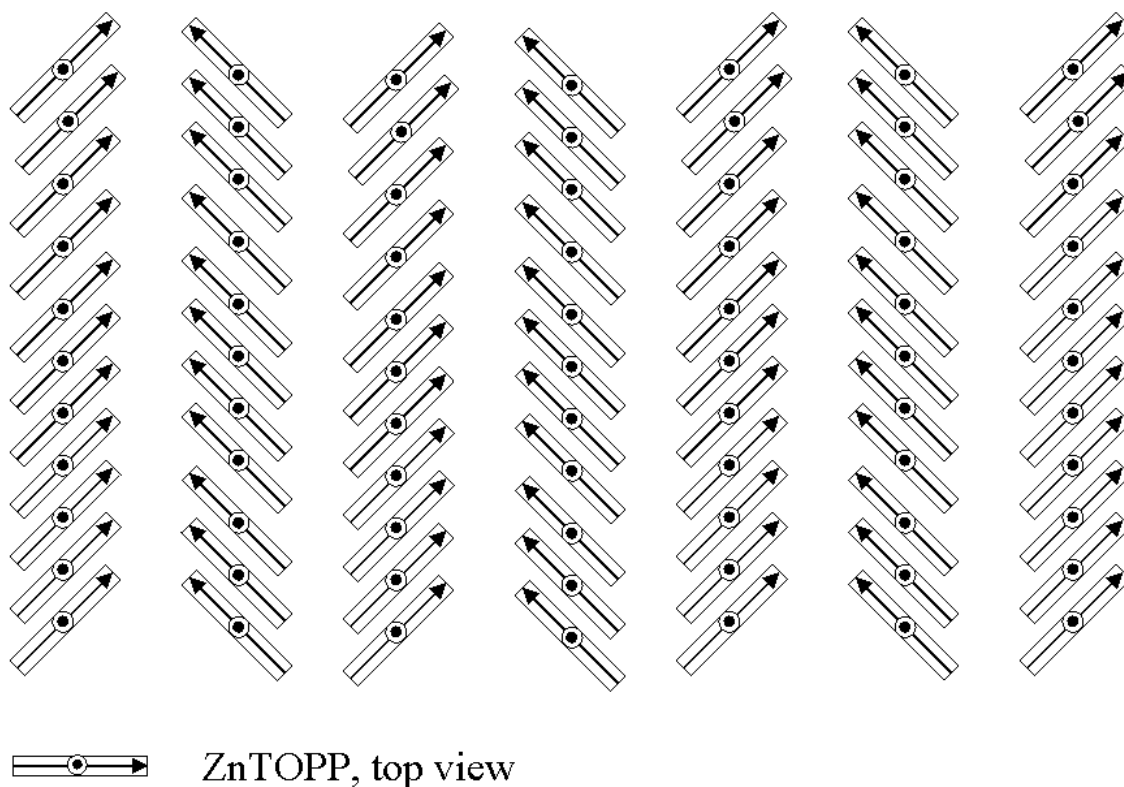


Рис. 8. Схематическая структура домена Zn-порфиринов.

Приведенные выше результаты анализа затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP подтверждают 2D многодоменную модель стеков порфиринов. Константа скорости переноса энергии между стеками – $(70-80) \times 10^9$ с⁻¹, константа скорости переноса между доменами $< 70 \times 10^6$ с⁻¹. Стеки порфиринов являются упорядоченными структурами как показано на Рис. 8.

5.5. Заключение

В главе приведены результаты исследования самоорганизующихся тетрамеров $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в растворах толуола и полистирол/толуола, в упорядоченных доменах твердотельных пленок. Простейшая экситонная модель объясняет изменение в оптических спектрах агрегатов порфирина в растворах результатом лигандирования порфиринов в симметрическую тетрамерную структуру. Подобная структура циклического тетрамера полностью соответствует термодинамическим параметрам системы, вычисленным с использованием некалориметрического метода. Результаты исследования оптических спектров тетрамеров $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в органических растворах представлены в подразделе 5.2.1. Результаты, изложенные в подразделах 5.1. и 5.2.1., подтверждают вывод о том, что в растворах порфирины способны организовываться в тетрамер.

Результаты исследования кинетических свойств возбужденных состояний представлены в подразделе 5.2.2. Из результатов имитационного моделирования кинетических кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции следует, что синглет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения происходит в тетрамере со средней константой скорости переноса $(23 \text{ пс})^{-1}$.

Проведен анализ кинетики затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP, в результате чего установлен вид структуры пленок (доменная организации непересекающихся стеков молекул). В каждом стеке плоскости молекул коллинеарны, ориентированы перпендикулярно к поверхности основания подложки и образуют угол в 45° к направляющей оси стека. В результате имитационного моделирования определены следующие параметры: константы скоростей переноса энергии внутри стека $\sim 1 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и между стеками $\sim 80 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$; время жизни флуоресценции мономерного ZnTOPP $\sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ с}$.

В разделе 5.4. представлены результаты анализа кинетических кривых затухания анизотропии флуоресценции пленок ZnTOPP и $Zn(4-Py)TrPP$. Оптические спектры и затухание анизотропии флуоресценции пленок $Zn(4-Py)TrPP$ не противоречат образованию тетрамерной структуры порфиринов на пленках.

Список цитируемой литературы

- [1] Takahashi, K.; Komura, T.; Imanaga, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 386.
- [2] Leray, I.; Vernières, M. C.; Pansu, R.; Bied-Charreton, C.; Faure, J. *Thin Solid Films* **1997**, *303*, 295.

Summary

The general goal of this Thesis was the development of an advanced computer simulation approach to improve the analysis of the complex fluorescence- and fluorescence anisotropy decay of porphyrin oligomers in solution as well as in thin solid films in the presence of energy transfer processes. With the application to light-harvesting antenna's in solar cells in mind, the energy transfer- and relaxation properties of several artificial antenna's, consisting of self-organized porphyrins in ultra-thin, spin coated films and as oligomers in different solutions, have been studied by the designed computer simulation approach.

Chapter 1 contains a general description of the photophysical processes in artificial photosynthesis, the steady state- and time-resolved fluorescence spectroscopy, the methods used to analyze the time correlated single photon counting data and the mathematical modeling methods. The theoretical framework presented in this Chapter forms the background for understanding the basics of the studied porphyrin systems and the experimental and calculational methods to investigate these systems.

Chapter 2 describes the analyzed porphyrin systems, the experimental steady state- and time-resolved absorption and fluorescence methods, technical details of the equipment, and typical results of the photophysics of some porphyrin systems.

Chapter 3 compares the various optimization methods for fitting the fluorescence decay with the aim to review their properties. These properties are important when applying Monte Carlo simulations to the investigated energy transfer processes. A number of methods have been found to be promising for practical application in data analysis using computer simulation approach: the Nelder and Mead method and its simulated annealing modification, the Marquardt method, the Powell, Box , and Levenberg-Marquardt methods and modified Gauss and Newton method. Also, the χ^2 criterion turned out to be one of the best criteria for judging the goodness of the simulation-based fits as well as for parameter fitting. By the method of asymptotic standard errors an optimal equilibrium could be achieved between CPU and the accuracy of the calculated parameters requiring a confidence interval evaluation procedure.

In **Chapter 4** a computer simulation approach, based on Monte Carlo and optimization methods, is described for the investigation of energy transport and -relaxation, as these processes affect the fluorescence- and fluorescence anisotropy decay. This novel type of analysis of time-resolved

fluorescence data is demonstrated for two differently organized porphyrin systems. Equations for the χ^2 criterion and its weighting factors, used in Monte Carlo simulation fitting procedure, are presented and modified for different types of time-resolved data analysis. This Chapter presents some illustrative examples demonstrating several fits of the fluorescence- and the fluorescence anisotropy decay using Monte Carlo simulation fitting. Also, the conceptual properties behind the fitting procedures are discussed.

Chapter 5 reports the results of a study of self-organized $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ tetramers in toluene and polystyrene/toluene solutions and in solid films, as well as of ordered ZnTOPP domains in solid films. The effects of lowering the temperature or increasing the concentration of a $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ /toluene solution on the absorption- and fluorescence spectra are the result of porphyrin aggregation. A simple exciton model can describe the optical spectra of porphyrin aggregates in solution as the result of porphyrin ligation within the symmetrical tetramer structure. The shifts, found in both the Q-band region of the absorption spectrum and in the fluorescence spectrum can be ascribed to coordination of the metal center of one $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ molecule to the pyridyl substituent of a second, neighboring molecule. Excitonic interactions can be neglected for the S_1 state. The splitting of the Soret band in the absorption spectrum can be readily explained by an excitonic interaction in the S_2 -state between the four mutually perpendicular $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ monomers in the tetramer. This symmetrical tetramer is the smallest complex that can account for all of the observed shifts in the optical spectra. The experimental thermodynamic parameters are in good agreement with those expected for a tetramer. The global analysis of the time-resolved fluorescence decays of $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ in toluene and PS/Tol at 10°C yields two fluorescence components with 1.95 - 2.22 ns and 1.53 - 1.56 ns lifetime, where the shorter component is assigned to ligated monomers in the fraction of cyclic tetramers in the solution. The ~ 1.5 ns fluorescence component is associated with a rotational correlation time of ~ 1 ns, as compared to ~ 100 ps for the monomer at 10°C , in agreement the size of the tetramer.

The fluorescence- and anisotropy decay analysis by Monte Carlo simulations yields a singlet-singlet energy transfer rate constant of $40 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ for the average energy transfer within the tetramer.

Applying the Monte Carlo simulations to ZnTOPP films, the results of fluorescence- and anisotropy decay can be explained by assuming a multi-domain model of parallel porphyrin stacks. In each stack the porphyrin planes are perpendicular to the substrate and form an angle of 45° with the long stack axis. Monte Carlo simulation analysis yields the rate constants for intra-

stack and inter-stack energy transfer as $\sim 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ and $\sim 80 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; whereas the fluorescence lifetime is $\sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ s}$.

The results of fluorescence and fluorescence anisotropy decay measurements of Zn(4-Py)TrPP films are qualitatively described. A preliminary analysis of these results indicates that the optical spectra and the fluorescence anisotropy decay of the Zn(4-Py)TrPP films are basically in agreement with the tetramer porphyrin structure being the assembling unit in the solid film.

Samenvatting

Het hoofddoel van dit proefschrift was de ontwikkeling van een geavanceerde computersimulatiemethode om de analyse van het complexe fluorescentie- en fluorescentieanisotropieverval van porfyriene oligomeren, zowel in oplossing als in dunne vaste films, in de aanwezigheid van energieoverdrachtsprocessen, te verbeteren. Met de toepassing van lichtverzamelende antennes voor zonnecellen in gedachten, zijn de energieoverdrachts- en relaxatieprocessen van verschillende kunstmatige antennes bestudeerd met de ontworpen computersimulatiemethode. Deze antennes bestaan uit ultra dunne films van zelf-organiserende porfyriene en hun oligomeren. De films zijn gemaakt m.b.v. de spin-coating methode, gebruikmakend van verschillende oplosmiddelen.

Hoofdstuk 1 bevat een algemene beschrijving van de fotofysische processen in kunstmatige fotosynthetische systemen, de steady-state en tijdsopgeloste fluorescentiespectroscopie, de methoden die werden gebruikt om de tijdsgecorreleerde single photon counting gegevens te analyseren en de methoden, die zijn gebruikt voor de mathematische modellering. Het theoretische kader dat in dit hoofdstuk ontwikkeld wordt, vormt de achtergrond voor het begrijpen van niet alleen de basale eigenschappen van de bestudeerde porfyriene systemen, maar ook voor het inzicht in zowel de experimentele technieken als de rekenmethoden waarmee deze systemen zijn onderzocht.

Hoofdstuk 2 beschrijft de geanalyseerde porfyriene systemen, de experimentele steady-state en tijdsopgeloste absorptie- en fluorescentiemethoden, de technische details van de gebruikte apparatuur, en karakteristieke resultaten m.b.t. de fotofysica van enkele porfyriensystemen.

In **Hoofdstuk 3** worden de verschillende optimalisatie methoden voor het fitten van de experimentele fluorescentie vervalcurves met elkaar vergeleken, om inzicht te geven in de eigenschappen van deze methoden. Deze eigenschappen zijn belangrijk bij toepassing van Monte Carlo simulaties op de onderzochte energieoverdrachtsprocessen. Een aantal methoden blijkt veelbelovend te zijn voor praktische toepassing in de data-analyse, die gebruik maakt van computersimulaties. Het gaat daarbij om de Nelder en Mead-methode en de simulated annealing modificatie daarvan, de Marquardt-methode, de Powell-, Box-, en Levenberg-Marquardt methoden, en de gemodificeerde Gauss- en Newton-methode. Ook bleek dat het χ^2 -criterium een van de beste is om de kwaliteit van op simulatie gebaseerde fits, maar ook van parameterfitting te beoordelen. Met behulp van de methode van de asymptotische standaard

afwijkingen kon een optimaal evenwicht verkregen worden tussen de benodigde CPU tijd en de nauwkeurigheid van de berekende parameters. Voor de laatste is een evaluatieprocedure nodig voor de bepaling van het betrouwbaarheids-interval.

Hoofdstuk 4 beschrijft een computer simulatiemethode, die is gebaseerd op Monte Carlo- en optimalisatiemethoden. Deze methode kan worden gebruikt voor het bepalen van de energietransport- en -relaxatie eigenschappen, omdat deze processen het fluorescentie- en fluorescentieanisotropieverschil beïnvloeden. Deze nieuwe manier van analyseren van tijdsopgeloste fluorescentiedata wordt gedemonstreerd aan de hand van twee verschillend georganiseerde porfyriene systemen. Vergelijkingen zijn ontwikkeld voor het χ^2 -criterium en de daarbij behorende gewichtsfactoren, die in de Monte-Carlo-simulatiefittingprocedure worden gebruikt en zijn aangepast aan de verschillende soorten analyses van de tijdsopgeloste data. In dit hoofdstuk worden enkele illustraties gegeven van verschillende fits van fluorescentie- en fluorescentieanisotropieverschil, gebruikmakend van de Monte Carlo simulatiefitting. Ook worden de achtergronden van de fitprocedures besproken.

Hoofdstuk 5 rapporteert de resultaten van een studie van enerzijds zelf-georganiseerde $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ -tetrameren in toluen en polystyreen/toluene oplossingen en anderzijds van vaste films van geordende ZnTOPP-domeinen. De effecten van temperatuurverlaging en concentratieverhoging van een $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ /tolueneoplossing op de absorptie- en fluorescentiespectra blijken het gevolg te zijn van porfyrieneaggregatie. Met behulp van een eenvoudig excitonmodel kunnen de optische spectra van deze porfyrieneaggregaten worden beschreven als het gevolg van ligandering van de porfyriene eenheden binnen een symmetrische tetrameer-structuur. De spectrale verschuivingen in het Q-band gebied van het absorptie- en het fluorescentie spectrum kunnen worden toegeschreven aan coördinatie van het centrale zink ion van een $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ - molecuul met de pyridyl substituent van een tweede naburig porfyriene molecuul. Exciton interacties kunnen voor de S_1 -toestand verwaarloosd worden. De opsplitsing van de Soret-band kan gemakkelijk verklaard worden door exciton interacties tussen de S_2 -toestanden van de vier onderling loodrechte $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ -monomeren in het tetrameer. Dit symmetrische tetrameer is het kleinste complex dat alle experimentele spectrale verschuivingen in de zichtbare spectra kan verklaren. De experimentele, thermodynamische parameters stemmen goed overeen met de verwachte waarden voor een tetrameer. Toepassing van de globale analyse methode op de tijdsopgeloste fluorescentieverschilcurven van $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ in toluen en in PS/Tol bij 10°C levert twee levensduurcomponenten op: 1.95 - 2.22 ns en 1.53 - 1.56 ns. De kortste daarvan kan worden toegeschreven aan de fractie geligandeerde monomeren in de

oplossing. De ~ 1.5 ns fluorescentie component is geassocieerd met een rotatiecorrelatietijd van ~ 1 ns, vergeleken met de ~ 100 ps voor het monomeer bij 10°C , in overeenstemming met wat men verwacht op grond van de grootte van het tetrameer.

De analyse van het fluorescentie- en anisotropie verval van het tetrameer met behulp van Monte Carlo simulaties levert een gemiddelde snelheidsconstante voor singlet-singlet energieoverdracht op van $40 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Bij toepassing van Monte Carlo simulatie op ZnTOPP films kunnen de resultaten van het fluorescentie- en anisotropieverval verklaard worden door een multi-domein model van parallelle porfyriene kolommen aan te nemen. In elke kolom staan de porfyrievlakken loodrecht op het substraat en maken een hoek van 45° met de kolom-as. Uit de Monte Carlo simulatie volgen snelheidsconstanten voor energie overdracht binnen en tussen de kolommen van $\sim 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ en $\sim 80 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, bij een fluorescentielevensduur $\sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ s}$ is.

De resultaten van de de metingen van het fluorescentie- en fluorescentie-anisotropie verval van Zn(4-Py)TrPP-films kunnen op dit moment alleen kwalitatief worden beschreven. Een voorlopige analyse van deze resultaten wijst erop dat de optische spectra en de fluorescentie-anisotropie van de Zn(4-Py)TrPP-films in principe overeenstemmen met een film die is opgebouwd uit afzonderlijke porfyriene tetrameren.

Резюме

Основная цель данной диссертационной работы состоит в разработке метода компьютерного моделирования, позволяющего значительно повысить эффективность анализа сложных кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции порфириновых олигомеров в растворах и тонких твердотельных пленках с учетом процессов переноса энергии. 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.

Глава 1 содержит формальное описание фотофизических процессов искусственного фотосинтеза, методов стационарной и кинетической спектроскопии, методов анализа экспериментальных данных, регистрируемых по методу однофотонного счета, а так же методов математического моделирования. Данная глава формирует основу для понимания фотофизических процессов, вместе с тем рассмотрены экспериментальные и вычислительные методы исследования порфириновых систем.

В **Главе 2** дано описание исследуемых Zn- порфириновых систем, стационарных и кинетических методов регистрации поглощения и флуоресцентного испускания, технических деталей экспериментального оборудования. Рассмотрены типичные фотофизические результаты некоторых порфириновых систем.

В **Главе 3** приведены результаты сравнительного анализа различных методов оптимизации с целью исследования наиболее эффективных условий для аппроксимации кривых затухания флуоресценции и применения с использованием метода Монте-Карло. Показано, что самыми перспективными методами при анализе данных являются: метод Нелдера-Мида и его “simulated annealing” модификация, метод Марквардта, метод Бокса, метод Пауэлла, метод Левенберга-Марквардта, а также модифицированный метод Гауса-Ньютона. Критерий χ^2 обеспечивает достаточно точную оценку качества аппроксимаций с учетом моделирования, вместе с тем является наиболее удобным инструментом для оценки параметров. Метод асимптотических стандартных ошибок позволяет получить оптимальное соотношение между временем и точностью оценки доверительных интервалов для параметров.

Глава 4 посвящена разработке метода компьютерного моделирования на основе метода Монте-Карло, который используется для исследования процессов переноса и релаксации

энергии, обуславливающих затухание флуоресценции и анизотропию флуоресценции. Новый подход к анализу затухания флуоресценции представлен на примере двух порфириновых систем. Получены выражения для критерия χ^2 и весовых факторов, используемых в процедурах аппроксимации различных типов кинетических экспериментальных данных. В главе представлены примеры аппроксимации кривых затухания флуоресценции с использованием метода Монте-Карло. Обсуждены концептуальные свойства имитационных процедур аппроксимации.

Результаты исследования самоорганизующихся $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ тетрамеров в растворах и твердотельных пленках, а также упорядоченных ZnTOPP доменов в твердотельных пленках представлены в **Главе 5**. Результатом агрегации порфиринов объясняется эффект влияния изменения температуры или концентрации раствора образца $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ на спектры поглощения и испускания. Доказано, что в соответствии с простейшей экситонной моделью, оптические спектры порфириновых агрегатов являются результатом лигандирования внутри симметричной тетрамерной структуры. Сдвиги Q- полос спектров поглощения и испускания соответствуют координации металлоцентра $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ молекулы к пиридиловому заместителю второй, соседней молекулы. Экситонные взаимодействия пренебрежимо малы для возбужденных синглетных состояний S_1 . Расщепление полосы Core в спектре поглощения объясняется экситонным взаимодействием в возбужденном синглетном состоянии S_2 между четырьмя взаимно перпендикулярными $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ мономерами в тетрамерной структуре. Такой симметричный тетрамер является наименьшей структурой удовлетворяющей наблюдаемым сдвигам в оптических спектрах. Термодинамические параметры, рассчитанные на основе оптических спектров, согласуются с теоретически параметрами вычисленными для структуры типа тетрамер. Глобальный анализ кинетических кривых затухания флуоресценции $\text{ZnM}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ в растворах толуола и полистирена позволяет выделить две компоненты флуоресценции с временами жизни 1.95 - 2.22 нс и 1.53 - 1.56 нс, где короткая компонента соответствует лигандированным мономерам объединенным в циклические тетрамеры. Компонента флуоресценции ~ 1.5 нс ассоциирована с временем вращательной корреляции ~ 1 нс и соответствует геометрическому размеру тетрамерного комплекса, в то же время времени вращательной корреляции ~ 100 пс соответствует мономеру.

Анализ кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции методом Монте-Карло позволяет получить среднее значение константы скорости синглет-синглетного переноса энергии в тетрамере равное $40 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$.

Используя метод Монте-Карло для анализа ZnTOPP пленок, кривые затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции объясняются мульти-доменной моделью параллельных порфириновых стеков. В каждом стеке молекулы ориентированы перпендикулярно к основанию подложки и формируют угол в 45° с продольной осью стека. Анализ с использованием метода Монте-Карло, позволяет получить константы скорости переноса энергии равные $\sim 1 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $\sim 80 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ для внутри стекового и меж стекового переноса соответственно. Оцененное время жизни флуоресценции $\sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ c}$.

Качественно изучены результаты измерений кинетических кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции Zn(4-Py)TrPP пленок. Предварительный анализ экспериментальных результатов показывает, что оптические спектры и затухание анизотропии флуоресценции Zn(4-Py)TrPP пленок соответствуют модели порфиринового тетрамера, который является образующим блоком в твердотельных пленках.

Благодарность

Данная диссертационная работа является результатом нескольких лет рутинной работы. В связи с этим, я хочу поблагодарить за плодотворное сотрудничество университеты и персоны, помощь которых позволила достичь не только академических успехов, но и получить полезный опыт.

В первую очередь, я хочу поблагодарить Вагенигенский Университет и Белорусский Государственный Университет за финансирование научно-исследовательской работы.

Особую признательность выражаю коллегам лаборатории молекулярной физики и кафедры системного анализа. Вы действительно являетесь группой настоящих профессионалов, обладающей командным духом, высокой производительностью работы, обеспечивающей благоприятнейшую рабочую обстановку.

Я особенно признателен моему научному руководителю от голландской стороны профессору Тьерду Й. Схафсма. Не часто можно встретить в жизни людей имеющих такой широкий набор профессиональных и человеческих качеств. Работа с вами была для меня бесценным опытом.

Выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю от белорусской стороны профессору Владимиру Владимировичу Апанасовичу, под руководством которого я провел плодотворнейшие годы работы на кафедре системного анализа. Данная диссертация не могла быть выполнена без вашей помощи.

Вклад моих коллег Роба, Гарри, Евгения и Ари особенно ценен. Я благодарю вас за ваши ценные идеи и критические замечания.

Я благодарю отдел по работе с иностранными студентами, ВУ за открытость и постоянную готовность оказать помощь.

Выражаю благодарность товарищам по футбольному клубу “Фарсайд”, Роберто, Бернардо, Йюдит, Андрею, Кесу, Хакону, Ховарду, Джону и Нейлу, за фантастические игры чемпионата 2000 года.

Благодарю моих друзей Макса, Максима, Виталия, Татьяну, Анну и мою семью за помощь и поддержку в трудные моменты.

Благодарю мистера Йоопа Риккена и миссис Герри Риккен за помощь в решении бытовых вопросов и вопросов проживания.

Спасибо вам,
Яцков Николай Николаевич

Биография

Яцков Николай Николаевич родился 19го января 1974 года в Минске, Республика Беларусь. Окончил СШ №71 г. Минска (1991 г.). Высшее образование получил в Белорусском Государственном Университете по специальности радиофизика и электроника (1996 г.). Работал инженером (БГУ, 1996 г.). В 1996 г. поступил в аспирантуру БГУ (кафедра системного анализа). Тема научно-исследовательской работы связана с разработкой методов компьютерного моделирования и алгоритмов оптимизации. В 1998 г. поступил в аспирантуру Вагенингенского Университета (лаборатория молекулярной физики) в рамках программы по обмену студентами и аспирантами между европейскими университетами (май 1999 г. – декабрь 2000 г., Wageningen University Sandwich Fellowship).

Компьютерное моделирование процессов релаксации и переноса энергии в организованных порфириновых системах

Яцков Николай Николаевич

Кандидатская диссертация, Laboratory of Biophysics, Department of Agrotechnology and Food Sciences, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

Издательство “Ponsen & Looijen Printing Establishment”, Wageningen, the Netherlands.

The financial support for this dissertation was provided by the Wageningen University Sandwich Fellowship Program and Belarusian State University.

Реферат

Яцков Н.Н, 2001. Компьютерное моделирование процессов релаксации и переноса энергии в организованных порфириновых системах

Диссертация посвящена исследованию оптических фотофизических процессов в организованных порфириновых системах. Данные системы могут использоваться в качестве молекулярных антенн для органических солнечных ячеек. Предложен новый метод компьютерного моделирования, позволяющий значительно повысить эффективность анализа сложных кривых затухания флуоресценции и анизотропии флуоресценции с учетом процессов переноса энергии электронного возбуждения.

Методами оптической спектроскопии исследованы самоорганизующиеся тетрамеры $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в растворах и в твердотельных пленках, а также домены пленок ZnTOPP, полученные методом центрифугирования. В результате анализа экспериментальных данных с использованием имитационных моделей определены основные параметры процессов переноса и релаксации энергии электронного возбуждения.

Количественные результаты анализа систем организованных порфиринов: время жизни флуоресценции тетрамеров $[Zn(4-Py)TrPP]_4$ в растворах $\sim 1.5 \times 10^{-9}$ с, среднее значение константы скорости переноса энергии между соседними молекулами тетрамера $\sim 40 \times 10^9$ с⁻¹; пленки ZnTOPP имеют слоистую структуры, в которой отдельные слои образуют упорядоченные области (домены). В пределах домена формируются линейные, непересекающиеся стопы (стеки) молекул. В каждом стеке плоскости молекул коллинеарны, ориентированы перпендикулярно к поверхности основания подложки и образуют угол в 45° с направляющей осью стека. В результате анализа экспериментальных затуханий флуоресценции и анизотропии флуоресценции с использованием имитационных моделей получены константы скоростей переноса энергии равные $\sim 1 \times 10^{12}$ с⁻¹ и $\sim 80 \times 10^9$ с⁻¹ для переноса энергии внутри стека и между стеками, соответственно; время жизни флуоресценции ZnTOPP $\sim 1.8 \times 10^{-9}$ с.