

Koncentracinio gesimo modeliavimas dvimatėse sistemose

Modeling of concentration quenching in two-dimensional systems

Sandra Barysaitė^{1,2}, Andrius Gelžinis^{1,2}, Jevgenij Chmeliiov^{1,2}, Leonas Valkūnas^{1,2}

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

²Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

sandra.barysaite@gmail.com

Koncentraciniu gesimu vadinamas reiškinys, kai fluorescencijos kvantinė išeiga mažėja didėjant molekulių koncentracijai tirpaluose. Pavyzdžiui, koncentracinį gesimą galima stebėti chlorofilų tirpaluose [1]. Šis reiškinys buvo tiriamas jau nuo praėjusio amžiaus vidurio, tačiau jo kilmė ir veikimas nėra iki galo aiškūs. Manoma, kad jis vyksta tuomet, kai plokščios molekulės agreguojasi lygiagrečiai viena virš kitos ir taip susidaro H tipo agregatai, kurių žemiausia sužadinta būsena yra tamsinė. Vis dėlto, toks paaiškinimas netinka dvimačių sistemų koncentracinio gesimo apibūdinimui, kadangi tokiu atveju visos molekulės yra vienoje plokštumoje. Verta paminėti, jog dirbtinėse sistemose fluorescencija dažniausiai yra žymiai labiau gesinama, palyginus su tokios pačios koncentracijos natūraliomis fotosintetinėmis sistemomis.

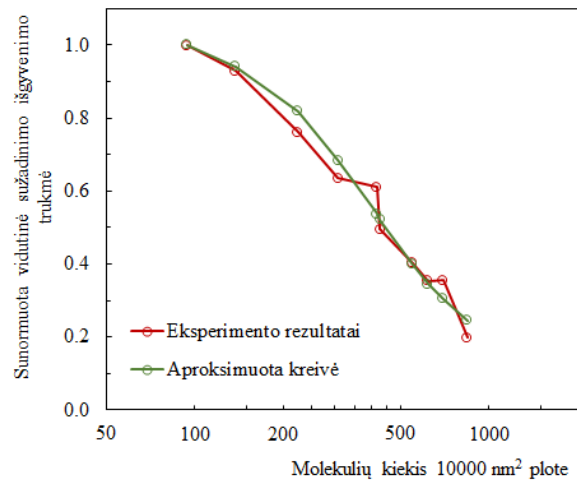
Šiame darbe koncentracinis gesimas dvimatėse sistemose buvo modeliuotas remiantis neseniai sukurtu modeliu, aprašančiu koncentracinį gesimą trimatėse sistemose [2]. Molekulės išdėstomos plokštumoje pasinaudojant tolygiuoju pasiskirstymu. Plokštumos plotas yra fiksuotas dydis, o molekulių kiekis jame laisvai keičiamas – taip gaunamos įvairios koncentracijos. Sužadavimo gesimo prie didesnių koncentracijų paaiškinimui buvo įvestos gaudyklės – molekulės, į kurias patekęs sužadinimas nebegali ištrūkti. Jos susiformuoja ten, kur molekulės yra arčiau viena kitos, nei tam tikras atstumas R_{trap} . Pradiniu laiko momentu sužadavimo aptikimo tikimybė buvo paskirstyta tolygiai visose molekulėse, kurios nėra gaudyklės. Bendros sužadavimo aptikimo sistemoje tikimybės laikinė priklausomybė buvo gauta sprendžiant kinetinių lygčių sistemą, kai pernašos spartos tarp molekulių gaunamos pagal Fiorsterio lygtį:

$$K_{ij} = \frac{1}{\tau} \frac{\kappa_{ij}^2}{(\kappa_{ij}^2)_{\text{or}}} \left(\frac{R_F}{R_{ij}} \right)^6; \quad (1)$$

čia parametras τ yra spinduliavimo laikas, κ_{ij} – orientacinis parametras, R_F – Fiorsterio radiusas, R_{ij} – atstumas tarp i-osios ir j-osios molekulių. Suintegravus bendrąją tikimybę, gaunama sužadavimo išgyvenimo trukmė. Skaičiavimai kartojami daug kartų ir imamas jų vidurkis.

Šis modelis buvo naudojamas teoriškai aprašant matavimų rezultatus dvimatėje sistemoje – chlorofilų viensluoksnyje [3]. Buvo sprendžiamas optimizavimo uždavinys – ieškomos optimalios laisvų parametru R_{trap} ir R_F vertės, su kuriomis teorinių skaičiavimų rezultatai labiausiai sutampa su eksperimento duomenimis. Tai buvo atliekama ieškant mažiausio vidutinio kvadratinio

nuokrypio tarp eksperimentinių ir teorinių verčių. Rezultatai pateikti 1 pav. ir bus pristatomi plačiau konferencijos metu.



1 pav. Vidutinės sužadavimo išgyvenimo trukmės priklausomybė nuo molekulių koncentracijos, kai parametru vertės yra tokios: $R_{\text{trap}} = 3.15$ nm, $R_F = 5.21$ nm; teorinės kreivės palyginimas su eksperimentine kreive.

Reikšminiai žodžiai: koncentracinis gesimas, elektroninis sužadinimas, fluorescencijos kvantinė išeiga.

Literatūra

- [1] G. Beddard, G. Porter, *Nature* **260**, 366-367 (1976).
- [2] W.-J. Shi, J. Barber, Y. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (15), 3976-3982 (2013).
- [3] M. L. Agrawal, J.-P. Chauvet, L.K. Patterson, *The Journal of Physical Chemistry* **89** (14), 2979-2982 (1985).