

Нанохимия: 10. Телевизор в трубочку

Задание: Хотите телевизор, который сворачивается в трубочку или сотовый телефон толщиной с листок бумаги? Тогда придумайте, как получить OLED – органические светоизлучающие диодные элементы, из которых все чаще изготавливают пиксели бытовых устройств отображения, передачи и обработки информации. Для того, чтобы разработка подобных устройств будущими молодыми кадрами nanoиндустрии проходила эффективно, необходим экскурс в базовые закономерности поведения различных люминесцирующих молекул.

Квантовый выход флуоресценции определяется соотношением процессов излучательной и безызлучательной дезактиваций энергии. Скорость безызлучательных процессов обычно примерно одинакова как в случае процессов флуоресценции, и фосфоресценции. В то время как скорость излучательных процессов (Γ) изменяется значительно. Спектры фотолюминесценции, наблюдаемые времена жизни (τ) возбужденных состояния и квантовые выходы (Θ) для молекул эозина и эритрозина (Er B) приведены на рисунке 1.

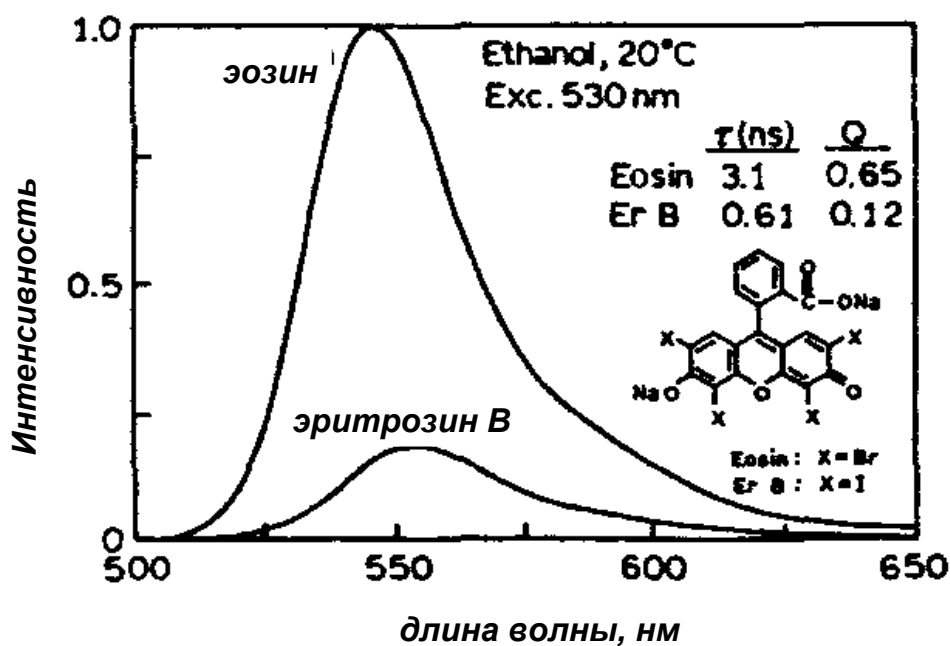


Рисунок 1.

- I. Вычислите время жизни возбужденного состояния в отсутствие безызлучательных процессов ($\tau_{\text{изл}}$), а также скорости затухания для безызлучательных и излучательных процессов в случае эозина и ErB (3 балла). Какая из скоростей вносит больший вклад в понижение квантового выхода ErB (1 балл)?
- II. Время затухания фосфоресценции обычно составляет примерно 1–10 мс. Принять: 1) время затухания фосфоресценции в отсутствие безызлучательных

процессов для обоих этих соединений равным 10 мс; 2) скорости безызлучательной дезактивации равными для обоих соединений, при чем как при переходах с возбужденного синглетного, так и триплетного состояний. Оцените квантовые выходы фосфоресценции эозина и ЕгВ при комнатной температуре (2 балла).

III. Согласно правилу Каша, излучение всегда происходит с низшего возбужденного состояния (например, S_1). Если молекула находится в возбужденном состоянии S_2 , то в течение примерно 10–13с она переходит в состояние S_1 (из которого в последствии и происходит излучение). Используя скорость излучательной дезактивации вычисленную для эозина в предыдущей задаче, определите квантовый выход S_2 состояния (1 балл).

IV. Спектр люминесценции перилена (см. рисунок 2, правая кривая) содержит несколько максимумов излучения, связанных с различными переходами энергии внутри молекулы (см. диаграмму Яблонского). Используя распределение Больцмана, оцените долю молекул, находящихся в основном состоянии, которые могут находиться в первом возбужденном колебательном состоянии при комнатной температуре (2 балла).

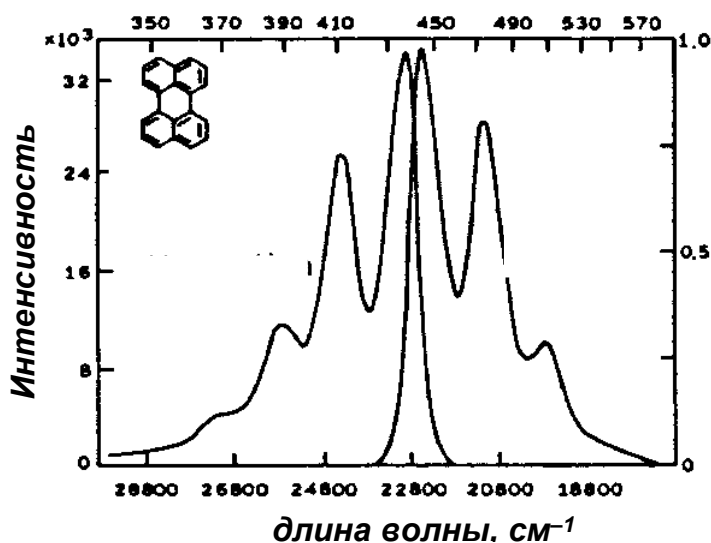


Рисунок 2.

V. Затухание люминесценции триптофана при $pH = 7$ представляет собой биэкспоненциальную зависимость. При 320 нм изменение интенсивности люминесценции со временем может быть описано уравнением 1. Оцените вклад компоненты излучающей с $(\Theta) = 0.62$ нс (f_1) в общую интенсивность люминесценции при 320 нм (2 балла).

Ответ:

- I. τ_n и скорости излучательной дезактивации могут быть оценены, зная квантовые выходы и экспериментальные значения времен жизни возбужденных состояний по формуле:

$$\tau_N(eo\sin) = \frac{\tau}{Q} = \frac{3.1}{0.65} = 4.77 \text{ нс}$$

$$\tau_N(ErB) = \frac{\tau}{Q} = \frac{0.61}{0.12} = 5.08 \text{ нс}$$

Отсюда, эозин и ErB имеют близкие τ_n , а также скорости излучательной дезактивации ($\tau_N = \frac{1}{\Gamma}$) равные $\sim 2.1 \cdot 10^8$. Это связано с тем, что молекулы имеют близкие длины волн поглощения и излучения, а также коэффициенты экстинкции.

Скорости безызлучательной дезактивации могут быть вычислены из уравнения ($\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}}$). Таким образом получаем: $\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_N} = k_{nr}$. Для эозина и ErB k_{nr} равны $1.1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $1.44 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Более высокое значение скорости безызлучательной дезактивации ErB является причиной, меньшего времени жизни и более низкого квантового выхода этого соединения по сравнению с эозином.

- II. Квантовый выход фосфоресценции (Q_p) может быть оценен из уравнения

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}, \text{ а именно: } Q_p = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + k_{nr}}. \text{ Используя данное значение для } \tau_N$$

фосфоресценции равное 10 мс и $k_{nr} = 1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $Q_p = 10^{-6}$ для эозина. В случае ErB значение k_{nr} больше, Q_p меньше, то Q_p в этом случае равно 10^{-7} . Именно поэтому и трудно наблюдать процессы фосфоресценции при комнатной температуре, поскольку для большинства молекул наблюдается процесс внутренней конверсии и молекулы переходят в основное состояние за счет процессов безызлучательной дезактивации.

- III. Квантовый выход (Q_2) для S_2 может быть оценен из уравнения: $Q_2 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}$.

Величина k_{nr} определяется скоростью внутренней конверсии и из условий задачи равна 10^{13} с^{-1} . Используя величину $\Gamma = 2.1 \cdot 10^8$ (из предыдущей задачи) $Q_2 = 2 \cdot 10^{-5}$.

- IV. Расстояние между различными колебательными состояниями перилена можно вычислить исходя из его спектра люминесценции. Максимумы излучения

(колебательные уровни энергии) расположены на расстоянии 1500 см^{-1} друг от друга. Больцмановское распределение описывает число молекул перилена находящихся в 0 и 1 колебательных состояниях. Отношение молекул (R) находящихся в первом колебательном возбужденном состоянии к числу молекул находящихся в основном состоянии можно описать следующим уравнением: $R = e^{-\Delta E / kT}$, где ΔE – разница между энергиями двух состояний, k – константа Больцмана, T – температура в Кельвинах. Принимая температуру равной 300 К, это соотношение равно 0.001. Значит, большинство молекул будет присутствовать в низшем колебательном состоянии, и поглощение света происходит в основном именно этими молекулами. В силу большей разницы между состояниями S_0 и S_1 величина R становится еще более маленькой и в сущности ни один из флюорофоров не может заселить состояние S_1 только в результате термического воздействия (комнатная температура).

V. Это значение может быть вычислено из уравнения: $f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j}$. Отсюда $f_1 =$

0.042 или 4%.

