

能量传递过程的计算机模拟

陈宝玖 秦伟平 王海宇 许 武 黄世华

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春物理研究所, 长春 130021)

(1997 年 8 月 31 日收到; 1998 年 8 月 24 日收到修改稿)

通过对供体(D)—受体(A)间传递速率静态分布的模拟, 得到了静态能量传递情况下 D 的发光衰减曲线, 与 Inokuti-Hirayama 模型结果一致。模拟并讨论了 D—D 传递与 D—A 传递相关和非相关情况下 D—D 传递对 D 发光衰减的影响。

PACC: 7890; 0290; 0250

1 引 言

能量传递是发光过程中的普遍现象, Förster^[1] 和 Dexter^[2] 对固体发光中的能量传递理论和实验进行了详细的研究, 给出了 D, A 作用机理及由光谱实验获得能量传递信息的一些方法。60 至 70 年代的研究考虑了 D—A 随机分布系统中能量在 D—D 之间的迁移对 D 的发光衰减曲线的影响。针对 D—D 传递速率 W 和 D—A 之间的传递速率 X 的相对大小的不同, 提出了静态模型 ($W \rightarrow 0$)^[3]、扩散模型 ($W \leq X$)^[4]、跳跃模型 ($W \geq X$)^[8] 和超迁移模型 ($W \rightarrow \infty$)^[6], 我们也曾用统计方法导出了能量传递中 D—A 传递速率分布密度的运动方程^[7]。这些模型对于解释能量传递过程都存在一定的局限性。现代计算机技术的发展为计算和模拟提供了优越的条件, 为了更好地理解能量传递过程的本质, 我们根据能量传递过程的统计理论, 对其进行了 Monte-Carlo 模拟。

2 能量传递速率的静态分布

在均匀弱激发下, 能量传递可由下面的微观动力学方程组描述^[6]:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -\gamma P_i(t) - \sum_{j, j \neq i}^{N_D} W_{ij} P_i(t) + \sum_{j, j \neq i}^{N_D} W_{ji} P_j(t) - \sum_k^{N_A} X_{ik} P_i(t), \quad (1)$$

式中 $P_i(t)$ 为在 t 时刻第 i 个 D 处于激发态的概率, γ 为 D 的共同辐射跃迁和无辐射跃迁概率, W_{ij} 为第 i 个 D 向第 j 个 D 传递能量的速率, W_{ji} 为第 j 个 D 向第 i 个 D 传递能量的速率, X_{ik} 为第 i 个 D 能量向第 k 个 A 传递的速率, 等号右端第一项为 D 的固有去激发, 第二和第三项为 D—D 传递, 第四项为 D—A 传递。由(1)式对所有 D 求和, 并假设

$$\sum_{i=1}^{N_D} P_i(t) = e^{-\eta} f(t), \quad (2)$$

式中 $f(t)$ 为只与能量传递有关的因子。设 $J(X, t)$ 为 D, A 随机分布系统中 D—A 传递速

率 X 的分布密度函数, 可得

$$f(t) = \exp \left[- \int_0^t dt \int_0^\infty X J(X, t) dX \right]. \quad (3)$$

(3)式表明 D 的发光随时间的变化完全由 $J(X, t)$ 确定. 在均匀激发下, $t=0$ 时 $D-A$ 传递速率的分布为静态分布密度 $J_0(X)$, 即 $J(X, 0) = J_0(X)$. $J_0(X)$ 由系统中 $D-A$ 几何分布及 $D-A$ 间相互作用与距离的关系完全确定. 考虑一个随机分布的 A , 由几何分布可以得到它对 $D-A$ 传递速率贡献为 X 的概率密度^[7]为

$$\phi(X) = \frac{3}{mN} \frac{X_0^{3/m}}{X^{1+3/m}}, \quad (4)$$

式中 m 为电多极指数, $X = X_0 R_0^m / r^m$, R_0 由元胞体积 $v_0 = (4/3)\pi R_0^3$ 确定, X_0 为相距 R_0 的 $D-A$ 间的能量传递速率, N 为元胞数, r 为 D 和 A 间的距离. (4)式的拉普拉斯变换为

$$\hat{\phi}(s) = 1 - \frac{(X_0 s)^{3/m} \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right)}{N}. \quad (5)$$

$D-A$ 传递的速率为 D 向所有 N_A 个 A 传递速率之和, $J_0(X)$ 为 N_A 个 $j(X)$ 的卷积, 因此

$$\hat{J}_0(s) = [\hat{\phi}(s)]^{N_A} = \left[1 - \frac{C_A (X_0 s)^{3/m} \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right)}{N_A} \right]^{N_A}, \quad (6)$$

式中 $C_A = N_A / N$, 为 A 的浓度. 因 N_A 很大, (6)式趋于 $\exp\left[-C_A (X_0 s)^{3/m} \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right)\right]$, 即

$$\tilde{J}_0(s) = \exp\left[-C_A (X_0 s)^{3/m} \Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right)\right]. \quad (7)$$

特别地, 当 $m=6$, 即 $D-A$ 间为电偶极-电偶极相互作用时, (6)式的反变换给出解析表达式

$$J_0(X) = \frac{C_A}{2} \left(\frac{X_0}{X^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi C_A^2 X_0}{4X}\right). \quad (8)$$

在静态情况下^[1, 7], $W_{ij}=0$, 由(1)和(2)式并考虑初始条件 $P_i(0)=1/N_D$, 得

$$f_0(t) = \frac{1}{N_D} \sum_i^{N_D} \exp\left(-\sum_j^{N_A} X_{ij} t\right) = \frac{1}{N_D} \sum_{i=1}^{N_D} \exp(-X_i t). \quad (9)$$

(9)式表明, 静态能量传递时 $f_0(t)$ 为系统所有 D 的 $\exp(-X_i t)$ 的平均. 所以根据 $J_0(X)$ 的意义, $f_0(t)$ 可表示为

$$f_0(t) = \int_0^\infty e^{-Xt} J_0(X) dX. \quad (10)$$

3 能量传递过程的 Monte-Carlo 模拟

3.1 静态能量传递过程的计算机模拟

为了方便起见, 以 $2/(\pi C_A^2 X_0)$ 为时间单位, 以 $\pi C_A^2 X_0/2$ 为速率单位, 则 $m=6$ 时,

(8)和(10)式可写为

$$J_0(X) = \left[\frac{1}{2\pi X^3} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2X}\right), \quad (11)$$

$$f_0(t) = \exp[-(2t)^{1/2}]. \quad (12)$$

静态能量传递的模拟可以通过模拟按(8)式分布的 X , 然后对多个 $\exp(-Xt)$ 求平均而实现. 步骤如下:

- (1) 由计算机产生 $(0, 1)$ 内均匀分布的随机数 x_1 和 x_2 .
- (2) 由 $u = [-2\ln(x_1)]^{1/2} \cos(2\pi x_2)$ 得到按正态分布的随机变量 $u^{[5]}$.
- (3) 由 $X = 1/u^2$ 得到按 $J_0(X)$ 分布的随机变量 X .
- (4) 上述过程重复 n 次, 得到 n 个离子的 X , 在我们的模拟中, $n = 10^6$.
- (5) 对于每个 X 计算 t 取不同值时 $\exp(-Xt)$ 的值.
- (6) 把它们相加后求平均得到 $f_0(t)$.

3.2 D-D 传递对 D-A 传递的影响

在能量传递过程中, D-D 传递将加快 D 发光的衰减. 当考虑 D-D 传递和 D-A 传递的关系时^[7], 极端情况之一是 D-D 传递和 D-A 传递完全相关. 另一种极端情况是 D-D 传递与 D-A 传递独立. D-D 传递和 D-A 传递相关的例子是交叉弛豫引起浓度猝灭的体系. 在这种情况下, 一个接受能量的离子既可能是 D 也可能是 A, 取决于它和处于激发态的离子间能量传递后到达同一激发态还是某个中间的能级. 如果 D-D 传递和 D-A 传递是由同一种类型的相互作用引起, 则任一个 D 的 D-D 传递速率 W 和 D-A 传递速率 X 间有 $W = AX$ 的关系, 这里 A 为常数. 另一方面, 如果 D 和 A 是两种可以区分的离子, 各自独立地随机分布在样品中, 则 W 与 X 相互独立.

若 D-D 传递和 D-A 传递都是电偶极-电偶极相互作用引起, W 和 X 均按(8)式形式分布. 以 $\pi C_A^2 X_0/2$ 为速率单位, 以 $2/(\pi C_A^2 X_0)$ 为时间单位, 有

$$J_0(W) = \left(\frac{\alpha}{2\pi W^3} \right)^{1/2} \exp[-\alpha/(2W)], \quad (13)$$

式中 $\alpha = C_D^2 W_0 / (C_A^2 X_0)$, C_A , C_D 分别为 A, D 的浓度, W_0 为相距 R_0 的 D 间的传递速率. 显然, $u = (1/X)^{1/2}$ 和 $v = (\alpha/W)^{1/2}$ 都服从正态分布.

一个处于激发态的离子 D 发生 D-D 传递和 D-A 传递的概率分别为 $p = W/(W+A)$ 和 $1-p = A/(W+A)$. 可以通过计算机产生的 $(0, 1)$ 内均匀分布的随机数 z 与 p 比较, 模拟处于激发态的离子发生了 D-D 传递还是 D-A 传递. 例如, 如果 $z < p$, 则能量传递到另一个 D, 反之则传递到 A.

如果发生 D-D 传递, 则其速率为 W , 亦即激发定域在原来 D 上的时间 t_1 按照 $\phi(t_1) = W \exp(-Wt_1)$ 分布. 指数分布的随机变量 t_1 可以通过 $(0, 1)$ 内均匀分布的随机数 z , 由 $t_1 = (-1/W) \ln(z)$ 模拟. 在 t_1 之后, 下一个 D 又重复前述过程. 如果发生 D-A 传递, 则速率为 X , 发生这种传递的时间 t_2 按 $\phi(t_2) = X \exp(-Xt_2)$ 分布. 模拟满足这个分布的随机数 t_2 . 在 t_2 之后, 处于激发态的离子数减 1.

在模拟中, “激发” n 个 D, 跟踪每个激发的运动, 每个 D 以其 X 和 W 表征, D-D 传

递使激发到达 X 及 W 不同的另一个 D, 而 D—A 传递使处于激发态的 D 的数减少. 对不同时间仍处于激发态的 D 的数目进行统计, 可以得到 $f(t)$.

在 D—D 与 D—A 传递相关的情况下, 模拟的步骤如下:

- (1) 激发一个离子, $t_0 = 0$ 是激发仍处在 D 上的时间.
- (2) 用上节的方法产生按(11)式的 $J_0(X)$ 分布的随机数 X, $W = AX$.
- (3) $p = A/(1+A)$, 产生 $(0, 1)$ 分布的随机数, 判断发生 D—D 还是 D—A 传递.
- (4-1) 如果是 D—D 传递, 模拟按 $W \exp(-Wt_1)$ 分布的时间 t_1 , $t_0 = t_0 + t_1$; 重复(2), (3)过程.
- (4-2) 如果是 D—A 传递, 模拟按 $X \exp(-Xt_2)$ 分布的时间 t_2 , $t_0 = t_0 + t_2$; t_0 时刻处于激发态的离子数减 1.
- (5) 重复(1)—(4) n 次, 在我们的模拟中, $n = 10^6$.
- (6) 统计激发态的 D 离子数随时间的变化, 从而得到 $f(t)$ 曲线.

对于 D—D 传递与 D—A 传递无关的情况的模拟, 只需在上述过程(2)中增加 W 的模拟, (3)中以 $p = W/(X+W)$ 计算 p 即可.

4 模拟结果与讨论

图 1 为模拟得到的 10^6 个激发态 D 系统静态能量传递过程的 $f_0(t)$ 曲线. 统计时间长度为 100 个单位 $2/(\pi C_A^2 X_0)$, 并用 $f_0(t) = a \exp[-(ct)^b]$ 对其进行拟合. 图中虚线为拟合曲线, 方框为模拟曲线. 模拟得到的静态能量传递的结果 ($a = 1$, $b = 0.5$, $c = 2$) 与 Inokuti-Hirayama 模型^[3]的结果, 即(11)式一致, 从而说明这种方法的合理性.

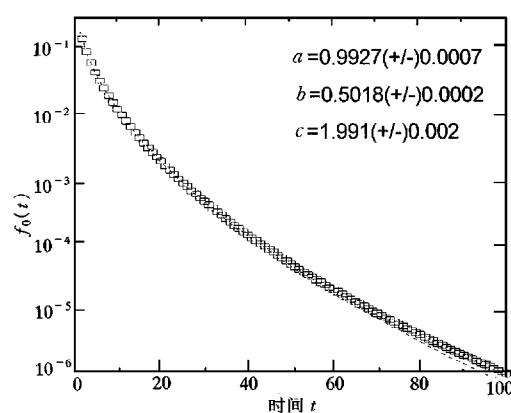
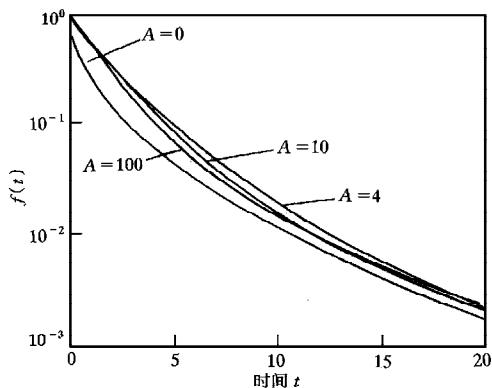
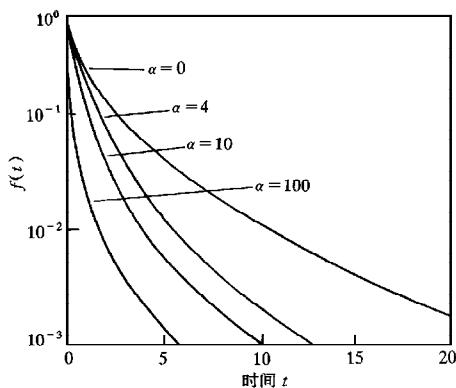


图 1 静态能量传递过程的 $f(t)$ 曲线

图 2 为 D—D 传递与 D—A 传递相关情况模拟得到的 $f(t)$ 曲线. 在这种情况下 $C_A = C_D = C$. 我们模拟了 $A = 0$ (无 D—D 传递), 4, 10 和 100 的 $f(t)$ 曲线. 在 t 以 $2/(\pi C^2 X_0)$ 为单位的图中, 这些曲线的差别不大. 在这种情况下, 由于每个 D 又可能是 A, X 大时 W 也大, 所以 D—D 传递对 D 衰减的影响不显著. 若将实际时间记为 t' , $t = \pi C^2 X_0 t'/2$, 对于相同的时间 t' , 浓度越大, t 越大, 所以随浓度 C 增加, D 的发光衰减加快. 这是交叉弛豫引起浓度猝灭的情况, $f(t)$ 越小.

图 3 为 D—D 传递与 D—A 传递无关的条件下模拟得到的 $f(t)$ 曲线. 我们模拟了 $\alpha = 0$ (即不存在 D—D 传递), $\alpha = 4, 10$ 和 100 4 种情况, 可以看到, 由于 D—D 传递的存在, 使 D 的发光衰减加快, 并且 α 越大, $f(t)$ 衰减越快. 然而, 即使是 $\alpha = 100$, 模拟得到的 $f(t)$ 仍表现出非指数性, α 越大, 衰减开始阶

段的指数式的快速衰减部分持续的时间越长,若要求在更大时间范围内表现出超迁移特性,则要求更大的 α .

图2 W和X相关不同A时的 $f(t)$ 图3 W和X无关时的 $f(t)$ 曲线

- [1] T. Förster, *Ann. Phys.*, **2**(1948), 55.
- [2] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 836.
- [3] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 1978.
- [4] M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**(1967), 779.
- [5] Edited by Fudan University, Probability Theory, Vol. 3 "Stochastic Processes" (Published by Renminjiaoyu, Beijing, 1983), pp. 352—399 (in Chinese).
- [6] D. L. Huber, in Laser Spectroscopy of Solids, eds. W. M. Yen, P. M. Seltzer (Springer, Berlin, 1981), Ch. 3, pp. 83—112.
- [7] Huang Shihua, Lou Liren, Chinese Advances of Luminescence (Science Press, Beijing, 1992), pp. 64—71.
- [8] A. I. Бурштейн, Успехи Физических Наук, **143**(1984), 553.

COMPUTER SIMULATION OF ENERGY TRANFER PROCESS

CHEN BAO-JIU QIN WEI-PING WANG HAI-YU XU WU HUANG SHI-HUA

(Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Received 31 August 1997; revised manuscript received 24 August 1998)

ABSTRACT

Monte-Carlo simulation is applied to investigate energy transfer processes in luminescence. By simulating the static distribution of the Donor-Acceptor transfer rates, we have got the decay of donor luminescence in static transfer model. The result coincides with that of Inokuti-Hirayama model. The influence of D—D transfer to donor luminescence decay is simulated and discussed for both the cases of independent and correlated D—D and D—A transfer rates.

PACC: 7890; 0290; 0250