

Левшин Л.В.

(заведующий отделением экспериментальной и теоретической физики,
Почетный профессор МГУ, доктор физико-математических наук),

Салецкий А.М.

(проректор МГУ, заведующий кафедрой общей физики, доктор физико-математических наук, профессор),

Кучеренко М.Г.

(заведующий кафедрой радиофизики и электроники ОГУ, доктор физико-математических наук, профессор),

Палем А.А.

(аспирант ОГУ)

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УПОРЯДОЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ

Обсуждаются особенности исследования локально-анизотропных систем на основе поляризационных характеристик их люминесценции. Построена математическая модель процесса деполяризации люминесценции упорядоченных молекулярных ассоциатов (типа J-агрегатов) или жидкокристаллических доменов, учитывающая их вращение и парную аннигиляцию электронных возбуждений в пределах микродомена. Детально исследованы случаи миграционно-ускоренной аннигиляции триплетных экситонов и статического дистанционного реагирования синглетных и триплетных экситонов.

При воздействии на вещество линейно-поляризованным светом в поглощении участвуют лишь те молекулы, у которых вектор дипольного момента перехода имеет ненулевую проекцию на направление вектора напряженности электрического поля падающей волны. В таких условиях люминесценция молекулярной системы (единичной молекулы или конгломерата) оказывается поляризованной, даже если общее распределение ориентаций ее диполей хаотично [1-3]. Это дает возможность применять методы поляризационных измерений для исследования структуры и динамики гетерогенных молекулярных систем [4], имеющих микродоменное устройство. В отсутствие ориентационной динамики степень поляризации P люминесценции в соответствии с формулой Левшина-Перрена определяется углом α между векторами дипольных переходов, ответственных за излучение и поглощение света

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha}. \quad (1)$$

Как обычно [1-3], в (1) I_{\parallel}, I_{\perp} – интенсивности свечения, имеющие параллельную или перпендикулярную линейную поляризацию относительно направления поляризации световой волны возбуждения. Из (1) следует, что диапазон изменения величины P – от $+1/2$ до $-1/3$. Часто используемая вместо P степень анизотропии r излучения в той же ситуации характеризуется выражением

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \alpha - 1). \quad (2)$$

При этом все возможные значения, принимаемые r , находятся на отрезке $[+2/5, -1/5]$. Ори-

ентационная релаксация, проходящая с высокой скоростью в маловязких растворах, приводит к вращательной деполяризации люминесценции. Кинетика этого процесса определяется коэффициентом вращательной диффузии молекул-излучателей. Измерение этого параметра дает информацию об относительном угловом смещении флуорофора в интервале между поглощением и испусканием. Перенос энергии возбуждения между флуорофорами также приводит к уменьшению анизотропии, поэтому поляризационные измерения часто используются для идентификации этого процесса и определения его характеристик.

Поляризационно-люминесцентные методы исследования структуры молекулярных ассоциатов

В работе [5] обнаружено влияние ассоциации молекул органических красителей на поляризационные характеристики флуоресценции их растворов (анизотропию излучения). Была показана возможность использования поляризационных методов для исследования ассоциации молекул красителей даже в случае растворов малой вязкости. Экспериментальная реализация идеи осуществлена на примере растворов родамина 6Ж (в качестве растворителя использовался либо этанол, либо смесь этанола с CCl_4 в разных пропорциях) различных концентраций и при различных температурах. В разбавленных спиртовых растворах родамина 6Ж отсутствует самоассоциация его молекул, а образование конгломератов наблюдается только при высоких молярных концентрациях ($C \sim 10^{-2}$ моль/л и более). Были измерены зависимости

анизотропии излучения от частоты возбуждающего света (спектры возбуждения) и частоты люминесценции при фиксированной частоте возбуждения. Для разбавленных растворов ($C = 10^{-5}$ моль/л) эти зависимости возрастают на 15% при приближении к частоте чисто электронного перехода.

При исследовании концентрированных растворов, когда часть молекул родамина 6Ж находится в ассоциированном состоянии и в растворе эффективно происходит миграция энергии электронного возбуждения, характер зависимостей анизотропии излучения у спектров возбуждения и флуоресценции изменяется. На длинноволновом участке спектра флуоресценции наблюдается значительный рост анизотропии излучения при возбуждении длиной волны, близкой к чисто электронному переходу ($\nu_{\text{exc}} = 18500 \text{ см}^{-1}$). Если исходить из представлений о направленном переносе энергии возбуждения в концентрированных растворах красителей с неоднородно уширенными уровнями энергии, то наблюдаемый рост анизотропии излучения объяснить нельзя, так как в рамках данных представлений должно наблюдаться падение анизотропии.

Неоднородное же уширение электронных спектров родаминовых красителей в спиртовых растворах при комнатной температуре мало и не проявляет себя. Вместе с тем измерения излучения, проведенные в режиме счета одиночных фотонов с этанольным раствором родамина 6Ж при $C \sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, показали, что в спектральной области $\lambda \sim 615\text{-}620$ нм наблюдается некоторое увеличение интенсивности флуоресценции, которая была отнесена к свечению агрегированной формы красителя. При охлаждении таких растворов квантовый выход флуоресценции ассоциатов родаминовых красителей в спиртовых растворителях значительно увеличивается [6].

При измерении средней длительности τ флуоресценции в полосе свечения ассоциатов родамина 6Ж ($\lambda = 620$ нм) при различных температурах T раствора и концентрации $C = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л были получены следующие результаты. В области высоких температур, вплоть до $T = -60^\circ \text{C}$ значения τ малы и находятся в пределах 0,2-0,4 нс. При более низких температурах раствора τ увеличивается и имеет следующие значения: при $T = -70^\circ \text{C}$ – 0,7 нс, -80°C – 0,8 нс, -100°C – 6,5 нс и -120°C – 7,5 нс. Вместе с тем следует ожидать, что степень

поляризации люминесцирующих ассоциатов выше, чем мономерной флуоресценции, вследствие того, что объем ассоциатов больше и вращение люминесцирующих структур – как главный деполяризующий фактор в невязких растворах – скажется в меньшей мере.

В [6-7] на основании изучения спектров поглощения и квантового выхода флуоресценции спиртовых растворов родаминовых красителей в зависимости от температуры и содержания в них неполярных растворителей было сделано предположение, что геометрия ассоциатов красителей изменяется при охлаждении их растворов и при значительном добавлении неполярного компонента. В частности, было установлено, что угол между молекулами родаминов в ассоциате при охлаждении растворов и при добавлении неполярного растворителя уменьшается. Изучение поляризационных спектров возбуждения ассоциированных молекул родамина 6Ж в этаноле при концентрации раствора $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л показало, что они зависят от температуры раствора. Зависимости $r(\lambda_{\text{exc}})$ отличаются друг от друга даже при низких температурах (свечение ассоциатов родамина 6Ж в этаноле становится заметным при $T = -80^\circ \text{C}$ [7]). Зависимости анизотропии флуоресценции ассоциатов родамина 6Ж при $T = 20^\circ \text{C}$ для смешанного растворителя из CCl_4 (90%) и этанола (10%) и при содержании CCl_4 97% указывают на то, что строение люминесцирующих центров изменяется в зависимости от температуры и содержания неполярного компонента.

Изменение структурного строения ассоциатов приводит к изменению их молекулярного объема, вкупе с сольватной оболочкой, окружающей кластер. Использование методики поляризационных измерений позволяет определить указанные изменения с помощью формулы Левшина – Перрена [1]. Применимость этой формулы для исследуемой системы не вызывает сомнений, поскольку размеры люминесцирующих ассоциативных структур значительно больше размеров молекул красителей, поэтому нелинейные поправки малы.

Формула Левшина – Перрена для анизотропии испускания r имеет вид

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{kT}{V\eta} \tau \right),$$

где r_0 – предельная анизотропия испускания, наблюдаемая при низких температурах и/или

высоких вязкостях; k – постоянная Больцмана; T – температура; η – коэффициент динамической вязкости; V – объем люминесцирующего объекта вместе с сольватной оболочкой.

Измеренная в [5] зависимость «обратной анизотропии» $1/r$ от коэффициента вращательной диффузии $D_{\text{rot}} \sim T/\eta$ для полосы свечения ассоциатов родамина 6Ж в этаноле ($C = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) позволила определить объем ассоциированных молекул красителя вместе с сольватной оболочкой при различных температурах раствора. Для каждого отдельного температурного интервала, на котором приближенно выполнялась линейная зависимость $1/r \sim D_{\text{rot}} \sim T/\eta$, путем экстраполяции к бесконечной вязкости определялось локальное предельное значение r_0 , которое также предполагалось температурозависимым. В процессе обработки результатов оказалось, однако, что эта зависимость очень незначительна (r_0 находится в пределах 0,318-0,326). Это прямо свидетельствовало об отсутствии изменений симметрии излучающего центра (ассоциата) и частот переходов в нем, а изменение анизотропии испускания ассоциатов связано с вращательной диффузией агрегатов молекул красителя. Оказалось, что определенный указанным способом объем ассоциированных молекул родамина 6Ж сложным образом зависит от температуры спиртового раствора.

При охлаждении раствора от $+20$ до -40°C этот объем увеличивается более чем в 2 раза, а от -60 до -80°C он вновь уменьшается и при дальнейшем понижении температуры остается практически неизменным. Так как понижение температуры концентрированных растворов не приводит к изменению количества молекул родамина 6Ж в ассоциате [6], увеличение объема может быть связано лишь с наращиванием сольватной оболочки ассоциатов при охлаждении раствора до -40°C . Уменьшение объема конгломерата ассоциат-сольват было объяснено в [5] специфическим низкотемпературным изменением строения ассоциатов родамина 6Ж, происходящим совместно с уменьшением количества молекул растворителя в сольватной оболочке. Это полностью подтверждает результаты, полученные из измерений спектров поглощения в [6]. Понижение температуры системы приводит к «самосборке» ассоциата, и при значении агрегационного числа $z = 6$ [6] изменения состава сольватного слоя могут оказаться существенными.

Таким образом, измерения поляризационных свойств флуоресценции ассоциированных молекул родаминовых красителей, проведенные в [5], подтвердили предположение о температурном влиянии на строение их ассоциатов в полярных растворителях [6]. Дальнейшее изучение такого влияния, в том числе на растворы красителей в смесях полярных и неполярных растворителей, может прояснить вопрос, каким образом молекулы растворителя образуют сольватные оболочки агрегатов и каковы детали механизма самой ассоциации молекул красителей.

Таким образом в серии работ [5-7] экспериментально продемонстрировано существенное различие анизотропии люминесценции для разбавленных ($\sim 10^{-5}$) и концентрированных этанольных растворов родамина 6Ж (в концентрированных растворах излучение более деполаризовано). Распад анизотропии в случае концентрированных растворов может быть обусловлен миграцией энергии электронного возбуждения [8] в ассоциатах родамина 6Ж. С другой стороны, степень поляризации люминесценции ассоциатов может оказаться выше, чем у мономеров красителя, вследствие большего объема ассоциатов (вращательный механизм деполаризации для них должен быть менее существенным). Агрегированная форма молекул люминофора порождает, таким образом, два возможных, но конкурирующих друг с другом механизма деполаризации. Какой из них окажется более существенным – необходимо устанавливать в каждом конкретном случае.

Использование поляризационных спектров для выявления скрытых переходов в многокомпонентных системах

При возбуждении молекул светом с частотой, лежащей в пределах одной электронной полосы поглощения, степень поляризации люминесценции практически не изменяется. Это означает, что каждому отдельному электронному переходу отвечает свой осциллятор поглощения в терминах классической модели. В связи с перекрытием электронных полос поглощения частотная зависимость степени поляризации органических соединений меняется плавно. Поляризационные спектры во многих случаях могут быть гораздо чувствительнее к небольшим вариациям химического состава изучаемого соединения, чем его спектры поглощения и люминесценции.

Так, поляризационные спектры могут быть использованы для определения скрытых переходов при исследовании излучающих многокомпонентных систем. Резкие изменения степени поляризации как по спектру люминесценции, так и по отдельным полосам поглощения могут быть следствием наличия в растворе нескольких излучающих центров различной природы, включая химически однотипные, но неэквивалентные по структуре (ассоциаты, конформеры и т. д.). При изучении многокомпонентных систем создаются условия максимальной реализации деполяризующих факторов, которые по-разному действуют на центры свечения различной природы. Примером такого подхода может служить изучение поляризации люминесценции родамина 6Ж в спиртовых растворах при различных температурах и в смесях спирта с CCl_4 [5]. Ассоциаты молекул красителя в таких растворах обладают люминесцентной способностью. В результате безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от молекул мономеров к ассоциатам люминесценция первых оказывается деполяризованной. Это дает возможность изучать поляризационные характеристики свечения связанных в комплекс молекул и определить основную полосу поглощения сложных ассоциатов. Регистрация поляризационных спектров проводилась в [5] на длине волны $\lambda = 620$ нм. Максимум спектра поглощения ассоциатов родамина 6Ж в двухкомпонентном растворителе оказался расположенным на $\lambda = 480$ нм, а в замороженном спиртовом растворе – на $\lambda = 505$ нм. По формуле Левшина - Перрена [1], связывающей степень анизотропии свечения с временем жизни излучателя и его коэффициентом вращательной диффузии, могут быть определены характеристики подвижности комплекса, определяющие деполяризацию. По этим данным могут быть определены такие микропараметры ассоциатов, как их размер и форма (момент инерции).

Измерением дихроизма и степени поляризации флуоресценции молекул эритрозина, внедренных в ориентированные пленки поливинилового спирта, в [9] установлено, что «скрытая» коротковолновая полоса поглощения обусловлена $n - \pi^*$ переходом. В коротковолновой области ($\lambda \sim 500$ нм) спектра поглощения растворов эритрозина проявляется слабоинтенсивная полоса, которая накладывается на более интенсивную длинноволновую

полосу с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм. Было высказано предположение, что эта «скрытая» полоса обусловлена электронным переходом $n-\pi^*$ -типа. Для доказательства этого в [9] было проведено исследование оптических характеристик этого соединения в различных растворителях. Ряд наблюдаемых эффектов (например, сдвиги полос поглощения при переходе к более полярным растворителям) указывал на то, что эти полосы обусловлены переходами с энергетических уровней различной орбитальной природы. Вместе с тем ввиду того, что оптические свойства эритрозина (квантовый выход флуоресценции, положение полос и т. п.) сильно зависят от используемого растворителя и от концентрации растворов, однозначный вывод о природе полос из этих измерений был невозможен. По этой причине авторами [9] было выполнено исследование дихроизма и анизотропии излучения ориентированных молекул эритрозина в пленках поливинилового спирта (ПВС). Измерение дихроизма

$$d = \frac{(\epsilon^{\parallel} - \epsilon^{\perp})}{(\epsilon^{\parallel} + \epsilon^{\perp})},$$

где ϵ^{\parallel} и ϵ^{\perp} – коэффициенты поглощения для двух взаимно перпендикулярных компонент линейно поляризованного света, и его зависимости для таких пленок от длины волны λ показало, что в области $\lambda < 500$ нм $d > 0$, а при $\lambda > 500$ нм $d < 0$. Это свидетельствовало о различном направлении дипольных моментов перехода, обуславливающих полосы поглощения эритрозина. Величина дихроизма зависит от углового распределения молекулярных осцилляторов, соответствующих полосам поглощения, которые активизировались при измерениях. Было установлено, что для коротковолнового перехода в молекулах красителя дипольный момент перехода этой полосы перпендикулярен плоскости молекулы. Для синглет-синглетного перехода такое направление характерно для электронного перехода $n-\pi^*$ -типа. Для установления направления излучательных моментов перехода была изучена степень поляризации флуоресценции ориентированных пленок, активированных эритрозином, и нерастянутых пленок в зависимости от λ_{exc} .

По формуле Левшина – Перрена (1) для неориентированных систем был определен угол α между излучающим и поглощающим моментами перехода в молекуле красителя, который оказался равным 28° . В пределах ошибок измерений направление излучающего момента

при возбуждении в коротковолновой полосе совпадает с направлением излучающего момента перехода при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения. Это свидетельствует об ориентационной релаксации моментов перехода в процессе внутренней конверсии на нижний по энергии возбужденный («флуорогенный») электронный терм.

Аннигиляционный механизм деполяризации свечения молекулярных агрегатов

Методика измерений деполяризации флуоресценции с разрешением во времени оказывается чрезвычайно полезной для получения информации о процессе передачи электронного возбуждения между идентичными молекулами [8] и об их взаимных ориентациях. Однако в традиционных постановках задачи не учитывалось влияние нелинейного процесса аннигиляции возбуждений на кинетику деполяризации люминесценции.

В [10] представлена теоретическая модель кинетики деполяризации флуоресценции, возникающей вследствие аннигиляции синглетных экситонов в системе беспорядочно ориентированных молекулярных доменов, образованных из хромофоров (или их ассоциатов) с параллельно выстроенными моментами радиационных переходов. Модель адресована J-агрегированным растворам псевдоизоцианинового красителя (ПЦК), для которых характерна зависимость степени поляризации от интенсивности света [11]. Полученные в [10] результаты могут быть применены к системам, в которых внутридоменная передача возбуждения происходит между высокоориентированными хромофорами (или их ассоциатами), например – к доменам фотосинтетических антенн.

Кинетическое уравнение для концентрации аннигилирующих возбуждений нелинейно, что и обеспечивает влияние интенсивности накачки на кинетику деполяризации и формирование остаточной анизотропии. Работа [10] сыграла роль иницилирующей затравки, видимо, ее автор ставил своей задачей лишь освещение базовой идеи – без развития детализированной теории. Было показано, что для больших времен t анизотропия флуоресценции, индуцированная дельта-импульсным возбуждением, уменьшается по закону $t^{-1/2}$. Оценена также остаточная анизотропия флуоресценции на больших временах. Из сравнения

теории с экспериментом оценено по порядку величины количество молекул ПЦК, формирующих домен, – 10^4 штук.

В модели Juzeliunas G. исследуемая система представляет собой совокупность трехмерных, изотропно ориентированных доменов. Предполагалось, что передача энергии возбуждения осуществляется в пределах индивидуального домена между хромофорами (или их ассоциатами) с параллельными моментами радиационных переходов. Междоменная передача энергии возбуждения исключалась, равно как и изменения ориентации доменов вследствие их вращательного движения.

Последовательная микротекория деполяризации люминесценции молекулярных агрегатов должна учитывать особенности протекания в них парной аннигиляции экситонов синглетного и триплетного типа, влияние ориентационного движения домена на деполяризацию, специфику внутримолекулярной миграции экситонов [12]. В следующем разделе мы осуществим построение такой модели и продемонстрируем особую важность одновременного учета различных механизмов для анализа деполяризации «затяжной» во времени люминесценции (флуоресценции и замедленной флуоресценции), связанной с возбужденными триплетными состояниями молекул. Таким образом, будет рассмотрена внутридоменная триплет-триплетная аннигиляция экситонов.

Деполяризация люминесценции молекулярных доменов при одновременном действии аннигиляционного и вращательного механизмов

В зависимости от ориентации домена относительно направления поляризации возбуждающего света производится фотоотбор. Он заключается в образовании элементарных электронных возбуждений – экситонов – преимущественно в тех доменах, которые имеют наименьший угол ориентации относительно направления поляризации возбуждающего луча.

При низкой интенсивности накачки экситонная населенность в доменах мала, и дезактивация возбуждений осуществляется лишь по мономолекулярному каналу с одинаковой скоростью экспоненциального распада. В таких условиях в отсутствие вращения доменов деполяризация люминесценции невозможна. С повышением уровня накачки возрастает однодоменная населенность эксито-

нов и получает развитие их кооперативная аннигиляция. Скорость экситонной аннигиляции растет с увеличением количества экситонов в домене, то есть более возбужденные домены, а значит, и более «поляризованные», распадаются быстрее, чем менее возбужденные. Таким образом, аннигиляция возбуждений имеет тенденцию уменьшать начальную анизотропию в системе, индуцированную поляризованным импульсом возбуждения. Более «поляризованные» домены – с большим числом экситонов – выгорают быстрее, чем менее «поляризованные». В этом и состоит аннигиляционный механизм деполяризации люминесценции. Аналогичного рода эффект нелинейной фотоселекции был исследован в [13-15]. В зависимости от режима аннигиляционной кинетики, а она определяется особенностями удельной скорости реагирования, характер деполяризации люминесценции будет различным. Наконец, когда домены способны изменять свою ориентацию со временем, возможна вращательная деполяризация их люминесценции, причем в данной проблеме вращательный механизм не зависит от аннигиляционного. Очевидно, что коэффициент D_{rot} вращательной диффузии доменов зависит от количества N_M молекул люминофора, формирующих домен. Тогда оценка величины D_{rot} , произведенная на основе формулы Дебая - Стокса,

$$D_{rot} = \frac{kT}{6\eta V_M N_M},$$

где T – абсолютная температура; η – эффективный динамический коэффициент вязкости раствора, V_M – объем элементарной структурной единицы, формирующей домен (молекулярный мономер), дает следующий результат для молекул *n*-азоксианизола при температуре 122° С и $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па с: $D_{rot} = 10^9 / N_M \text{ с}^{-1}$. При $N_M = 10^4$ получаем $D_{rot} = 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Одновременный учет аннигиляционного и вращательного механизмов деполяризации сигнала люминесценции может быть произведен на основе независимых уравнений для движения доменов и аннигиляции экситонов в них. Для числа $N(\theta, t)$ экситонов в доменах с ориентацией θ в момент времени t можем записать

$$N(\theta, t) =$$

$$2\pi \int_0^\pi G(\theta, t | \theta_0, t_0) N(\theta_0, t_0) P(t | \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0, \quad (3)$$

где $G(\theta, t | \theta_0, t_0)$ – функция Грина вращательного уравнения диффузии доменов

$$\frac{\partial G(\theta, t | \theta_0, t_0)}{\partial t} = D_{rot} \nabla_\theta^2 G(\theta, t | \theta_0, t_0), \quad (4)$$

где $\nabla_\theta^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$ – оператор Лапласа в сферической системе координат для аксиально-симметричных систем. Для начального условия в момент t_0

$$G(\theta, t_0 | \theta_0, t_0) = (1/2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \theta_0)$$

функция Грина $G(\theta, t | \theta_0, t_0)$ принимает вид

$$G(\theta, t | \theta_0, t_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp[-D_{rot} l(l+1)(t-t_0)] \cdot P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta_0). \quad (5)$$

Функция $P_l(\cos \theta)$ в (5) – полином Лежандра степени l .

В начальный момент времени экситоны распределены по различным доменам по закону Малюса $N(\theta_0, 0) = N_0 \cos^2 \theta_0$. Внутридоменная кинетика бимолекулярной экситонной аннигиляции для подансамбля доменов в единице объема с начальной ориентацией θ_0 управляется следующим уравнением:

$$\frac{dN(\theta_0, t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} N(\theta_0, t) - \frac{K(t)}{V_D} N^2(\theta_0, t), \quad (6)$$

в котором τ – время мономолекулярного распада экситона; V_D – объем домена; $K(t)$ – удельная скорость бимолекулярной аннигиляции экситонов. В классификационном плане (6) относится к типу уравнения Бернулли, решение которого имеет вид ($t_0 = 0$)

$$N(\theta_0, t) = \frac{N(\theta_0, 0) \exp(-t/\tau)}{1 + N(\theta_0, 0) V(t) / V_D} = N(\theta_0, 0) P(t | \theta_0). \quad (7)$$

Функция $V(t)$ в (7) представляет собой растущий со временем объем зоны аннигиляции:

$$V(t) = \int_0^t K(t') \exp(-t'/\tau) dt', \text{ а функция}$$

$P(t | \theta_0) = \exp(-t/\tau) \times [1 + N(\theta_0, 0) V(t) / V_D]^{-1}$ – вероятность отсутствия дезактивации экситона в домене с начальным числом возбуждений $N(\theta_0, 0)$ по моно- и бимолекулярному каналам.

Число экситонов $N(\theta, t)$ в момент t в доменах с данной ориентацией θ относительно направления поляризации возбуждающего луча убывает со временем в результате: (а) мономолекулярного распада; (б) аннигиляции экситонов в пределах отдельного домена, которая существенно зависит от вида скорости $K(t)$ бимолекулярной аннигиляции и начальной ориентации домена θ_0 ; (в) вращательной диффузии до-

менов, в процессе которой происходит их «приход-истечение» из подгруппы с данной угловой ориентацией θ . При $D \rightarrow 0$ функция Грина $G(\theta, t | \theta_0, t_0)$ «сжимается» в δ -функцию и $N(\theta, t) \rightarrow N(\theta_0, t)$.

В случае нестационарного возбуждения системы наблюдаемая величина $r(t)$ – анизотропия люминесценции – зависит от времени, и формула (2) записывается через времязависящие сигналы свечения $I_{\max}(t)$ и $I_{\min}(t)$

$$r(t) = \frac{I_{\max}(t) - I_{\min}(t)}{I_{\max}(t) + 2I_{\min}(t)}, \quad (2')$$

где

$$\begin{aligned} I_{\max}(t) &\sim \langle N(\theta, t) \cos^2 \theta \rangle, \\ I_{\min}(t) &\sim \langle N(\theta, t) \sin^2 \theta \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ в (8) означают усреднение по всем возможным ориентациям доменов. Следуя [10], представим анизотропию люминесценции в следующем виде

$$r(t) = \frac{1}{2} \left[\frac{3L_2(t)}{L_0(t)} - 1 \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\langle N(\theta, t) P_2(\cos \theta) \rangle}{L_0(t)} \right], \quad (9)$$

$$L_n(t) = \langle N(\theta, t) \cos^n \theta \rangle = \int_0^\pi N(\theta, t) \cos^n \theta d(\cos \theta).$$

Подставляя (3), (5) и (7) в (9) и осуществляя интегрирование по углу θ первым, получаем обрыв ряда (5) на слагаемом $l = 2$. В итоге приходим к следующему выражению для $r(t)$

$$\begin{aligned} r(t) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 - [N_0 V(t) / V_D]^{1/2} \arctg \sqrt{N_0 V(t) / V_D}} - \right. \\ \left. - \frac{3V_D}{N_0 V(t)} - 1 \right] \exp(-6D_{\text{rot}} t). \end{aligned} \quad (10)$$

В отсутствие аннигиляции $P(t | \theta_0) = 1$, и при «размороженном» вращательном движении доменов решение (3) записывается в виде

$$N(\theta, t) = \frac{1}{3} N_0 [1 + (3 \cos^2 \theta - 1) \exp(-6D_{\text{rot}} t)].$$

В таких условиях для $r(t)$ получаем известную формулу Яблонского применительно к вращению молекулярных ассоциатов $r(t) = (2/5) \times \exp(-6D_{\text{rot}} t)$. Такое приближение справедливо также, когда время вращательной диффузии доменов меньше, чем характерное время бимолекулярной экситонной аннигиляции. На рис. 1 представлены временные зависимости суммарного количества синглетных экситонов в ориентированных доменах едини-

цы объема среды, при различных значениях молекул, формирующих домен. Рассмотрено «скрещенное» направление ($\theta = \pi/2$) по отношению к плоскости поляризации волны накачки. В начальный момент домены с такой ориентацией не содержат возбуждений. Однако в ходе вращательной релаксации осуществляется диффузионное сглаживание анизотропии распределения – «теневое» направление заполняется люминесцирующими доменами, причем скорость натекания в неактивную область углов определяется размерами ассоциата, т. е. его агрегационным числом.

На рис. 2 показаны соответствующие графики распада анизотропии флуоресценции при раз-

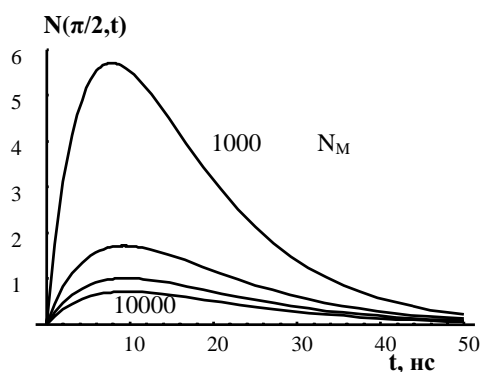


Рисунок 1. График зависимости суммарного числа $N(\pi/2, t)$ синглетных экситонов от времени t в доменах с ориентацией $\theta = \pi/2$ относительно направления поляризации импульса возбуждения при различных числах N_M молекул в домене (указаны значения N_M для крайних кривых) без учета межэкситонной аннигиляции. Коэффициент вращательной диффузии доменов $D_{\text{rot}} = 10^9 / N_M \text{ с}^{-1}$. $\tau = 10^{-8} \text{ с}$.

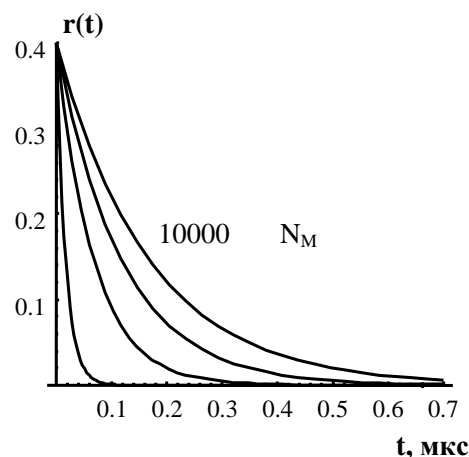


Рисунок 2. График зависимости анизотропии $r(t)$ люминесценции от времени t при различных числах N_M молекул в домене, в случае вращательного механизма деполаризации люминесценции синглетных экситонов.

личных значениях агрегационного числа N_M и $D_{rot} = 10^9 / N_M \text{ с}^{-1}$. В случае системы доменов с триплетными экситонами концентрационные кинетические кривые существенно отличаются от рис. 1, поскольку временное развитие процесса определяется теперь большим временем жизни T-экситонов. Наблюдается медленный выход на квазистационарное значение концентрации в микросекундном диапазоне времен. В то же время рис. 2 остается неизменным по причине независимости скорости распада анизотропии от времени τ .

При достаточно эффективной аннигиляции экситонов в зависимости от вида функции $V(t)$ возможны следующие случаи кинетики деполяризации люминесценции:

1) миграционно-ускоренная реакция триплет-триплетной аннигиляции экситонов в пределах отдельного домена;

2) статическая обменная реакция дистанционной триплет-триплетной аннигиляции экситонов;

3) индуктивно-резонансная реакция дистанционной синглет-синглетной аннигиляции экситонов.

В последнем случае можно ограничиться рассмотрением статического варианта дистанционного реагирования, поскольку на масштабе времен жизни синглетных возбуждений (10^{-8} с) медленные вращения домена не успевают осуществиться.

В рамках формальной кинетики удельная скорость аннигиляции $K(t)$ вырождается в константу скорости бимолекулярной реакции $K = \text{const}$. Тогда независимо от интенсивности вращений доменов для функции $N(\theta_0, t)$ вместо (7) получаем

$$N(\theta_0, t) = \frac{N(\theta_0, 0) \exp(-t/\tau)}{1 + N(\theta_0, 0) \tau [1 - \exp(-t/\tau)] K / V_D}.$$

Выражение для анизотропии $r(t)$ сигнала люминесценции в этом случае и без вращений доменов будет иметь вид, аналогичный представленному Juzeliunas G. в [10]:

$$r(t) = \frac{1}{2[\chi(t)/\Omega(t) - 1]} - \frac{3}{2} \frac{1}{\chi^2(t)}, \quad (11)$$

где

$$\Omega(t) = \arctg \chi(t) = \arctg \left(\sqrt{\frac{KN_0 \tau}{V_D} [1 - \exp(-t/\tau)]} \right),$$

$$\chi(t) = \sqrt{\frac{N_0 V(t)}{V_D}} = \sqrt{\frac{KN_0 \tau}{V_D} [1 - \exp(-t/\tau)]}.$$

Принимая для оценки величин, что константа скорости K парной аннигиляции синглетных экситонов определяется интегралом

$$K \cong \int_{V_D} U(r) d^3 r \approx \frac{4}{3} \frac{\pi R_F^6}{\tau R_D^3} \left(\frac{R_D}{r_0} \right)^3, \quad (12)$$

где $U(r)$ – зависящая от расстояния r между молекулами пары вероятность в единицу времени единичного акта аннигиляции. Вычисление интеграла в (12) произведено с учетом того, что взаимное кооперативное тушение синглетных возбуждений осуществляется по диполь-дипольному (индуктивному-резонансному) механизму Ферстера–Галанина [16-17]

$$U(r) = U_{dd}(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6, \quad (13)$$

где R_F – ферстеровский радиус переноса, т. е. характерное расстояние между реагентами, при котором $U_{dd}(R_F) = 1/\tau$. Типичное значение R_F для индуктивно-резонансных процессов – 40-50 Å [16-17]. Параметр R_D/r_0 в (12) определяется числом молекул люминофора в домене: $R_D/r_0 \cong (N_M)^{1/3}$. Полагая $N_M \sim 10^2$, получаем оценку $K \leq 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$. Расчеты, проведенные для невращающихся доменов, показывают, что при увеличении числа экситонов в домене от 20 до 100 скорость распада анизотропии $r(t)$ увеличивается в несколько раз. На основании (11) можно проследить также зависимость кинетики деполяризации свечения от объема домена V_D при неизменном числе экситонов N_0 . Возрастание объема V_D снижает скорость деполяризации, поскольку при $N_0 = \text{const}$ это эквивалентно понижению концентрации экситонов N_0/V_D , которая и определяет скорость их совместной аннигиляции.

Отказ от ограничений формально-кинетической теории приводит к замене выражения (11) его времязависящим аналогом (размер домена R_D велик)

$$K(t) \cong \frac{2}{3} \frac{\pi R_F^3}{\sqrt{t\tau}}. \quad (14)$$

При этом объем $V(t)$ зоны синглет-синглетной аннигиляции экситонов внутри домена растет по закону $V(t) \cong (2/3)\pi^2 R_F^3 \Phi(\sqrt{t/\tau})$.

Расчеты кинетики деполяризации свечения, учитывающие пространно-временную иерархию

реагирования квазичастиц в домене на основе (14), существенно изменяют результаты, полученные на основе формально-кинетического подхода. Малое же время жизни синглетных возбуждений практически исключает влияние внутридоменной миграции экситонов на парную аннигиляцию и соответствующий механизм деполяризации флуоресценции [18]. В еще большей степени это обстоятельство касается вращательного механизма деполяризации доменов.

На рис. 3 представлены кинетические кривые суммарной населенности экситонов в доменах параллельной $\theta = 0$ ориентации для случаев различной интенсивности импульса накачки. Быстрый выход на асимптоту объема аннигиляции $V(t) \rightarrow (2/3)\pi^2 R_F^3$ за время значительно короче $\tau = 10^{-8}$ с является характерным и на-

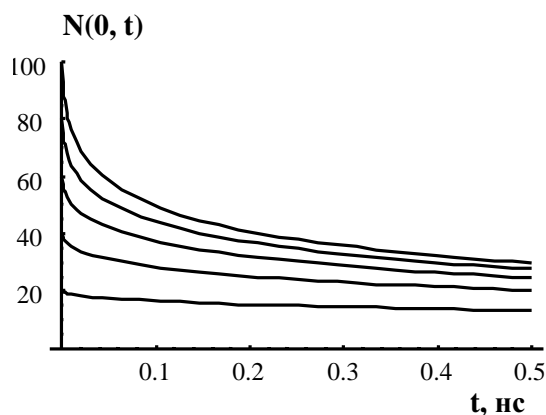


Рисунок 3. График зависимости числа синглетных экситонов $N(0, t)$ от времени t в доменах с ориентацией $\theta = 0$ относительно направления поляризации импульса возбуждения для различных чисел N_0 экситонов в начальный момент времени. Случай индуктивно-резонансной статической синглет-синглетной аннигиляции. $\tau = 10^{-8}$ с, $R_F = 40$ А.

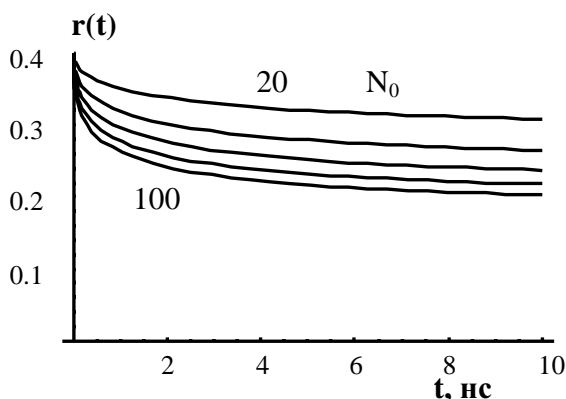


Рисунок 4. График зависимости анизотропии флуоресценции $r(t)$ от времени t при различных числах N_0 экситонов в начальный момент времени (цифры на крайних кривых). Случай индуктивно-резонансной статической синглет-синглетной аннигиляции. $\tau = 10^{-8}$ с, $R_F = 40$ А.

ходит отражение на графиках рис. 3. Соответствующие кривые для анизотропии флуоресценции даны на рис. 4. В отличие от случая вращательной деполяризации для аннигиляционного механизма свойственна явная зависимость кинетики $r(t)$ от времени жизни экситона τ — посредством вхождения τ в объем $V(t)$.

Однако в случае триплет-возбужденных молекул, время жизни которых — 1 мс и выше, учет диффузии возбуждений по домену является принципиальным [15, 18].

Предположим, что миграция триплетных (Т) возбуждений складывается в диффузию (материальную, или диффузию экситонов при неподвижных молекулах люминофора) в пределах индивидуального домена. Тогда, полагая размер домена достаточно большим по сравнению с характерным радиусом R_0 реакции, для скорости бимолекулярной экситонной аннигиляции $K(t)$ можно использовать известное выражение Смолуховского [17-18]:

$$K(t) = 4\pi R_0 D_T \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi D_T t}} \right),$$

где, учитывая короткодействие обменно-резонансного процесса, полагаем $R_0 = 2R_M = 5 \cdot 10^{-8}$ см; D_T — коэффициент диффузии Т-возбуждений, причем $D_T \in [10^{-4}, 10^{-7}]$ см²/с, типичная величина $D_T = 10^{-5}$ см²/с [17].

Тогда для объема $V(t) = \int_0^t K(t') \exp(-t'/\tau) dt'$

аннигиляционной зоны получаем следующее выражение [12]:

$$V(t) = 4\pi R_0 D_T \tau \left[(1 - \exp(-t/\tau)) + \frac{R_0}{\sqrt{D_T \tau}} \Phi \left(\sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right]. \quad (14)$$

Здесь $\Phi(x)$ — интеграл вероятности:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz.$$

Произведем оценку характерного времени τ_{ann} диффузионно-контролируемой аннигиляции: $\tau_{\text{ann}} = (K(\infty)N_0 / V_D)^{-1}$, где $V_D \sim 10^{-18}$ см³; $N_0 \sim 10^2$; $K(\infty) \approx 4\pi R_0 D_T \sim 10^{-14}, 10^{-13}$ см³/с, тогда $\tau_{\text{ann}} = 10^{-7}, 10^{-6}$ с. Сравнивая τ_{ann} с $\tau_{\text{rot}} = D_{\text{rot}}^{-1}$, можем определить, какой из двух механизмов деполяризации фосфоресценции доменов является доминирующим.

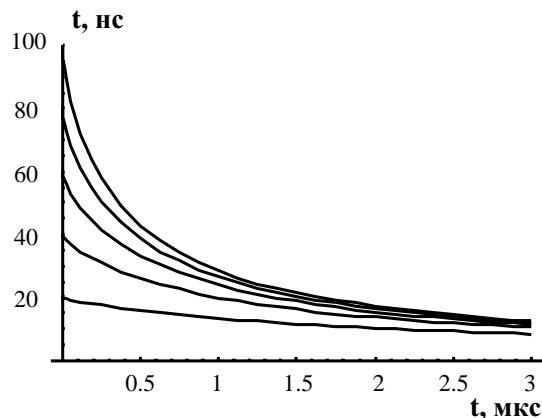
На рис. 5 представлены кинетические кривые распада экситонной населенности «параллельных» доменов, то есть областей соосной ори-

ентации с направлением поляризации возбуждения. Отчетливо просматривается зависимость скорости обеднения населенности от числа возбуждений. На рис. 6 показаны соответствующие кривые затухания анизотропии фосфоресценции, формирующиеся в результате внутримолекулярной триплет-триплетной аннигиляции экситонов, ускоренной их диффузией [21] при достаточно медленном вращении доменов с коэффициентом диффузии $D_{rot} \ll \tau_{ann}^{-1}$ (при проведении расчетов вращение доменов исключалось).

В случае статической триплет-триплетной аннигиляции экситонов, когда миграция возбуждений внутри домена отсутствует, удельная скорость процесса $K(t)$ принимает свое максимальное значение в начале процесса [19-20], поэтому в качестве оценки можно записать: $K(t) = 4\pi U_0 (L/2) R_0^2 \sim 10^{-16}, 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$. Здесь параметр L представляет собой характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину ~ 0.1 нм [16, 19]. Вероятность $U(r_0) = U_0$ осуществления элементарного акта триплет-триплетной аннигиляции экситонов в единицу времени максимальна при наименьшем расстоянии r_0 между реагентами. Обычно величина $U(r_0) = U_0 \sim 10^6, 10^9 \text{ с}^{-1}$ [12, 16-18, 19-20]. На рис. 7 показаны графики затухания анизотропии фосфоресценции при дистанционной аннигиляции неподвижных возбужденных центров.

Для рассмотренных в данной работе систем имеет смысл говорить и о кинетике деполяризации замедленной флуоресценции доменов – в силу того обстоятельства, что Т-Т-аннигиляция возбуждений имеет место лишь внутри домена между параллельно выстроенными хромофорами. Очевидно, что вне этих условий свечение данного типа будет слабо поляризованным из-за неизбежной деполяризации в процессе переноса возбуждения по разориентированным молекулам-носителям [8, 16-17]. Для полноты анализа во внимание следует принимать и этот – трансферный механизм деполяризации.

Рассмотренные в работе аннигиляционный и аннигиляционно-вращательный механизмы деполяризации люминесценции могут проявиться в растворах макромолекулярных цепей с локально анизотропными областями [22-23], в жидкокристаллических системах с выраженной доменной структурой [24], например пористых матрицах с жидкокристаллическим наполнителем [25], или нанодисперсной взвеси J-агрегатов в жидком кристалле [26].



Случай миграционно- ускоренной реакции триплет-триплетной аннигиляции экситонов.

Рисунок 5. График зависимости числа экситонов $N(0, t)$ от времени t для доменов, ориентированных на угол $\theta = 0$ относительно направления поляризации импульса возбуждения, и различных чисел N_0 экситонов в начальный момент времени. $D_T = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\tau = 10^{-3} \text{ с}$, $V_D \sim 10^{-18} \text{ см}^3$.

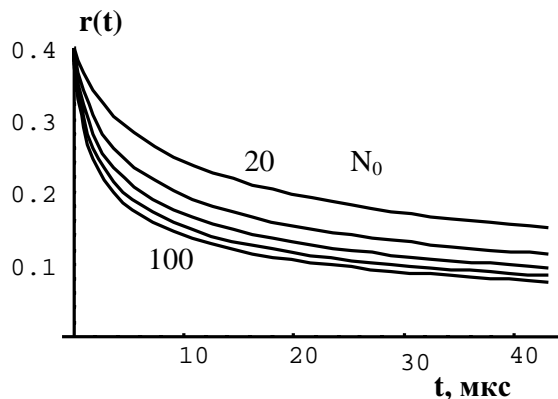


Рисунок 6. Графики зависимости анизотропии люминесценции $r(t)$ от времени t для различных значений числа экситонов N_0 в доменах. Случай миграционно-ускоренной триплет-триплетной аннигиляции экситонов. Параметры: $D_T = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\tau = 10^{-3} \text{ с}$, $V_D \sim 10^{-18} \text{ см}^3$.

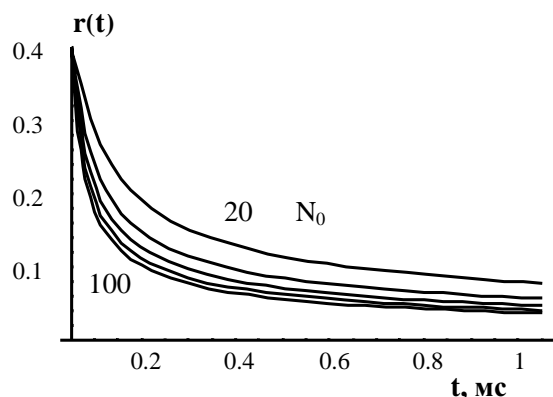


Рисунок 7. Графики зависимости анизотропии люминесценции $r(t)$ от времени t при различных начальных числах N_0 в доменах (числа для крайних кривых). Случай статической обменной триплет-триплетной аннигиляции возбужденных центров. Значения параметров: $\tau = 10^{-3} \text{ с}$, $U_0 \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$, $R_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $L \sim 0.1 \text{ нм}$.

Список использованной литературы:

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М. МГУ, 1989. - 272 с.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
3. Жевандров Н.Д. Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах. М. Наука. 1987. – 168 с.
4. Салецкий А.М. Спектроскопия фотофизических процессов в гетерогенных молекулярных системах. Автореф. дисс. доктора физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1998. - 42 с.
5. Южаков В.И., Салецкий А.М. Проявление молекулярной ассоциации в поляризационных характеристиках флуоресценции растворов родамина 6Ж // Журн. прикл. спектр. 1985. –Т. 42. - №5. – С. 762-766.
6. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И. Спектроскопические проявления ассоциации родаминовых красителей в спиртовых растворах при низких температурах – ЖПС. 1976. - Т. 24, вып.6, С. 985-990.
7. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Южаков В.И. Фотоэнергетика ассоциированных молекул родаминовых красителей– ЖПС. 1976. – Т. 25, вып.1 – С. 89-93.
8. Бодунов Е.Н. Теория безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в средах с пространственным и спектральным разупорядочением примесных центров. Дисс. ... доктора физ. – мат. наук. Минск, 1989.
9. Южаков В.И., Салецкий А.М., Наний Н.В. Природа коротковолновой полосы поглощения растворов эритрозина // Журн. физ. химии. 1984. – Т. 58. - №4. – С. 1024.
10. Juzeliunas G. Fluorescence depolarization due to exciton annihilation in molecular domains // Journal of Luminescence. 1990. – V.46. – P. 201-207.
11. Sundström V., Gillbro T., Gadonas R.A., Piskarskas A. // J. Chem. Phys. 1988. – V. 89. – P. 2754.
12. Кучеренко М. Г. Кинетика нелинейных фото процессов в конденсированных молекулярных системах. – Оренбург: Оренбургский госуниверситет, 1997. – 386 с.
13. Kucherenko M.G. Holographic recording in the system with annihilating centers. Relaxation & suppression of the transmission fluctuations of transient gratings // in Optical Recording Mechanisms and Media. Ed.: Andrey L. Mikaelian, Proc. SPIE Optical Information Science and Technology (OIST'97). 1998, V. 3347, P. 302-313.
14. Kucherenko M.G. Relaxation of holographic record in the system with annihilating centers // Applications in Photonic Technology 2. Plenum Publishing Corpor. 1997. P. 157-165.
15. Кучеренко М.Г. Подавление флуктуаций пропускания динамических решеток при аннигиляции возбужденных фотохромных центров // Опт. и спектр. 1998. - Т. 85. - №1. - С. 130-136.
16. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977. - 311 с.
17. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
18. Кучеренко М.Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургского госуниверситета. – 2002. – №2. – С. 176-184.
19. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. №3. С. 398-406; Kucherenko M.G. Kinetics of the static nonlinear self-quenching of luminescence in colloidal systems // Coll. J. 1998. V. 60. №3. P. 347-355.
20. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. - №2(12). – С. 51-57.
21. Кучеренко М.Г. Броуновские блуждания и кинетика аннигиляции односортовых электронных возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 1999. N1. С. 27-32.
22. Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А. Люминесценция органических молекул, связанных с полимерными цепями в жидких растворах: кинетика переноса энергии к тушителям и квантовый выход свечения, управляемые конформационными переходами // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2004. - №4. - С. 121-131.
23. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Чмерева Т.М. Асимптотическая стадия кинетики экситонных процессов в полимерных цепях с регулярной и нарушенной структурой // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2004. - №9. – С. 127-139.
24. Зырянов В.Я. Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов // Автореф. дисс ... доктора физ. – мат. наук. Красноярск: ИФ СО РАН, 2002. - 39 с.
25. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. – С-Пб.: Политехника, 2001. – 325 с.
26. Пирятинский Ю.П., Назаренко В.Г., Яцун О.В. Управляемый электрохромный эффект в жидкокристаллической ячейке с J-агрегатами // Письма в ЖТФ. 1999. – Т. 25. - №19. – С. 6-10.

Авторы благодарны Министерству образования и науки России за финансовую поддержку исследований (проект Е02-3.2-339), которые проводились (М.К. и А.П.) также благодаря гранту РФФИ (проект 04-03-97513).