

КИНЕТИКА АНИЗОТРОПИИ СВЕЧЕНИЯ ПАРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКАПЛЯХ

Исследована кинетика изменения степени поляризации сенсibilизированной люминесценции молекулярных центров, внедренных в сферические нанопоры, заполненные нематическим жидким кристаллом с гомеотропной текстурой. Рассмотрен случай селективной импульсной активации линейно поляризованным светом радиально выстроенной двухкомпонентной системы люминофоров с последующей дистанционной безызлучательной передачей энергии электронного возбуждения к акцепторным молекулам. Построена теоретическая модель процесса в условиях отсутствия миграции возбуждений по донорным центрам и при ее наличии. Получены временные зависимости анизотропии сенсibilизированной люминесценции от радиуса нанопор, скорости ферстеровского переноса и других параметров.

При введении в нанопористые материалы жидкокристаллических (ЖК) наполнителей образуется ЖК дисперсная фаза в виде системы капель [1-2]. Для перевода анизотропных оптических свойств таких систем в требуемый спектральный диапазон дисперсии они допируются молекулами люминофоров [3]. Характеристики сигналов люминесцентных зондов связаны с особенностями структурной организации молекул ЖК в нанопорах. Представления о некоторых важных деталях межмолекулярного взаимодействия как в самой ЖК-фазе, так и на межфазной границе со средой, образующей каркас структуры, могут дать поляризационные параметры свечения зондов [3]. Надмолекулярная организация структуры наноклапелей ощутимо сказывается на формировании кинетики люминесценции композитных – бинарных (двухцентровых) излучателей.

Пусть исследуемая система представляет собой оптически прозрачную структуру сферических нанопор, заполненных жидким кристаллом, содержащим бимолекулярные зонды – молекулы донора и акцептора энергии электронного возбуждения. Исходя из симметрии системы, будем предполагать поле поверхности поры центральным. Тогда мезогенные молекулы ЖК ориентируются вдоль вектора нормали к поверхности поры (по радиусу поры) [1, 4] и в силу стерических ограничений жестко фиксируют ориентацию молекул донора и акцептора. Будем полагать, что в результате такого эффекта «гость-хозяин» векторы дипольных моментов перехода молекул зонда направлены по нормали к поверхности сферы. Предполагается также равно-

мерное распределение молекул донора и акцептора по поверхности поры. Возбужденное состояние молекул донора без влияния акцептора подвержено распаду с характерным временем τ_D , а дезактивация возбужденного акцептора происходит практически мгновенно в масштабе рассматриваемых времен.

Для проведения люминесцентных измерений система подвергается дельта-импульсному возбуждению линейно поляризован-

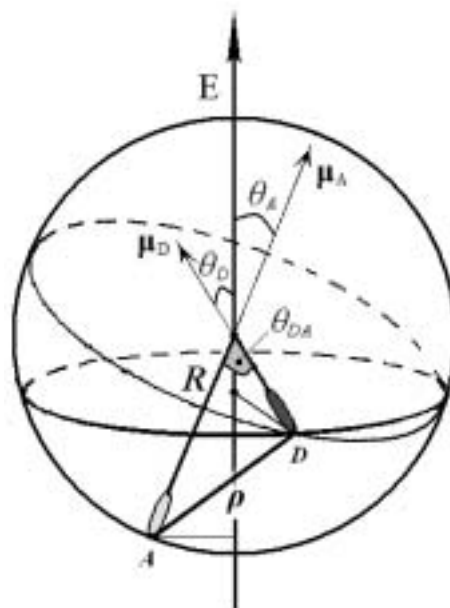


Рисунок 1. К расчету ориентационного распределения возбужденных молекул донора в сферической нанопоре: \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля световой волны возбуждения; R – радиус поры; D – молекула донора энергии; A – молекула акцептора энергии; ρ – расстояние между молекулами донора и акцептора; μ_D – вектор дипольного момента молекулы донора; μ_A – вектор дипольного момента молекулы акцептора; углы между векторами:
 $\theta_D = \angle(\mathbf{E}, \mu_D)$; $\theta_A = \angle(\mathbf{E}, \mu_A)$; $\theta_{DA} = \angle(\mu_D, \mu_A)$.

ным светом, который производит селективную активацию молекул донора в соответствии с их ориентацией по отношению к направлению вектора напряженности электрического поля световой волны. После фотоинициирования системы в нанопорах осуществляется дистанционный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора по индуктивно-резонансному (диполь-дипольному) или обменному механизму [5-6]. Вначале мы рассмотрим более простой для анализа случай, исключая миграцию энергии по односортовым молекулам донора, что справедливо в случае низких концентраций этого компонента. Затем учтем возможность переноса по донорным центрам, при условии, что такой процесс на некоторой фазе своего развития складывается в обычную диффузию с характерным коэффициентом D_M . Миграция возбуждений по акцепторам считается невозможной в силу принятого допущения о быстрой дезактивации его активированного состояния.

Рассмотрим дистанционный перенос энергии к произвольно выбранному акцептору от всех молекул донора, находящихся по отношению к нему в аксиально симметричной конфигурации, т. е. расположенных в узком сферическом кольце с осью μ_A (рис. 1) на фиксированном расстоянии ρ от А. Очевидно, что все возбужденные D -центры кинетически эквивалентны по отношению к выбранному стоку. В то же время, распределение возбуждений вдоль кольца неравномерно, поскольку ось последнего повернута относительно вектора E на угол $\theta_A = \theta$.

Вероятность (число актов) дистанционного переноса энергии электронного возбуждения к моменту времени t от всех возбужденных молекул донора в нанопоре на одну выделенную молекулу акцептора, расположенную под углом θ к вектору напряженности E электрического поля световой волны

$$p(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^\pi [1 - \exp(-U(\rho, \vartheta) \cdot t)] \cdot \tilde{n}_D \cos^2 \theta_D \sin \vartheta d\vartheta, \quad (1)$$

где $\tilde{n}_D \cos^2 \theta_D$ – поверхностная плотность возбужденных молекул донора, вектор диполь-

ного момента которых образует угол θ_D с направлением вектора E и угол $\theta_{DA} = \vartheta$ с вектором дипольного момента рассматриваемой молекулы акцептора. Скорость $U(\rho, \vartheta)$ переноса энергии электронного возбуждения является не только дистанционно (ρ), но и ориентационно (ϑ) зависящей функцией. В соответствии с теорией Ферстера-Галанина [5]:

$$U(\rho, \vartheta) = \frac{1}{\tau_D} \frac{3}{2} \chi^2(\vartheta) \left(\frac{R_F}{\rho} \right)^6, \quad (2)$$

где R_F – радиус Ферстера; χ – ориентационный фактор, учитывающий зависимость скорости переноса энергии от углов, определяющих взаимную ориентацию векторов дипольных моментов молекул донора и акцептора

$$\chi(\Omega) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2.$$

Рассматриваемая высокосимметричная ориентационная упорядоченность молекулярной системы приводит к зависимости ориентационного фактора χ лишь от единственного угла $\theta_{DA} = \vartheta$:

$$\chi(\vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos \vartheta - 1). \quad (3)$$

То же обстоятельство (высокая пространственная организация диполей в нанопоре) позволяет свести к угловой и дистанционную зависимость и $\rho = \rho(\vartheta) = 2R \sin(\vartheta/2)$. Таким образом, для скорости переноса окончательно получаем:

$$U(\vartheta) = \frac{3}{64} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{(1 - 3 \cos \vartheta)^2}{(1 - \cos \vartheta)^3} \quad (4)$$

Для поверхностной плотности \tilde{n}_D возбужденных доноров введем две величины: зависящую только от времени среднюю по углам поверхностную концентрацию $\tilde{n}_D(t)$ и угловое распределение $\tilde{n}_D(\theta_D, t) = 3\tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D$, реализующееся в отсутствие миграции возбуждений, причем $\tilde{n}_D(t) = \langle \tilde{n}_D(\theta_D, t) \rangle$. Таким образом, степень поляризации люминесценции доноров не изменяется в процессе статического тушения возбуждений и подчиняется закону Малюса. Условия тушения произвольного донорного центра всеми акцепторами наноячейки идентичны, поэтому плотность $\tilde{n}_D(t)$ удовлетворяет следующему кинетическому уравнению

$$\frac{d}{dt} \tilde{n}_D(t) = -\frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(t) - k(t) \tilde{n}_D(t), \quad (5)$$

где $k(t) = \tilde{n}_A^0 \frac{dS}{dt} = \tilde{n}_A^0 R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta$; (6)

$S(t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^{\pi} [1 - \exp(-U(\vartheta)t)] \sin \vartheta d\vartheta$.

Таким образом, $k(t)$ – квазимономолекулярная скорость тушения доноров в ЖК-капле, а $S(t)$ – монотонно возрастающая со временем площадь поверхности тушения, асимптотически стремящаяся к предельному значению $S(\infty) = 4\pi R^2$ площади поверхности сферической нанокაпли.

При записи выражения для мгновенной интенсивности люминесценции акцептора используется не вероятность (1), а скорость $K(\theta, t)$ передачи энергии на акцептор

$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \cdot \tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D \sin \vartheta d\vartheta$. (7)

Кинетическое уравнение для возбужденных акцепторов может быть записано в виде

$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_A(\theta, t) = -\frac{1}{\tau_A} \tilde{n}_A(\theta, t) + K(\theta, t) \tilde{n}_A^0$, (8)

причем форма (8) универсальна, так как остается неизменной и в случае миграции энергии по донорам. Время жизни τ_A возбужденных акцепторов при записи (8) принимается конечным, хотя, как у же отмечалось в данной работе, оно достаточно мало. Последнее слагаемое в (8) дает скорость заселения возбужденных состояний акцептора, а с принятыми допущениями – кинетику его высвечивания.

Для характерных компонент интенсивности $I_{||}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ поляризованного сенсibilизированного свечения в направлениях, параллельном и перпендикулярном вектору напряженности электрического поля возбуждающего света можем записать

$I_{||(\perp)} = \tilde{n}_A^0 R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \left\{ \begin{matrix} \cos^2 \theta \\ \sin^2 \theta \sin^2 \varphi_A \end{matrix} \right\} \sin \theta d\theta$. (9)

Для выполнения интегрирования по ϑ в (7) учтем, что угол θ_D ориентации диполей донора может быть выражен через углы θ , ϑ и φ_D посредством соотношения

$\cos \theta_D = \sin \vartheta \sin \theta \cos \varphi_D + \cos \vartheta \cos \theta$. (10)

Заметим, что в нашей предыдущей работе [7] рассматривался случай, когда экспери-

ментальная регистрация свечения осуществлялась путем подсчета всех фотонов, излученных к моменту времени t .

Анизотропия сенсibilизированной люминесценции молекул акцептора определяется стандартным соотношением:

$r(t) = \frac{I_{||}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{||}(t) + 2I_{\perp}(t)}$. (11)

С учетом вышеизложенного

$r(t) = \frac{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \sin \theta d\theta}$ (12)

где $P_2(\cos \theta)$ – полином Лежандра второго порядка. Выполняя интегрирование в (12) приходим к следующему результату, схожему с полученным в [7]

$r(t) = \frac{2 \int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{5 \int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta}$. (13)

При выполнении расчетов нижний предел интегрирования заменяется на величину R_0/R , где R_0 – наименьшее расстояние в донор-акцепторной паре. Это позволяет избежать расходимости интегралов на нижнем пределе. В то же время у расчетных кинетических кривых распада анизотропии появляется характерная зависимость от параметра R_0 .

На рис. 2 представлены графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в сферических нанопорах с различными значениями радиусов нанопоры R . С ростом радиуса R наблюдается уменьшение скорости распада анизотропии на начальном участке кинетической кривой с изменением знака поляризации свечения в некоторый характерный для поры данного размера момент времени. Очевидно, это связано с более эффективной передачей энергии возбуждения на акцепторы удаленной полусферы поверхности полости в порах малого радиуса.

С увеличением ферстеровского радиуса R_F от 4 до 6 нм наблюдается увеличение скорости изменения анизотропии $r(t)$ с изменением знака величины $r(t)$ и достижением экстремального отрицательного значения -0,16 при больших временах. На рис. 3 показано

поведение анизотропии $r(t)$ на начальном этапе и в асимптотике для типичного диапазона изменения R_f от 4 до 6 нм. Обращают на себя внимание резкие различия в кинетике на второй фазе процесса – при выходе кривых на предельную величину -0,16. Для малых значений ферстеровского радиуса $R_f = 4$ нм время выхода достигает 3 мкс. Этот факт имеет простое объяснение: вклад в сигнал свечения с отрицательной анизотропией дают возбужденные акцепторы, размещенные на «экваторе» сферы. При малых константах скорости переноса Ферстера заселение их активированных состояний осуществляется на более позднем этапе.

На рис. 4 отражены зависимости начальной анизотропии $r(0)$ сенсibilизированной флуоресценции от радиусов R_0 и R . Наблюдается выход величины $r(0)$ на асимптотическое значение 0,4 при больших значениях радиуса поры R . Экстраполяция графиков к предельному случаю $R_0 \rightarrow 0$ приводит к значению $r(0)=0,4$ в порах произвольного радиуса R . С увеличением R_0 скорость переноса энергии на акцепторы уменьшается, поэтому анизотропия системы доноров переходит к акцепторным центрам без существенного уменьшения величины лишь в порах достаточного большого радиуса. При фиксированном R_0 в крупных порах за счет уменьшения кривизны наблюдается относительный рост скорости переноса – в силу большего запараллеливания диполей донора и акцептора. Расчеты $r(0)$ выполнены на основе выражений, приведенных в Приложении.

Диффузионная миграция возбуждений по донорным центрам

В случае миграции возбуждения по донорным центрам вышеизложенный формализм требует модификации. Вообще говоря, проблема прыжкового переноса энергии между молекулами, размещенными в пространстве случайным образом весьма сложна, и ее решению посвящено достаточно много работ [8-9]. Важным итоговим выводом этих исследований является утверждение о форми-

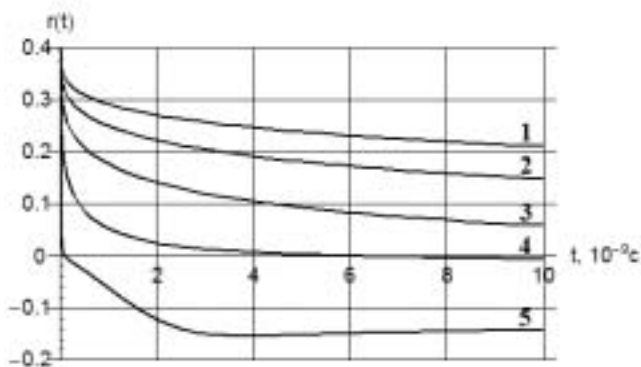


Рисунок 2. Графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в сферической нанопоре при различных значениях радиуса нанопоры R : 1 – 10, 2 – 8, 3 – 6, 4 – 4, 5 – 2 нм; $t_D = 10^{-8}$ с; $R_f = 5$ нм; $R_0 = 0,2$ нм.

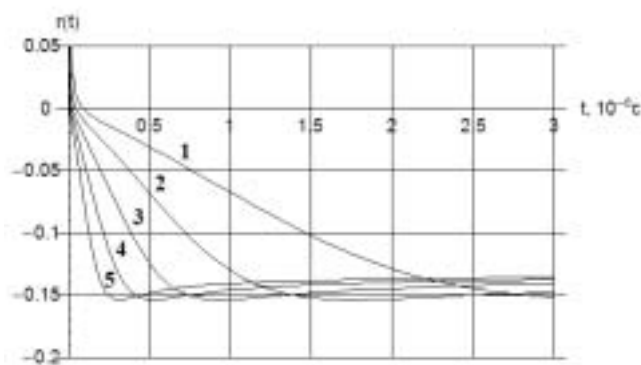


Рисунок 3. Графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения при различных значениях радиуса Ферстера R_f : 1 – 4; 2 – 4,5; 3 – 5; 4 – 5,5; 5 – 6 нм; $t_D = 10^{-8}$ с; $R_0 = 0,2$; $R = 20$ нм.

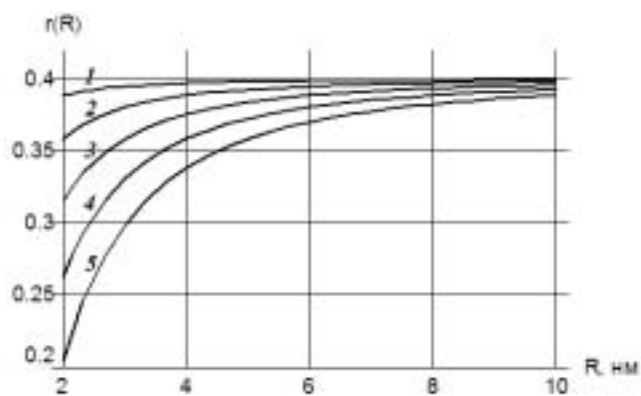


Рисунок 4. Графики зависимости анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в начальный момент времени $t = 0$ от радиуса сферической поры R при различных значениях минимального радиуса пары R_0 : 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 0,8; 5 – 1 нм.

ровании асимптотического диффузионного режима блужданий возбуждения по системе неупорядоченных эквивалентных центров независимо от конкретного дистанционного закона парного переноса. Учитывая это обстоятельство, мы разовьем в данном разделе диффузионную модель кинетики деполяризации донорной и сенсibilизированной люминесценции в сферических нанобъемах с ЖК-наполнителем или в сферических мицеллах ПАВ.

Парная функция распределения $F(\theta_D, \vartheta, t)$, учитывающая неоднородное распределение в поре возбужденных донорных центров, дистанционный D-A перенос энергии и миграцию по донорным центрам с коэффициентом диффузии D_R удовлетворяет следующему интегро-дифференциальному уравнению [10]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_2(\theta_D, \vartheta, t) = & (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - R^2 \iint U(\vartheta') F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) \sin \theta' d\theta' d\varphi' \end{aligned} \quad (14)$$

Функция $F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t)$ в (14) – трехчастичная функция распределения вида D-A-A'. Штрихованные углы под интегралом в (14) относятся к третьей – акцепторной частице. Важной особенностью задачи является введение в ур. (14) двух диффузионных потоков – в скобках правой части. Это является прямым следствием начального – малюсовского – неоднородного распределения возбуждений, и относительных пространственных корреляций D-A, возникающих в процессе дистанционного переноса.

Использование суперпозиционного приближения Кирквуда для функции $F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t)$ в виде

$$F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) = \frac{F_2(\theta_D, \vartheta, t) F_2(\theta_D, \vartheta', t) F_2(\theta, \theta', t)}{(\tilde{n}_A^0)^2 \tilde{n}_D(\theta_D, t)}, \quad (15)$$

позволяет представить уравнение (14) в замкнутом виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_2(\theta_D, \vartheta, t) = & (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - R^2 \tilde{n}_A^0 F_2(\theta_D, \vartheta, t) \iint U(\vartheta') f_2(\vartheta', t) \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi' \end{aligned} \quad (16)$$

Парный коррелятор $f_2(\vartheta, t)$ в (16) вводится соотношением

$$F_2(\theta_D, \vartheta, t) = \tilde{n}_D(\theta_D, t) \tilde{n}_A^0 f_2(\vartheta, t),$$

причем $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$, \tilde{n}_A^0 – распределенная поверхностная плотность возбужденных донорных центров и невозбужденных акцепторов соответственно.

Для функции $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ можем записать следующее кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_D(\theta_D, t) = & D_R \nabla_{\theta_D}^2 \tilde{n}_D(\theta_D, t) - \\ & - \frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(\theta_D, t) - k(t) \tilde{n}_A^0 \tilde{n}_D(\theta_D, t), \end{aligned} \quad (17)$$

где $k(t) = R^2 \iint U(\vartheta) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ времязависащая удельная бимолекулярная скорость переноса. Вводя новую функцию $n(\theta_D, t)$ соотношением

$$\tilde{n}_D(\theta_D, t) = n(\theta_D, t) \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - \tilde{n}_A^0 \int_0^t k(\tau) d\tau\right],$$

приходим к обычному уравнению диффузии в угловом пространстве

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta_D, t) = D_R \nabla_{\theta_D}^2 n(\theta_D, t).$$

Начальное условие для плотности $n(\theta_D, t)$ определяется законом Малюса $n(\theta_D, 0) = 3n_0 \cos^2 \theta_D$. Тогда кинетика ориентационного распределения донорных возбуждений определяется выражением

$$\begin{aligned} \tilde{n}_D(\theta_D, t) = & n_0 [1 + (3 \cdot \cos^2 \theta_D - 1) \cdot \exp(-6D_R t)] \cdot \\ & \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \tilde{n}_A^0 \int_0^t k(\tau) d\tau\right), \end{aligned} \quad (18)$$

а деполяризация свечения доноров будет протекать по закону Яблонского

$$r_D(t) = \frac{2}{5} \exp(-6D_R t). \quad (18')$$

Для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ на основе (16) и (17) получаем автономное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2(\vartheta, t) = D_R \nabla_{\vartheta}^2 f_2(\vartheta, t) - U(\vartheta) f_2(\vartheta, t). \quad (19)$$

Уравнение (8) для концентрации возбужденных акцепторов не изменяет своей формы и в рассматриваемом случае мигрирующих возбуждений, однако функция $K(\theta, t)$ скорости передачи энергии на акцептор определяется выражением, заменяющим (7)

$$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^{\pi} U(\vartheta) \cdot \tilde{n}_D(\theta_D, t) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (20)$$

Таким образом, решение задачи о кинетике анизотропии свечения доноров и акцепторов в жидкокристаллических нанокляпях с учетом миграции возбуждений сводится к нахождению парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ на основе уравнения (18), и определению поверхностных плотностей $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ и $\tilde{n}_A(\theta, t)$ на основе уравнений (17) и (8). Для расчета анизотропии $r_A(t)$ свечения акцептора по-прежнему справедливы формулы (9)-(12). На их основе получаем

$$r_A(t) = \frac{2 R_0/R}{5} \frac{\int_0^\pi U(\vartheta) \cdot f_2(\vartheta, t) \cdot P_2(\cos \vartheta) \cdot \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi U(\vartheta) \cdot f_2(\vartheta, t) \cdot \sin \vartheta d\vartheta} \cdot \exp(-6D_R t) \quad (21)$$

Временная асимптотика коррелятора

Решение уравнения (19) для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ в общем случае может быть получено лишь численными методами. Мы ограничимся построением приближенного варианта решения на базе стационарного предела $f(\vartheta, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \psi_0(\vartheta)$ и асимптотического экспоненциального временного режима его установления

$$f_2(\vartheta, t) \approx \psi_0(\vartheta) + [1 - \psi_0(\vartheta)] \exp(-\lambda_1^2 D_R t), \quad (22)$$

где λ_1^2 – наименьшее по модулю ненулевое собственное значение спектра λ_n^2 кинетического оператора уравнения (19).

Разделяя переменные в (19) приходим к уравнению спектральной задачи

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \text{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \psi_n(\vartheta) - \left(\lambda_n^2 - \frac{U(\vartheta)}{D_R} \right) \psi_n(\vartheta) = 0. \quad (23)$$

В стационарном случае ($\lambda_0^2 = 0$) и при малых угловых размерах ДА-пары $\vartheta \ll 1$ уравнение (23) сводится к уравнению Бесселя для цилиндрических функций $K_m(x)$ мнимого аргумента. Тогда для функции $\psi_0(\vartheta)$ стационарного донор-акцепторного распределения получаем следующее выражение

$$\psi_0(\vartheta) = \frac{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D_R}} \sin^{-2}(\vartheta/2) \right]}{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D_R}} \right]}, \quad U_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{2R} \right)^6. \quad (24)$$

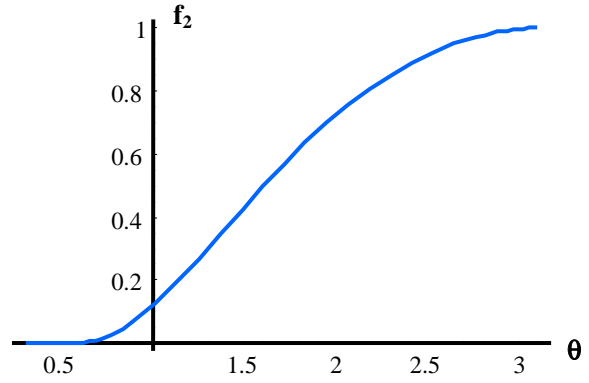


Рисунок 5. Стационарное донор-акцепторное распределение $f_2(\vartheta, t \rightarrow \infty)$ в нанопоре как функция угла ϑ .

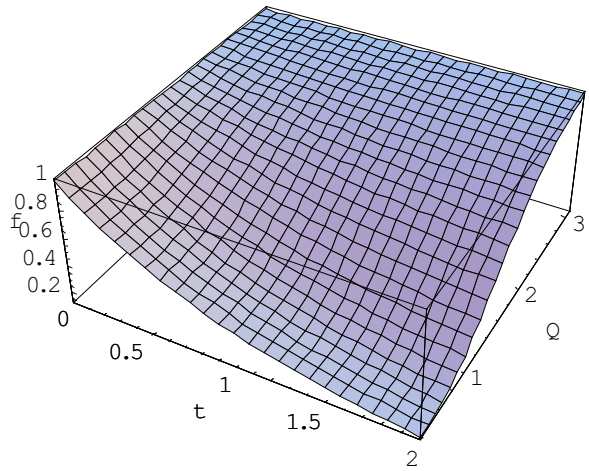


Рисунок 6. Кинетика относительного пространственно-углового распределения донор-акцепторных пар в ходе процесса дистанционной передачи энергии в нанопоре. Время t – в единицах $\lambda_1^2 D_R^{-1}$.

Для оценки наименьшего ненулевого собственного значения λ_1^2 в духе вариационного принципа используем для $\psi_1(\vartheta)$ пробную функцию в виде сферической гармоники $Y_{10}(\vartheta) = \sqrt{3/(4\pi)} \cos \vartheta$. В результате для λ_1^2 получаем

$$\lambda_1^2 = 2 + \frac{9}{D_R \tau_D} \left(\frac{R_F}{2r_0} \right)^6 \left(\frac{r_0}{R} \right)^2. \quad (25)$$

Графики функции (22), построенной на базе (24)-(25) представлены на рис. 5-6.

Коррелятор при адиабатически медленной диффузии

При $D_R \rightarrow 0$ выражение для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ можно записать в первом порядке адиабатического приближения

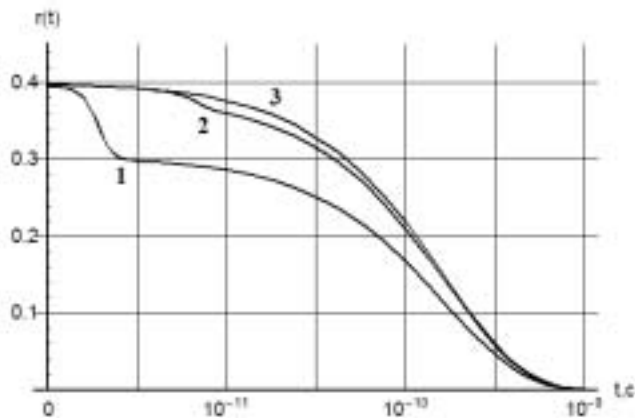


Рисунок 7. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения сферических нанопор различного радиуса R: 1– 5; 2– 10; 3– 20 нм. $R_F=5$ нм, $R_0=0,2$ нм, $t=10^{-8}$ с, $D_R=10^9$ с $^{-1}$. Верхняя кривая совпадает с кинетикой анизотропии свечения молекул-доноров.

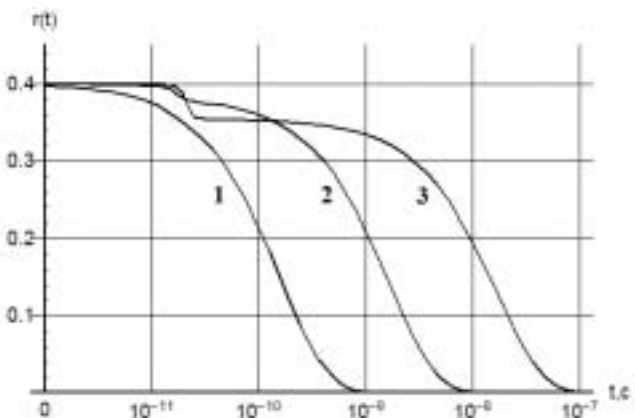


Рисунок 8. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях коэффициента диффузии возбуждений D_R : 1– 10^9 ; 2– 10^8 ; 3– 10^7 с $^{-1}$. Значения других параметров: $R_F=5$ нм, $R=15$ нм, $R_0=0,2$ нм, $t=10^{-8}$ с.

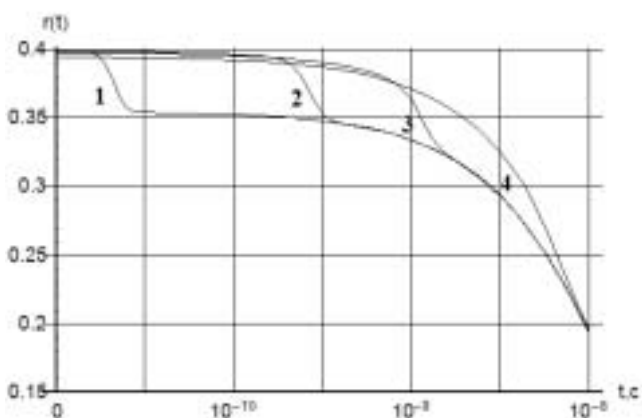


Рисунок 9. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов: 1–0,2; 2– 0,4; 3– 0,8; 4– 1 нм. Значения других параметров: $R_F=5$ нм, $R=15$ нм, $t=10^{-8}$ с, $D_R=10^9$ с $^{-1}$.

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2^{(1)}(\vartheta, t) = D_R \nabla_{\vartheta}^2 f_2^{(0)}(\vartheta, t) - U(\vartheta) f_2^{(1)}(\vartheta, t). \quad (26)$$

Функция нулевого приближения $f_2^{(0)}(\vartheta, t)$ определяется из (20) при $D_R = 0$

$$f_2^{(0)}(\vartheta, t) = \exp(-U(\vartheta)t).$$

Тогда для функции $f_2^{(1)}(\vartheta, t)$ первого приближения получаем уравнение

$$+ D_R \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \exp[-U(\vartheta)t] \quad (27)$$

Расчет коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ дает возможность произвести все необходимые вычисления для плотностей $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ и $\tilde{n}_A(\theta_A, t)$, а также кинетик анизотропии донорной и сенсibilизированной люминесценции по формулам, полученным в предыдущем разделе.

Эволюция поляризационных характеристик при миграционно ускоренном переносе

Расчет кинетики анизотропии свечения компонентов для случая миграционно-ускоренного переноса энергии к акцептору производился на основе выражений (18') и (21), с корреляционной функцией $f_2(\vartheta, t)$ в виде (22). На рис. 7 представлены кинетические кривые анизотропии свечения донорных (верхняя кривая) и акцепторных центров в сферических нанопорах различного радиуса для коэффициента диффузии возбуждений по донорным центрам $D_R=10^9$ с $^{-1}$. На малых временах происходит перенос энергии в основном на близлежащие к донорам акцепторы, поэтому угловое распределение активированных акцепторов повторяет малосовское распределение статичных донорных центров – миграция возбуждений еще не эффективна. Анизотропия люминесценции акцепторов незначительно уменьшается от уровня 0,4. Затем наступает очередь дистанционного переноса энергии на более удаленные от акцепторов центры, число которых велико, и это приводит к резкому уменьшению анизотропии сенсibilизированного свечения. На третьем этапе механизм переноса миграционный, поэтому кинетика деполяризации обоих компонентов приобретает схожие черты, а кривые анизотропии сближаются. При увеличении радиуса поры кривая деполяризации сенсibilизированного свече-

ния повторяет кривую деполяризации свечения молекул-доноров с начала процесса.

Увеличение коэффициента диффузии возбуждений приводит к сдвигу кинетических кривых к началу процесса (рис. 8), причем глубина излома кривых анизотропии уменьшается, сходя на нет при достаточно эффективной миграции. В этом режиме статическая стадия переноса вообще не проявляется, а деполяризация свечения и донора и акцептора протекает по диффузионному закону Яблонского (18').

Наконец, на рис. 9 представлена картина трансформации кинетических кривых анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов. Расчеты величины $r(t)$ рис. 9. произведены при значениях радиуса поры $R=15$ нм и коэффициенте диффузии возбуждений $D_R=10^9$ с⁻¹. При таких параметрах статическая стадия дистанционного переноса проявляется вполне отчетливо, и в зависимости от расстояния максимального сближения молекул донор-акцепторной пары наблюдается перемещение по графику области излома кинетической кривой.

Таким образом, в двухкомпонентной системе радиально-выстроенных люминофоров, которая может быть реализована в дисперс-

ной фазе жидкокристаллических нанок капель, может наблюдаться нетривиальный кинетический режим изменения анизотропии сенсibilизированной люминесценции, различный для случаев статического и миграционно-ускоренного переноса энергии электронного возбуждения. Это обстоятельство может быть использовано как для идентификации текстуры ЖК-фазы, так и для люминесцентно-оптического зондирования морфологии прозрачных нанопористых материалов. Кроме того, исследованная дисперсная система представляется перспективной для использования в технике жидкокристаллических индикаторов, поскольку проявляет изменения оптических характеристик, не связанные с изменением пространственных ориентаций самих ЖК-молекул и молекул-люминофоров.

Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №06-08-00168–а2006_фоин), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования №1.3.06). PACS: 71.35.Gg, 73.20.Mf. Исследования проводились в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 годы» (проект №2007-3-1.3-22-01-382).

Приложение

Начальную анизотропию сенсibilизированной флуоресценции получаем из выражения (13), заменяя нижний предел интегрирования величиной R_0/R

$$r(0) = \frac{2 \int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{5 \int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}.$$

Вычисление интегралов последнего выражения дает следующий результат

$$r(0) = - \frac{133 + 252 \cos \frac{R_0}{R} + 27 \cos \frac{2R_0}{R} + \left(44 - 48 \cos \frac{R_0}{R} \right) \csc^4 \frac{R_0}{2R} + 816 \ln \left(\sin \frac{R_0}{2R} \right)}{10 \left(11 + \left(6 \cos \frac{R_0}{R} - 5 \right) \csc^4 \frac{R_0}{2R} - 36 \ln \left(\sin \frac{R_0}{2R} \right) \right)}$$

Графики рис. 4 построены на основе этой формулы.

Список использованной литературы:

1. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Политехника. 2001. – 325 с.
2. 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.
3. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука. 1999. – 552 с.
4. Исаев М.В., Конишина Е.А., Онохов А.П. Влияние структуры поверхности конденсированных слоев на ориентацию ЖК. // Журнал техн. физики. 1995. -Т. 65. – Вып. 10. – С. 175-179.
5. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. 384 с.
6. Кучеренко М. Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургского гос. университета. – 2002. – №2. – С. 176-184.
7. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Анизотропия люминесценции парных молекулярных зондов в заполненных жидкими кристаллами пористых наноструктурах // Материалы Всеросс. научно-практ. конфер. «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона». Секция 16 «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». 2007. – С. 44-50.
8. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах. // Успехи физ. наук. 1984. – Т. 143. -Вып. 4. – С. 553-600.
9. Джепаров Ф. С. Случайные блуждания в неупорядоченных системах с диполь-дипольным взаимодействием. Коэффициент диффузии // Письма в ЖЭТФ. 2006. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 894-898.
10. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.

Статья рекомендована к публикации 14.05.07