

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АКТИВАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Исследована кинетика фосфоресценции и замедленной флуоресценции ксантовых красителей (эозин, эритрозин) в полимерных пленках при облучении систем двумя импульсами различной продолжительности (50 мкс и 15 нс) с произвольным интервалом между моментами начала их генерации лазерами (IAG: Nd³⁺) с диодной и ламповой накачкой. Зарегистрированы времяразрешенные сигналы свечения образцов в различных условиях двухэтапной активации. Предложена теоретическая модель формирования люминесцентного отклика системы на заданный временной режим ее фотовозбуждения, учитывающая возникновение межчастичных корреляций в пространственном распределении взаимодействующих молекул. В расчет принималась миграционно-ускоренная парная аннигиляция триплетных электронных возбуждений – как ключевой элемент кинетической схемы. Произведены численные оценки характерных параметров реакции, протекающей по обменно-резонансному механизму.

Последовательная двухквантовая активация органических молекул в конденсированных матрицах радикально отличается от ситуации, когда возбуждение системы производится монохроматическим излучением не слишком высокой интенсивности, а потому и вероятность одновременного поглощения двух фотонов одинаковой частоты пренебрежимо мала. Поэтапный двойной абсорбционный резонанс приводит к заселению высоковозбужденных электронных состояний молекул, включает в схему энергетического размена изоэнергетичные (резонансные) состояния матрицы, способствует дополнительному тепловыделению в зоне локализации фотоактивных молекул, которое, в свою очередь, вызывает отдельные термоактивированные акты или целые серии таких актов [1-3]. В этой связи изучение лазероиндуцированных процессов в молекулярных системах при последовательном воздействии двумя импульсами с определенным соотношением частот и длительностей дает ценную информацию об отклике системы на возмущение сложной структуры [3-6].

Суть проведенных в данной работе экспериментов заключалась в следующем: использовались два синхронизированных импульсных IAG:Nd³⁺-лазера с различающимися временными характеристиками выходных сигналов и регулируемой задержкой. IAG:Nd-лазер с диодной накачкой возбуждал молекулы красителя, внедренные в прозрачные полимерные матрицы, переводя молекулы в их триплетные состояния. При достаточно большой продол-

жительности прямоугольного импульса (порядка десятков или сотен микросекунд) населенность триплетных состояний выходила на стационарный уровень. Затем через определенный интервал времени производилась дополнительная – повторная δ -импульсная активация системы мощным IAG:Nd-лазером с ламповой накачкой. Повторная активация системы второй гармоникой лазерного излучения в момент времени t' приводила к практически «мгновенному» (на масштабе времени жизни τ_T триплетного состояния) появлению дополнительных возбужденных молекул в облученном объеме, аддитивно к населенности, ранее сформировавшейся в результате действия лазера с диодной накачкой, а также к образованию высоковозбужденных состояний. Как уже было отмечено, последние делают схему энергетического размена весьма разветвленной и требуют дополнительных свидетельств включения новых каналов энергопередачи. В данной работе мы ограничимся приведением результатов экспериментов по двухимпульсному лазерному инициированию молекулярных систем и на примере простой математической модели покажем, что кинетика трансформации энергии электронного возбуждения приобретает новые особенности, возникновение которых возможно даже без наличия новых процессов энергообмена.

При использовании на этапе повторной активации первой гармоники излучения неодимового лазера может происходить как переход системы в высоковозбужденное электронное состояние, так и «прямой» термичес-

кий разогрев системы. В ряде случаев повторная активация системы производилась импульсом лазера на красителях [5-6]. В этом случае было показано, что для некоторых полимерных образцов происходит «заброс» молекул красителя из состояния T_1 в триплетное состояние с более высоким значением энергии, т.е. происходит переход T_1-T_n . Для таких матриц оказался возможным перенос возбуждения от молекулы красителя на макромолекулу и рождение триплетного экситона, который, диффундируя по цепи полимера, обеспечивал необратимый «уход» энергии электронного возбуждения от молекул красителя. Экспериментально это проявлялось в виде резкого уменьшения (временного «провала») интенсивности сигнала фосфоресценции [2-4].

В матрицах с неэффективным каналом экситонной генерации необходим учет другого эффекта. Дополнительное фотовоздействие на уже активированную систему приводит к «мгновенному» изменению парной функции $f(r, t)$ распределения триплетных возбуждений, на основе которой строится функция $K_{TT}(t)$ удельной скорости парной аннигиляции [3-4]. Кинетический режим бимолекулярного процесса триплет-триплетного слияния возбуждений приобретает в этом случае некоторые особенности. Они могут быть обнаружены при регистрации медленно затухающих люминесцентных сигналов активированных молекул (фосфоресценция,

замедленная флуоресценция) или по сигналам триплет-триплетного поглощения. Наиболее чувствительные изменения ожидаются в сигналах аннигиляционной замедленной флуоресценции люминофора, поскольку этот тип свечения формируется непосредственно в актах Т-Т-слияния. Но и при регистрации люминесценции одноцентровой природы кинетика сигнала отражает вклад бимолекулярного канала в общий закон распада возбужденного состояния [7-8]. В этой связи мы приведем здесь данные по регистрации фосфоресценции красителей (одноцентровый вид свечения), подвергшихся модулированному во времени фотовозбуждению.

Эксперименты по двухступенчатому лазерному возбуждению красителей в полимерных матрицах

Для проведения экспериментов по импульсному лазерному инициированию молекулярных систем была использована установка лазерного спектрохронометра. Ее схема приведена на рис. 1. Возбуждение триплетных состояний молекул красителя осуществлялось твердотельным лазером с диодной накачкой марки АТС 53-250, работающим в импульсном режиме с продолжительностью импульса от 50 до 400 мкс на длине волны 532 нм. Повторная активация системы производилась импульсом твердотельного лазера LQ-125 на иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами неодима (IAG: Nd³⁺). Интервал времени между моментами начала генерации лазеров мог варьироваться произвольным образом от 0 до 1 мс. Регистрация сигналов свечения и фотометрируемых сигналов производилась с помощью ФЭУ-84, электрические импульсы от которого передавались на цифровой осциллограф GDS-840, сопряженный с персональным компьютером. Постоянная времени измерительного комплекса не превышала 1 мкс. Синхронизация основных блоков установки осуществлялась с помощью генераторов импульсов Г5-15 и Г5-56. В зависимости от интервала времени между моментами начала генерации лазеров возможны три кинетических режима генерации-деактивации триплетных состояний молекул красителя:

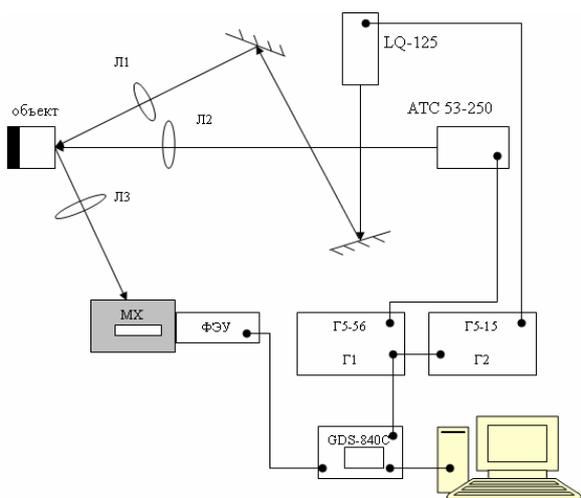


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки по двухступенчатому возбуждению молекул красителя

1. Повторная активация системы производится в момент времени t' до выхода кинетики населенности триплетных состояний на стационарный режим.

2. Активация системы дополнительным лазерным импульсом производится в момент времени t' после выхода кинетики населенности на стационарный режим, но до начала стадии релаксации.

3. Повторная импульсная активация системы производится в момент времени t_2 на стадии релаксации населенности (после окончания действия первичного импульса лазера с диодной накачкой).

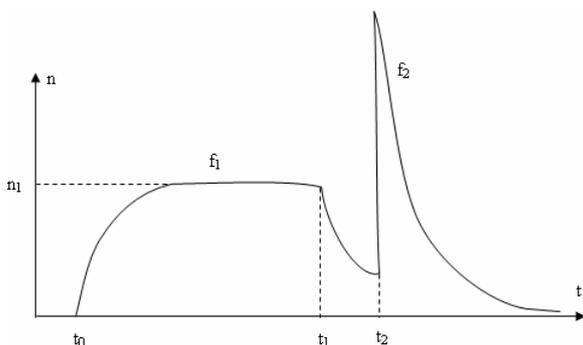


Рисунок 2. Схема двухимпульсной активации системы в случае, когда второй импульс попадает на стадию релаксации населенности триплетных состояний, индуцированных первым импульсом.

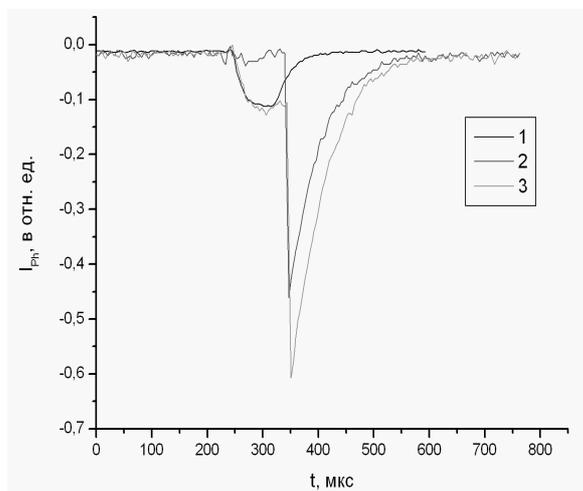


Рисунок 3. Осциллограммы фосфоресценции эозина в пленке карбоксиметилцеллюлозы. Концентрация эозина $n = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривая 1 – сигнал фосфоресценции красителя, индуцированной второй гармоникой твердотельного лазера с диодной накачкой с длительностью импульса 100 мкс. Кривая 2 – тот же сигнал после воздействия на систему импульсом неодимового лазера с ламповой накачкой длительностью 15 нс. Кривая 3 – сигнал фосфоресценции красителя, при облучении системы двумя лазерами. Интервал времени между моментами начала генерации лазеров – 150 мкс.

На рис. 2 показана временная диаграмма третьего режима из перечня.

Кинетика фосфоресценции и замедленной флуоресценции при развитии процессов взаимной дезактивации возбужденных состояний

На рис. 3-6 представлены осциллограммы кинетики фосфоресценции молекул эозина (эритрозина) в пленке карбоксиметилцеллюлозы (лизозима) при облучении системы двумя лазерными импульсами различной продолжительности и степени перекрытия. Люминесцентный отклик системы на такое – сложномодулированное возбуждение представлял собой сигнал, качественно совпадающий по форме с кривой рис. 2.

Кинетика населенности $n_Q^{(1)}(t)$ триплетных (Т) состояний молекул красителя на первом этапе, при продолжительном действии лазерного источника Q спустя характерное время выходит на стационарный режим $n_Q^{(1)}(\infty)$. Резкое выключение источника приводит к стадии релаксации населенности $n^{(1)}(t)$.

Кинетика населенности $n_Q^{(1)}(t)$ Т-состояний на стадии инициации системы прямоугольным импульсом продолжительностью $\tau_i = t_1 - t_0$ со скоростью Q определяется из решения следующего нелинейного кинетического уравнения (типа Рикатти) [8]

$$\dot{n}_Q^{(1)}(t) = -\frac{1}{\tau_T} n_Q^{(1)}(t) - K_{TT}(t) [n_Q^{(1)}(t)]^2 + Q. \quad (1)$$

Параметр τ_T в (1) – это собственное время жизни Т-возбуждений без учета их взаимного влияния друг на друга. Несмотря на постоянство функции источника Q , уравнение (1) в общем случае не имеет аналитического решения для произвольной функции $K_{TT}(t)$ скорости бимолекулярной Т-Т-аннигиляции [8].

Однако по прошествии некоторого характерного отрезка времени t_{tr} функция $K_{TT}(t)$ практически достигает своего стационарного значения $K_{TT}(\infty) = K_0$, и тогда аналитическое решение (1) легко может быть получено [8]. Мы приведем здесь это решение, не повторяя преобразований, изложенных в [8]:

$$n^{(1)}(t) = \left(\frac{1}{K_0} \right) \frac{\lambda_1 C_0 \exp(\lambda_1 t) - |\lambda_2| \exp(-|\lambda_2| t)}{C_0 \exp(\lambda_1 t) + \exp(-|\lambda_2| t)}; \quad (2)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2\tau_T} \left(\pm \sqrt{1 + 4\tau_T^2 K_0 Q} - 1 \right); \quad C_0 = \text{const}.$$

Если $n_Q^{(1)}(0) = 0$, то $C_0 = |\lambda_2|/\lambda_1$. Характеристические числа λ_1, λ_2 в (2) таковы, что $\lambda_1 > 0$, а $\lambda_2 < 0$ и $|\lambda_2| > \lambda_1$. Тогда стационарное решение получаем при $t \rightarrow \infty$, то есть величину $n_{st} = n^{(1)}(\infty)$ будет определять растущая экспонента с показателем λ_1 :

$$n^{(1)}(\infty) = \lambda_1 / K_0 = \frac{1}{2\tau_T K_0} (\sqrt{1 + 4\tau_T^2 K_0 Q} - 1), \quad (3)$$

причем время установления стационарного значения $n_Q^{(1)}(\infty)$ определяется соотношением $t \sim 1/|\lambda_2|$, а зависимость его от постоянной C_0 в (3) утрачивается.

При достаточно низкой интенсивности источника Q из (3) следует прямая пропорциональность $n_Q^{(1)}(\infty) \approx Q\tau_T$ и отсутствие влияния на процесс формирования стационарной населенности $n_Q^{(1)}(\infty)$ константы скорости аннигиляции K_0 . Строгое равенство $n_Q^{(1)}(\infty) = Q\tau_T$ справедливо в случае исключительно мономолекулярной дезактивации возбужденных состояний (в пренебрежении Т-Т-аннигиляцией). Очевидно, что к тому же результату (3) можно прийти, решая стационарное (алгебраическое) уравнение (1) с постоянными коэффициентами.

По завершению накачки, т.е. при $t \geq t_1$, функция $n_Q^{(1)}(t > t_1) = n^{(1)}(t)$ релаксирует к значению нулевой населенности и удовлетворяет однородному уравнению Бернулли

$$\dot{n}^{(1)}(t) = -\frac{1}{\tau_T} n^{(1)}(t) - K_{TT}(t) [n^{(1)}(t)]^2 \quad (4)$$

и начальному условию $n_Q^{(1)}(t_1) = n^{(1)}(t_1) = n_0^{(1)}$. Решение (4) известно для произвольного вида функции $K_{TT}(t)$ [7]

$$n^{(1)}(t) = n_0^{(1)} \frac{\exp(-t/\tau_T)}{1 + n_0^{(1)} V(t)}; \quad (5)$$

$$V(t) = \int_0^t K_{TT}(\tau) \exp(-\tau/\tau_T) d\tau,$$

где $V(t)$ – растущий со временем объем «аннигиляционной зоны».

Нетривиальным является вопрос о нахождении удельной скорости $K_{TT}(t)$ парной аннигиляции триплетных возбуждений. Функция $K_{TT}(t)$ определяется интегралом по радиальной переменной от дистанционно-зависящей скорости $U(r)$ элементарного акта взаимной аннигиляции Т-возбуждений и их парной функции распределения $f(r, t)$ [7-10]

$$K_{TT}(t) = \int_{r_0}^{\infty} U(r) f(r, t) d^3r. \quad (6)$$

Для обменно-резонансного механизма, управляющего аннигиляцией триплетных квазичастиц, частота актов слияния возбуждений определяется выражением Декстера [11]

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]. \quad (7)$$

Следуя работе Суны [12], а также работам [9-10, 13], кинетическое уравнение для последней, при условии пространственной однородности системы, можем записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) = 2D\nabla^2 f(r, t) - U(r)f(r, t) + 2\frac{Q}{n_Q^{(1)}(t)} [1 - f(r, t)] - 2n_Q^{(1)}(t)f(r, t) \left[\int U(r')f(r', t)f(r'', t)d^3r' - K_{TT}(t) \right], \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии экситонов, или молекул-носителей, а интегральное слагаемое в правой части (8) возникает из-за эффектов трехчастичных корреляций. Из (8) следует зависимость функции $f(r, t)$, а значит, и скорости $K_{TT}(t)$, от плотности возбуждений n . Как уже отмечалось, по достижении стационарного предела $K_{TT}(\infty) = K_0$ и временная производная в (8) обнуляется. Кроме того, при достаточно низких плотностях $n_{st} = n^{(1)}(\infty)$ становятся малыми интегральные слагаемые. Для аннигиляционных процессов пренебрежение нелинейными членами в (8) соответствует *двухчастичному приближению* [14-15]. Тогда соответствующий стационарный вариант уравнения (8) записывается в виде

$$2D\nabla^2 f_+(r) - U(r)f_+(r) + 2\frac{Q}{n_Q^{(1)}(\infty)} [1 - f_+(r)] = 0, \quad (9)$$

где $f_+(r) = f(r, t \rightarrow \infty | Q)$.

Учитывая, что в уже принятом приближении $n_Q^{(1)}(\infty) \approx Q\tau_T$, приходим к уравнению, аналогичному уравнению Суны, приведенному в [12]:

$$2D\nabla^2 f_+(r) - U(r)f_+(r) + 2\tau_T^{-1} [1 - f_+(r)] = 0. \quad (10)$$

Из решения уравнения (10) находим стационарную корреляционную функцию $f_+(r)$ в режиме действия непрерывного источника накачки Q . Соответствующую константу $K_{TT}(t \rightarrow \infty | Q) = K_0^+$ скорости аннигиляции помечаем верхним индексом «+»:

$$K_{TT}(t \rightarrow \infty | Q) = K_0^+ = \int_{r_0}^{\infty} U(r)f_+(r) 4\pi r^2 dr. \quad (11)$$

На релаксационной стадии, т.е. при $t \geq t_1$, полагаем в (9) $Q = 0$, в результате для стационарного

нарного межчастичного распределения $f_-(r)$ в отсутствие накачки получаем уравнение

$$2D \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r f_-(r)) - U(r) r f_-(r) = 0. \quad (12)$$

Для случая декстеровой экспоненты (7) в качестве скорости $U(r)$ дистанционного реагирования известно аналитическое решение уравнения (12) [7, 16-17]

$$r f_-(r) = C I_0[\xi(r)] + K_0[\xi(r)], \quad (13)$$

$$\xi(r) = \sqrt{U_1 L^2 / (2D)} \exp[-r/L], \quad U_1 = U_0 \exp(2r_0/L),$$

$$C = \frac{r_0 \xi(r_0) K_1[\xi(r_0)] - K_0[\xi(r_0)]}{r_0 \xi(r_0) I_1[\xi(r_0)] + I_0[\xi(r_0)]},$$

где $I_n(z), K_n(z)$ – функции Бесселя мнимого аргумента первого и второго рода, а константа C получена при постановке граничного условия «белой сферы» на радиусе r_0 максимального сближения реагентов.

Интеграл, аналогичный (11), но вычисляемый с функцией $f_-(r)$ дает следующий результат

$$K_0^- = \int_{r_0}^{\infty} U(r) f_-(r) 4\pi r^2 dr = 8\pi D \int_{r_0}^{\infty} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} f_-(r) \right) dr =$$

$$= 8\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 f_-'(r) = 4\pi D R_{\text{eff}}^-, \quad (14)$$

где

$$R_{\text{eff}}^- = 2L \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{U_1 L^2}{4D} \exp(2\gamma) \right] - \frac{r_0 \xi(r_0) K_1[\xi(r_0)] - K_0[\xi(r_0)]}{r_0 \xi(r_0) I_1[\xi(r_0)] + I_0[\xi(r_0)]} \right\} \quad (15)$$

– эффективный радиус реакции в терминах диффузионной теории Смолуховского, $\gamma = 0,5772$ – постоянная Эйлера. В характерном предельном случае, когда $\xi(r_0) \ll 1$, то есть при $r_0/L > 1$ и $D \gg U_1 L^2$ (высокая скорость миграции) для радиуса, R_{eff}^- получаем

$$R_{\text{eff}}^- = 2L \left[r_0/L - \gamma - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{U_1 L^2}{4D} \right) \right] \left(\frac{U_1 L^2}{4D} \right) \exp \left(-\frac{2r_0}{L} \right). \quad (16)$$

В этом экстремальном варианте эффективный радиус аннигиляции становится меньше чем столкновительный. Следует отметить отличие выражения (16) от аналогичной формулы известной работы Филинга и Райса [18]. Это связано с использованием различного вида граничных условий для функции $f_-(r)$: в [18] для модели реак-

ции рассматривалась абсолютно черная сфера поглощения.

Полученные выражения для эффективного радиуса реакции позволяют оценить характерное время τ_f выхода на стационарный режим для распределения $f_-(r)$: $\tau_f \sim (R_{\text{eff}}^-)^2 / D$, причем R_{eff}^- в общем случае следует вычислять на основе (15).

Константу K_0^+ скорости аннигиляции в режиме фотовозбуждения также можно записать в виде, аналогичном (14)

$$K_0^+ = \int_{r_0}^{\infty} U(r) f_+(r) 4\pi r^2 dr =$$

$$= 8\pi \int_{r_0}^{\infty} \left[D \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} f_+(r) \right) + \tau_f^{-1} [1 - f_+(r)] r^2 \right] dr =$$

$$= 8\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 f_+'(r) + 8\pi \int_{r_0}^{R_f} \tau_f^{-1} [1 - f_+(r)] r^2 dr = 4\pi D R_{\text{eff}}^+. \quad (17)$$

В последнем интеграле правой части (17) верхний бесконечный предел заменен на R_f – характерный радиус, в пределах которого неотрицательное подинтегральное выражение заметно отличается от нуля. Сравнивая (14) и (17), приходим к выводу о том, что в условиях одинакового асимптотического поведения производных $f_+'(r)$ и $f_-'(r)$ константа K_0^+ превышает константу K_0^- на величину интеграла в (17).

Отметим, что по завершении действия источника Q получает развитие переходный процесс $f_+(r) \rightarrow f_-(r, t) \rightarrow f_-(r)$. Оценка его продолжительности $\tau_f^{(-)}$ уже производилась ранее для стадии релаксации, и по аналогии с ней имеем результат $\tau_f^{(+)} \sim (R_{\text{eff}}^+)^2 / D$. На стадии включения накачки и ее прерывания, вообще говоря, используются различные параметры R_{eff}^+ и R_{eff}^- для определения длительности переходного этапа.

Воздействие на активированную систему дополнительным лазерным импульсом

Включение дополнительного дельта-импульсного источника накачки $n_0^{(2)} \delta(t-t')$ приводит к «мгновенному» (на масштабе времени τ_T) появлению $n_0^{(2)}$ возбуждений в единице облученного объема в момент времени t' , аддитивно к населенности $n_0^{(1)}(t')$, ранее сформировавшейся в результате действия источника Q . Импульсная генерация новых Т-цен-

тров происходит однородно по пространству, поэтому их функция распределения $f_2(r, t=t')$ в момент времени t' задается хэвисайдовой «ступенькой» $f_2(r, t') = \theta(r - r_0)$. Результирующее парное распределение $f_{tot}(r, t')$ Т-центров после действия дельта-импульса определим как взвешенную суперпозицию парциальных корреляторов

$$f_{tot}(r, t') = \frac{n_{(Q)}^{(1)}(t')f_1^{\pm}(r, t') + n_0^{(2)}\theta(r - r_0)}{n_{(Q)}^{(1)}(t') + n_0^{(2)}}. \quad (18)$$

Индекс «+» либо «Q» выбирается у функций в (18) в зависимости от того, находится ли момент воздействия t' в интервале (t_0, t_1) , т.е. $t' < \tau_1$, или нет ($t' > \tau_1$).

Для функции $f_{tot}(r, t)$ при $t > t'$ справедливо уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{tot}^{\pm}(r, t) = 2D\nabla^2 f_{tot}^{\pm}(r, t) - U(r)f_{tot}^{\pm}(r, t) + 2\frac{Q\theta(t_1 - t')}{n_{(Q)}^{(1)}(t')} [1 - f_{tot}^{\pm}(r, t)] - 2n_{(Q)}^{tot}(t)f_{tot}^{\pm}(r, t) \left[\int U(r')f_{tot}^{\pm}(r', t)f_{tot}^{\pm}(r'', t)d^3r' - K_{TT}^{tot}(t) \right]. \quad (19)$$

На релаксационной стадии ($t' > \tau_1$) и при низких уровнях интенсивности накачки его можно записать в двухчастичном приближении

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{tot}^{-}(r, t) = 2D\nabla^2 f_{tot}^{-}(r, t) - U(r)f_{tot}^{-}(r, t). \quad (20)$$

Находя $f_{tot}^{-}(r, t)$ из (20), численными методами можно вычислить нестационарную скорость $K_{TT}^{tot}(t \geq t_1)$ Т-Т-аннигиляции на релаксационной стадии (см. также [19]) по завершении действия обоих импульсов, используя для этого выражение (6). Кинетика сигналов фосфоресценции $I_{Ph}(t)$, термостимулированной замедленной флуоресценции (ЗФ) $I_{TDF}(t)$ или триплетного поглощения $I_{TT}(t)$ определяется на основе среднеобъемных концентраций Т-центров (аналогично (5))

$$n^{tot}(t) = \frac{[n^{(1)}(t') + n_0^{(2)}] \exp(-t/\tau_T)}{1 + [n^{(1)}(t') + n_0^{(2)}] V_{1\Phi 2}(t)}; \quad (21)$$

$$V_{1\Phi 2}(t) = \int_0^t K_{TT}^{tot}(\tau) \exp(-\tau/\tau_T) d\tau,$$

поскольку $\sim I_{TDF}(t) \sim I_{TT}(t) \sim n^{tot}(t)$.

На рис. 7 представлен график эволюции функции Т-Т-распределения, полученный на основе численного интегрирования уравнения (20) для коэффициента диффузии Т-возбуждений $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Увеличение коэффициента диффузии до значения $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$

приводит к более быстрому (за время $t \sim 1 \text{ нс}$) выходу на стационарный режим, отвечающий уравнению (12).

Обсуждение результатов расчетов и заключение

Форма импульса регистрируемого сигнала (см. рис. 2-5) несет информацию о процессе миграционно-ускоренной триплет-трип-

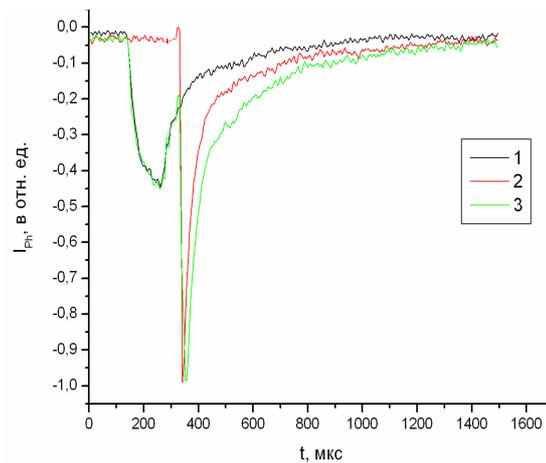


Рисунок 4. Оциллограммы фосфоресценции эритрозина в пленке лизоцима. Концентрация эритрозина $n = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривая 1 – сигнал фосфоресценции красителя, индуцированной второй гармоникой твердотельного лазера с диодной накачкой с длительностью импульса 100 мкс. Кривая 2 – тот же сигнал после воздействия на систему импульсом неодимового лазера с ламповой накачкой длительностью 15 нс. Кривая 3 – сигнал фосфоресценции красителя, при облучении системы двумя лазерами. Интервал времени между моментами начала генерации лазеров – 150 мкс.

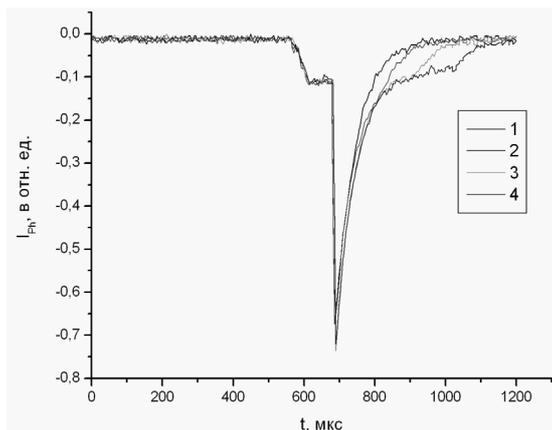


Рисунок 5. Оциллограммы фосфоресценции эозина в пленке карбоксиметилцеллюлозы при облучении системы двумя лазерами. Концентрация эозина $n = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые 1-4 – сигналы фосфоресценции в случае, когда длительность импульса лазера с диодной накачкой равнялась 100, 200, 300 и 400 мкс. Интервал времени между моментами начала генерации лазеров – 150 мкс.

летной аннигиляции квазичастиц и парной функции распределения Т-возбуждений. Эта функция может быть трансформирована к суперпозиционному варианту (18) посредством воздействия на систему дополнительным источником накачки. В условиях, когда термостимулированная ЗФ люминофора подавлена (большая величина энергетического $S_1 - T_1$ -расщепления), как у большинства молекул ароматических углеводородов, источником ЗФ служит сама Т-Т-аннигиляция возбуждений. В этом случае интенсивность $I_{ADF}(t)$ времяразрешенного сигнала аннигиляционной ЗФ (АЗФ) представляется квадратичной формой среднеобъемной плотности $n^{tot}(t)$ Т-возбуждений и, что наиболее важно (!), времязависящей удельной скорости $K_{TT}^{tot}(t \geq t_1)$ аннигиляции

$$I_{ADF}(t) = \varphi \varphi_S K_{TT}^{tot}(t) [n^{tot}(t)]^2, \quad (22)$$

где $\varphi \varphi_S$ – постоянные множители. При параллельной регистрации сигналов АЗФ и фосфоресценции одного и того же люминофора можно восстановить временную зависимость $K_{TT}^{tot}(t)$ по данным этих измерений. Тогда обработка сигналов на основе представленной математической модели двухимпульсной активации системы даст возможность более прямого извлечения информации об особенностях пространственного распределения молекул и миграции энергии по неупорядоченным центрам локализации

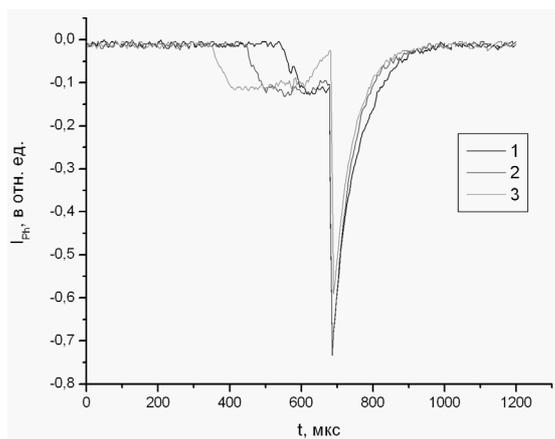


Рисунок 6. Оциллограммы фосфоресценции эозина в пленке карбоксиметилцеллюлозы при облучении системы двумя лазерами. Концентрация эозина $n = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые 1-3 – для интервалов времени между моментами начала генерации лазеров 50, 150 и 250 мкс. Длительность импульса лазера с диодной накачкой 200 мкс.

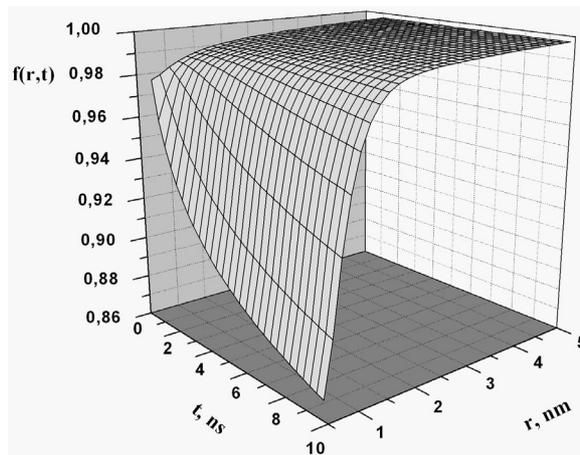


Рисунок 7. Эволюция парной функции распределения после воздействия на систему вторым импульсом накачки. Коэффициент диффузии Т-возбуждений $D = 10^{-7}$ cm^2/c .

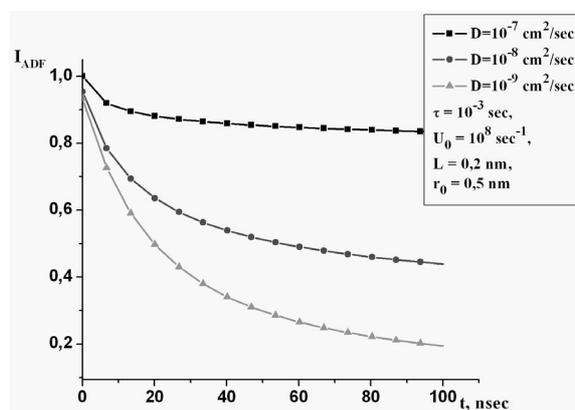


Рисунок 8. Временные зависимости сигналов аннигиляционной замедленной флуоресценции при различных значениях коэффициентов диффузии Т-возбуждений

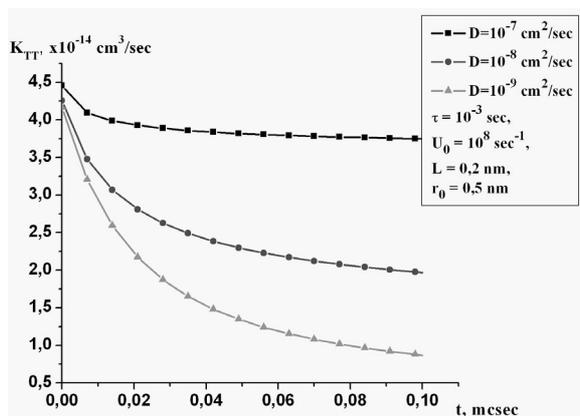


Рисунок 9. Временные зависимости скорости бимолекулярной аннигиляции триплетных возбуждений при различных режимах диффузионной миграции

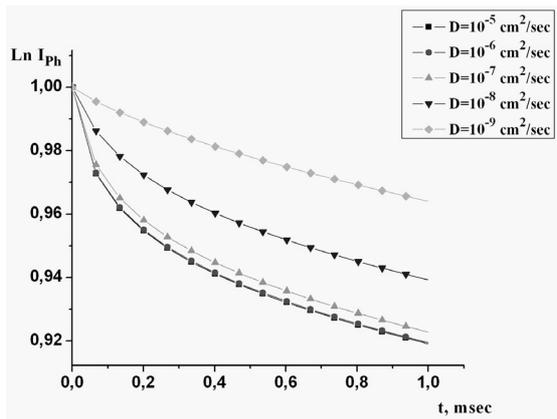


Рисунок 10. Кинетика затухания фосфоресценции в условиях аннигиляции триплетных возбуждений при различной эффективности миграции

возбуждений. Повторная активация системы дополнительным лазерным импульсом не только приводит к увеличению населенности возбужденных состояний, но и модифицирует удельную скорость $K_{TT}^{tot}(t)$ бимолекулярной аннигиляции. Это дает возможность лазерного управления режимом аннигиляционного процесса.

На рис. 8 представлены результаты расчетов временных зависимостей сигналов аннигиляционной замедленной флуоресценции, выполненных для различных значений коэффициентов диффузии Т-возбуждений на основе уравнения (20) и выражений (21)-(22). Сравнение кривых рис. 8 с графиками временных зависимостей скоростей $K_{TT}^{tot}(t)$ Т-Т-аннигиляции (рис. 9), определенных при идентичных значениях параметров, указывает на схожесть соответствующих кривых. Очевидно, это связано с тем фактом, что временные изменения в сигнале $I_{ADF}(t)$ на временном интервале $t \sim 100$ нс обусловлены исключительно зависимостью от времени скорости $K_{TT}^{tot}(t)$ Т-Т-аннигиляции, тогда как плотности $n^{tot}(t)$ Т-воз-

буждений практически при этом не изменяются. Уменьшение эффективности миграции Т-частиц в матрице приводит к более заметному относительному вкладу дистанционного механизма реагирования в общую скорость аннигиляции.

Времяразрешенные сигналы одноцентрового свечения – фосфоресценции, представленные на рис. 10, имеют иную, по сравнению с аннигиляционной флуоресценцией, зависимость от параметров миграции возбуждений. С ростом коэффициента диффузии нормированная интенсивность фосфоресценции Т-центров затухает со временем по более медленному закону, причем все более приближающемуся к экспоненциальному. Неэкспоненциальность кинетических кривых фосфоресценции при высоких скоростях миграции Т-возбуждений является следствием увеличения доли аннигиляционного компонента в общем канале распада.

Обращает на себя внимание насыщение зависимости нормированного сигнала фосфоресценции от коэффициента диффузии при высоких значениях последнего. Нетрудно заметить, что этот нетривиальный результат следует из формул (14) и (16). В пределе быстрой миграции частиц зависимость скорости аннигиляции от коэффициента диффузии практически исчезает.

Таким образом, в работе проведено детальное исследование кинетики люминесцентных сигналов в условиях аннигиляции возбужденных триплетных центров по дистанционному механизму с учетом возможности миграции возбуждений в системе. Установлены различия кинетических режимов аннигиляции при одноимпульсной и двухимпульсной активации системы.

Список использованной литературы:

1. Алфимов М.В. Люминесценция органических наноструктур типа «гость-хозяин» // Успехи физ. наук. 2001. –Т. 171. – №10. –С. 1072-1074.
2. Летуца С.Н. Триплет-синглетная интеркомбинационная конверсия в многоатомных молекулах // Вестник ОГУ. 2002. –№5. – С. 88-91.
3. Кецле Г.А., Кучеренко М.Г. Управление кинетикой фотопроцессов лазерным излучением // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1996, №5-6, С. 93-106.
4. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Кецле Г.А., Летуца С.Н. Изменение кинетики аннигиляционной люминесценции красителей в полимерах под действием лазерного импульса // Опт. и спектр. 1995, Т.78, №4, С. 649-653.
5. Кучеренко М.Г., Летуца С.Н., Степанов В.Н. Генерация и аннигиляция триплетных экситонов в полимерных цепях при ступенчатом лазерном возбуждении сенсibilизаторов // Вестник ОГУ. 2006. –№5. – С. 10-16.
6. Stepanov V.N., Kucherenko M.G., Letuta S.N. Annihilation of triplet excitons in polymeric chains // The second Russian-Japanese seminar «Molecular and Magneto Science» Orenburg: OSU. 2007. –P. 40.

7. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. -386 с.
8. Кучеренко М.Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. – №2 (12). – С. 176-184.
9. Кучеренко М.Г., Мельник М.П. Люминесценция статически аннигилирующих центров с неоднородным распределением // Журн. прикл. спектр. 1990, Т.53, №3, С. 380-386.
10. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика люминесценции аннигилирующих центров в полимерах // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1989, Т.54, №3, С. 489-495.
11. Dexter D.L. A Theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 1953. -V. 21. -№5. -P. 836-850.
12. Sina A. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -№4. -P. 1716-1739.
13. Кучеренко М.Г. Броуновские блуждания и кинетика аннигиляции односортовых электронных возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 1999. -№1. -С. 27-32.
14. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самогашения люминесценции в коллоидных системах // Коллоидный журнал. 1998. -Т.60. -№3. -С. 398-406.
15. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. -№2(12). – С. 51-57.
16. Берлин А.А. Учет диффузии и подбарьерных переходов при описании туннельного механизма реакции захвата электрона молекулой акцептора // Доклады АН СССР. 1975. –Т. 223. -№3. – С. 625-628.
17. Докторов А.Б., Бурштейн А.И. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией // ЖЭТФ. 1975. –Т. 68. -№4. – С. 1349-1362.
18. Pilling M.J., Rice S.A. Theoretical Model for Diffusion Controlled Reactions of Solvated Electrons Incorporating a Tunneling Mechanism // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2. 1975. –V.71. #9. – P. 1563-1571.
19. Кучеренко М.Г., Игнатьев А.А. Кинетика диффузионно-зависимой аннигиляции квазичастиц на фракталах в условиях их коррелированного начального распределения // Электронный журнал «Исследовано в России». 138, 1289-1298, 2006. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/138.pdf>.

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, также, 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).**

Статья рекомендована к публикации 12.03.08