

## АННИГИЛЯЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРАЛЬНО-ВЫСТРОЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ В МИКРО- И НАНОПОРАХ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Исследована кинетика деполяризации свечения молекулярных центров в сферических порах, заполненных нематической жидкокристаллической фракцией, молекулы которой ориентируют диполи люминофора вдоль нормали к данному участку поверхности. Рассмотрен механизм распада анизотропии люминесценции вследствие множественной аннигиляции возбуждений, осуществляющейся дистанционно, но с учетом миграции возбуждений по системе случайно распределенных центров. Показано, что временная зависимость анизотропии зависит от радиуса пор и существенно различается для случаев микро- и наноструктур.

Если в сферической поре, заполненной жидкокристаллической нематической фазой, реализована гомеотропная текстура последней, примесные молекулы люминесцентного зонда будут выстраиваться центрально-симметричным образом, ориентируясь вдоль радиуса поры. При возбуждении системы линейно-поляризованным светом возникает осесимметричное распределение фотоактивированных молекул относительно вектора напряженности  $\mathbf{E}$  электрического поля световой волны. При достаточно высоком уровне накачки возникает множественная взаимная аннигиляция возбуждений, приводящая к деполяризации люминесцентного сигнала молекулярных зондов. Причиной деполяризации является квадратичная зависимость скорости парной аннигиляции квазичастиц от их локальной плотности. В некоторых – случаях допустимо считать, что перемещения молекул зонда в пространстве и по поверхности поры малоэффективны. Тем не менее, даже в этом – статическом – варианте кинетика взаимного тушения возбуждений существенно зависит от того, как происходит миграция возбуждений по иммобилизованным центрам-носителям в результате дистанционного переноса энергии с центра на центр. В ряде работ [1-4] было показано, что рано или поздно миграция возбуждений по неупорядоченной системе центров складывается в диффузию, с эффективным коэффициентом  $D$ , зависящим от параметров дистанционного переноса и характера пространственного распределения мест локализации энергии возбуждения.

В данной работе мы развиваем математическую модель кинетики аннигиляцион-

ной деполяризации люминесценции молекулярных зондов в сферических микро- и нанопорах, с центрально-симметричной ориентацией диполей молекул люминофора с учетом миграции возбуждений по системе случайно размещенных неактивированных центров. Будет показано, что процесс деполяризации существенно зависит от радиуса пор при переходе от микро- к наномасштабу.

Миграционно-ускоренная дистанционная аннигиляция возбужденных центров в порах находит описание в рамках различающихся моделей – в зависимости от того, как соотносится радиус  $R$  поры с характерным ферстеровским радиусом  $R_F$  реакции слияния возбуждений. В *микропорах*, при  $R \gg R_F$ , аннигиляцию квазичастиц можно рассматривать как *локальную*, т. е. протекающую в малой пространственной области на поверхности полости. Это дает возможность ограничиться в описании кинетики процесса использованием *дифференциальных уравнений* в частных производных. Однако в случае *нанопор*, когда  $R \sim R_F$ , реакция *нелокальна*, что требует записи оператора парной аннигиляции в *интегральной форме* [5-6]. Указанное обстоятельство приводит к зависимости аннигиляционной кинетики от радиуса  $R$  поры.

### *Микропоры*

В результате импульсной фотоактивации молекулярных центров, статистически однородно размещенных по поверхности микрополости, возникает угловое распределение плотности  $n(\theta, t)$  возбуждений, которое носит малюсовский характер  $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$  лишь в начальный, после инициации, момент времени  $t = 0$ . В ходе *локаль-*

ной аннигиляции малюсовское распределение деформируется, причем параллельный вклад в деформацию вносит диффузионная миграция возбуждений по неактивированным центрам. Для поверхностной концентрации возбуждений в поре можем записать следующее уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = \frac{D_R}{R^2} \nabla_{\theta}^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_c} n(\theta, t) - K(t) n^2(\theta, t), \quad (1)$$

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;  $\tau_c$  – собственное время жизни возбужденного центра; функция  $K(t) = \int U(\rho) f(\rho, t) d^2 \rho$  – удельная скорость квазилокальной бимолекулярной реакции аннигиляции:

$$K(t) = \int_0^{\infty} U(\rho) f(\rho, t) 2\pi \rho d\rho. \quad (2)$$

Для реакций в микропорах в общем случае следует разделять диффузию в масштабе размера поры (большая длина миграции с коэффициентом диффузии  $D_R$ ) и мелкомасштабную диффузию в локальной области с коэффициентом  $D_p$ . Как правило  $D_R < D_p$ , а иногда и  $D_R \ll D_p$ .

*Аннигиляционная деполяризация свечения зондов, ускоренная локальной диффузией в микропорах*

При больших значениях коэффициента диффузии  $D_R$  начальная малюсовская анизотропия распределения будет релаксировать преимущественно по диффузионному механизму (закон Левшина – Перрена). Поэтому наиболее интересный случай деполяризации возникает, когда выполняется соотношение  $D_R / R^2 \leq n_0 R_F^2 / \tau$ . Оно реализуется при относительно медленном диффузионном перемещении возбуждений, в адиабатическом режиме. Именно для этого случая мы построим математическую модель кинетики деполяризации, учитывающую одновременное действие двух механизмов распада анизотропии люминесценции – аннигиляционного и диффузионного.

Рассмотрим случай, когда диффузия возбуждений в пределах всей микропоры (микродиффузия) несущественна для кинетики в

силу быстрой аннигиляции возбуждений на малых временах. Будем учитывать, однако, диффузию возбуждений на локальных площадках (микродиффузия), в области которых предположительно и разворачиваются аннигиляционные процессы. Такой учет может быть произведен на основе сильного неравенства  $D_R \ll D_p$ . Диффузионное движение в зоне аннигиляции тогда может рассматриваться как происходящее на плоскости.

Удельную скорость реакции определяет парная корреляционная функция  $f(\rho, t)$  для возбужденных центров на поверхности, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\rho, t) = D_p \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f(\rho, t) - U(\rho) f(\rho, t) + 2nf(\rho, t) \left[ K(t) - \int U(\rho') f(\rho', t) f(\rho'', t) d^2 \rho'' \right] \quad (3)$$

При записи (3) для расщепления трехчастичных корреляторов использовано суперпозиционное приближение Кирквуда. В двухчастичном приближении интегральными слагаемыми в (3) пренебрегают. Это оправдывается, помимо других соображений, взаимной компенсацией интегральных слагаемых (3), имеющих различные знаки [5-7].

В общем случае скорость  $U(\rho, \Omega)$  переноса энергии электронного возбуждения является не только дистанционно ( $\rho$ ), но и ориентационно ( $\Omega$ ) зависящей функцией. В соответствии с теорией Ферстера – Галанина:

$$U(\rho, \Omega) = \frac{1}{\tau_D} \frac{3}{2} \chi^2(\Omega) \left( \frac{R_F}{\rho} \right)^6, \quad (4)$$

где  $\chi$  – ориентационный фактор, учитывающий зависимость скорости переноса энергии от углов, определяющих взаимную ориентацию векторов дипольных моментов возбужденных молекул

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

Однако в выражении (2) ориентационный фактор  $\chi$  редуцируется к 1, поскольку в локальном варианте диполи ориентированы параллельно друг другу (элементарная площадка с аннигилирующими центрами – плоская,  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \pi/2$ ,  $\varphi_1 = \varphi_2$ ).

В парном приближении и в первом порядке адиабатической теории уравнение (3) записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\rho, t) = D_p \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f^{(0)}(\rho, t) - U(\rho) f^{(1)}(\rho, t), \quad (5)$$

где  $f^{(0)}(\rho, t) = \exp[-U(\rho)t]$  – функция нулевого приближения ( $D_p = 0$ ). Тогда в первом приближении из (5) получаем

$$f^{(1)}(\rho, t) = \exp[-U(\rho)t] \left\{ f_0(\rho) + 18 \frac{D_p U(\rho) t^2}{\rho^2} \left[ \frac{2}{3} U(\rho) t - 1 \right] \right\}. \quad (6)$$

Функция  $f_0(\rho)$  в (6) отражает начальные межчастичные корреляции в системе.

Подставляя (6) в (2) и вычисляя интеграл при  $r_0 \rightarrow 0$ , получаем

$$K(t) = 2\pi D_p + \frac{\pi U_0 R_F^2}{3(U_0 t)^{2/3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right), \quad (7)$$

где  $\Gamma(x)$  – гамма-функция.

Второе слагаемое в (7) представляет собой вклад дистанционного механизма реагирования. Оно затухает на больших временах, поэтому при любом конечном  $D_p \neq 0$  процесс протекает благодаря миграции возбуждений (установившийся режим скорости реагирования). Однако при  $D_p = 0$  реакция всегда нестационарна, а скорость реагирования обращается в нуль по асимптотическому закону  $K(t) \rightarrow (U_0 t)^{-2/3}$ .

Для построения решения уравнения (1) в режиме адиабатически медленной миграции вначале рассмотрим случай статической аннигиляции  $D_R = 0$ . Тогда уравнение (1) представляет собой дифференциальное уравнение типа Бернулли

$$\frac{\partial n(\theta, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_c} n(\theta, t) - K(t) \cdot n^2(\theta, t).$$

Его решение в квадратурах имеет вид

$$n_B(\theta, t) = n_0(\theta) \frac{\exp(-t/\tau_c)}{1 + n_0(\theta) S(t)}; \quad (8)$$

$$S(t) = \int_0^t K(\tau) \exp(-\tau/\tau_c) d\tau,$$

$$n_0(\theta) = n_{00} \cos^2 \theta, \quad n_{00} = N_0 / 4\pi R^2,$$

где  $S(t)$  – растущий со временем размер аннигиляционной области, в данной задаче имеющей размерность площади:

$$S(t) = 2\pi D_p \tau_c [1 - \exp(-t/\tau_c)] + \pi (U_0 \tau_c)^{1/3} R_F^2 \left[ \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) - \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{t}{\tau_c}\right) \right]. \quad (9)$$

Здесь  $\Gamma(\alpha, x)$  – неполная гамма-функция.

Начальная плотность возбужденных центров в поре  $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$  определяется законом Малюса. Учет миграции возбуждений в масштабе отдельных участков сферической полости произведем приближенно, «размораживая» плотность  $n_0(\theta)$ , т. е. придавая ей временную зависимость  $n_0(\theta) \rightarrow n_0(\theta, t)$ , где

$$n_0(\theta, t) = \frac{1}{3} n_0 \left[ 1 + (3 \cos^2 \theta - 1) \exp\left(-6 \frac{D_R}{R^2} t\right) \right]. \quad (10)$$

Экспоненциальный закон релаксации (10) следует из решения диффузионного уравнения на сфере при начальном малюсовском распределении  $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$ . В ходе аннигиляции оно деформируется, поэтому  $n_0(\theta, t)$  в виде (10) можно использовать лишь при слабой нелинейности процесса либо аппроксимируя угловую зависимость в знаменателе (8) постоянной  $n_0(\theta) \sim n_0$ . В окончательном виде кинетика углового распределения плотности возбуждений в полости принимает вид

$$\tilde{n}(\theta, t) = n_0(\theta, t) \frac{\exp(-t/\tau_c)}{1 + n_0(\theta, t) S(t)}, \quad (11)$$

с  $n_0(\theta, t)$  из (10).

Для расчета времязависящей величины анизотропии  $r(t)$  люминесценции можно использовать выражение [8-10]

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

Функция  $P_2(\cos \theta)$  в (12) – полином Лежандра второй степени.

Тогда для функции  $r(t)$  получаем выражение, по внешней форме совпадающее с основной формулой работы [11] (см. также [8])

$$r(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\frac{\sqrt{n_0 S(t)}}{\operatorname{arctg}[\sqrt{n_0 S(t)]}^{-1}} - \frac{3}{n_0 S(t)}} \right), \quad (13)$$

но с иной временной зависимостью  $S(t)$  «аннигиляционной площади», в данной работе представленной выражением (9).

Если же миграция дает заметный вклад в кинетику углового перераспределения  $n(\theta, t)$ ,

а локальная аннигиляция, наоборот, малоэффективна, то есть  $D_R / R^2 \geq n_0 R_F^2 / \tau$ , выражением (8) можно аппроксимировать нелинейный член уравнения (1)

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = \frac{D_R}{R^2} \nabla_\theta^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_c} n(\theta, t) - K(t) n_B^2(\theta, t). \quad (14)$$

Вводя новую переменную  $n_c(\theta, t)$  соотношением  $n(\theta, t) = n_c(\theta, t) \exp(-t/\tau_c)$ , получаем из (14) неоднородное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} n_c(\theta, t) = \frac{D_R}{R^2} \nabla_\theta^2 n_c(\theta, t) - Q(\theta, t), \quad (15)$$

$$Q(\theta, t) = K(t) \frac{n_0^2(\theta) \exp(-t/\tau_c)}{[1 + n_0(\theta) S(t)]^2},$$

причем в качестве начального условия к (15) принимаем по-прежнему  $n_c(\theta, 0) = n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$ . Решение линейного уравнения (15) находим с помощью функции Грина  $G(\theta, t | \vartheta, \tau)$  вращательного уравнения диффузии

$$\frac{\partial G(\theta, t | \vartheta, \tau)}{\partial t} = (D_R / R^2) \nabla_\theta^2 G(\theta, t | \vartheta, \tau). \quad (16)$$

Для начального условия в момент  $\tau$  используем выражение

$$G(\theta, \tau | \vartheta, \tau) = (1/2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \vartheta).$$

Тогда функция Грина  $G(\theta, t | \vartheta, \tau)$  принимает вид

$$G(\theta, t | \vartheta, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp\left[-\frac{D_R}{R^2} l(l+1)(t-\tau)\right] P_l(\cos \theta) P_l(\cos \vartheta). \quad (17)$$

Функция  $P_l(\cos \theta)$  в (17) – полином Лежандра степени  $l$ .

Для распределенной плотности  $n_c(\theta, t)$  получаем

$$n_c(\theta, t) = \int_0^\pi n_0(\vartheta) G(\theta, t | \vartheta, 0) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta + \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau. \quad (18)$$

Первый интеграл в правой части (18) дает функцию (10), т. е. закон диффузионной релаксации на сфере, не возмущенной реакцией аннигиляции. Второй интеграл в (18), наоборот, отвечает за вклад аннигиляции в кинетику миграции возбуждений

$$n_c(\theta, t) = n_0^D(\theta, t) + \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau \quad (18')$$

$$n_0^D(\theta, t) = \frac{1}{3} n_0 \left[ 1 + (3 \cos^2 \theta - 1) \exp\left(-6 \frac{D_R}{R^2} t\right) \right].$$

Для расчета времязависящей величины анизотропии  $r(t)$  люминесценции По прежнему можно использовать выражение (12). Выполняя в нем первым интегрирование по углу  $\theta$ , и учитывая ортогональность полиномов Лежандра

$$\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta \cdot P_2(\cos \theta) \cdot P_l(\cos \theta) d\theta = \frac{2\pi}{5} \delta_{2l},$$

получаем

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau \cdot P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\pi}{5} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau.$$

Тогда выражению для анизотропии свечения можно придать следующий вид

$$r(t) = \frac{\int_0^{\pi/2} n_0^D(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta + \frac{2\pi}{5} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau}{\int_0^{\pi/2} n_0^D(\theta, t) \sin \theta d\theta}$$

Или с учетом явного вида  $n_0^D(\theta, t)$

$$r(t) = \frac{2}{5} \exp\left(-6 \frac{D_R}{R^2} t\right) + \frac{2\pi}{15} n_0 \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau. \quad (19)$$

Таким образом, расчет анизотропии люминесценции молекул, адсорбированных в микропорах, при условии парной аннигиляции электронных возбуждений может быть относительно просто произведен в двух предельных случаях:

1) «замороженной» макродиффузии, когда справедливо выражение (13) с кинетикой роста «аннигиляционной площади» (9) и времязависящей удельной скоростью аннигиляции (7);

2) развитой макродиффузией, но малым вкладом аннигиляции в кинетику деполяризации сигнала свечения в связи со слабой нелинейностью базового уравнения (1). В этом случае для расчета анизотропии справедливо выражение (19), в котором аннигиляционный вклад имеет аддитивный характер (второе слагаемое правой части (19)).

### Нанопоры

Рассматриваемая высокосимметричная ориентационная упорядоченность молекулярной системы в сферических порах приво-



дит к зависимости ориентационного фактора  $\chi$  лишь от единственного угла  $\theta$ :

$$\chi(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos\theta - 1). \quad (20)$$

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

$$U(\theta) = \frac{3}{64} \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{(1 - 3\cos\theta)^2}{(1 - \cos\theta)^3}. \quad (21)$$

Для нелокальной реакции в нанопоре вместо уравнения (1) можем записать следующее уравнение [5-6, 12]

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = D \nabla_{\theta}^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_c} n(\theta, t) - n(\theta, t) R^2 \iint_{4\pi} U(\vartheta) f(\vartheta, t) n(\theta', t) \sin\theta' d\theta' d\varphi'. \quad (22)$$

Его решение получить весьма сложно, даже если функция  $f(\vartheta, t)$ , удовлетворяющая уравнению парного приближения

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vartheta, t) = \frac{D}{R^2} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} f(\vartheta, t) - U(\vartheta) f(\vartheta, t), \quad (23)$$

известна заранее, то есть решение уравнения (23) найдено. Для нанопор используется одномолекулярный коэффициент диффузии, поэтому разумно считать  $D_p = D_r = D$ .

Приближенное решение уравнения (22) можно построить посредством его линеаризации. Неизвестную функцию  $n(\theta, t)$  под интегралом в правой части (22) можно представить в виде решения локального уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} n_l(\theta, t) = -\frac{1}{\tau_c} n_l(\theta, t) - K(t) n_l^2(\theta, t) \quad (24)$$

– аналога уравнения (1), но без диффузионного слагаемого. Функция  $K(t)$  в (24) по-прежнему определяется интегралом (2) и формулой (4). Физически замена  $n(\theta, t) \rightarrow n_l(\theta, t)$  под знаком интеграла означает предпочтительный учет аннигиляции близкорасположенных пар реагентов.

В адиабатическом приближении уравнение для коррелятора  $f(\vartheta, t)$  записываем по аналогии с (5) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\vartheta, t) = -U(\vartheta) f^{(1)}(\vartheta, t) + \frac{D}{R^2} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \exp[-U(\vartheta)t]. \quad (25)$$

Решение линейного уравнения (25) получается элементарно, однако расчет функции  $K(t)$  скорости аннигиляции в аналитическом виде затруднителен. Тем не менее, квадратное выражение (2) без труда реализуется численными методами, поэтому, по крайней мере в адиабатическом приближении, проблему расчета кинетики аннигиляции поляризованных частиц в нанопорах можно считать подготовленной для окончательного оформления решения в численном виде.

#### Временная асимптотика коррелятора

Решение уравнения (23) для парного коррелятора  $f(\vartheta, t)$  без ограничений адиабатического приближения – в общем случае – может быть получено лишь численными методами. При построении приближенного варианта решения при произвольных значениях коэффициента диффузии  $D_p = D_r = D$  можно использовать стационарный предел  $f(\vartheta, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \psi_0(\vartheta)$  и экспоненциальную временную асимптотику его установления [9]

$$f_2(\vartheta, t) \approx \psi_0(\vartheta) + [1 - \psi_0(\vartheta)] \exp(-\lambda_1^2 D t), \quad (26)$$

где  $\lambda_1^2$  – наименьшее по модулю ненулевое собственное значение спектра  $\lambda_n^2$  кинетического оператора уравнения (23).

Разделяя переменные в (23), приходим к уравнению спектральной задачи

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + ctg\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) \psi_n(\vartheta) - \left( \lambda_n^2 - \frac{U(\vartheta)}{D} \right) \psi_n(\vartheta) = 0. \quad (27)$$

В стационарном случае ( $\lambda_0^2 = 0$ ) и при малых угловых размерах  $\vartheta \ll 1$  пары возбужденных центров уравнение (24) сводится к уравнению Бесселя для цилиндрических функций мнимого аргумента. Тогда для функции  $\psi_0(\vartheta)$  стационарного распределения получаем следующее выражение

$$\psi_0(\vartheta) = \frac{K_0 \left[ \sqrt{\frac{U_0}{D}} \sin^{-2}(\vartheta/2) \right]}{K_0 \left[ \sqrt{\frac{U_0}{D}} \right]}, \quad U_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_F}{2R} \right)^6. \quad (28)$$

Здесь  $K_0(z)$  – функция Макдональда. Для оценки наименьшего ненулевого собственного значения  $\lambda_1^2$  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  $\lambda_1^2$  получаем

$$\lambda_1^2 = 2 + \frac{9}{D\tau_D} \left( \frac{R_F}{2r_0} \right)^6 \left( \frac{r_0}{R} \right)^2. \quad (29)$$

Здесь  $r_0$  – радиус молекулы люминофора. Выражения (26) и (28)-(29) позволяют рассчитать скорость  $K(t)$  аннигиляции на основе (2) и (4). После этого можно использовать выражения (8) – для расчетов кинетики плотности возбуждений в нанопорах и (13) или (19) – для расчетов анизотропии свечения.

*Результаты расчетов и обсуждение*

Предварительные результаты расчетов кинетики распада возбуждений и деполяризации люминесценции пористых матриц с внедренными молекулами люминофоров получены для наиболее простых случаев микропор и «замороженной» макродиффузии молекул в них. Так, на рис. 1 представлены графики парных радиальных функций распределения аннигилирующих центров в микропорах радиуса 5 мкм для различных моментов времени после начала процесса. Расчеты производились на основе выражений (6) и (4) для плоского участка поверхности и единичного ориентационного фактора  $\chi$ .

Эволюция кривых рис. 1 достаточно типична для кинетики парной аннигиляции. С ростом коэффициента макродиффузии  $D_p$  продвижение распределений в сторону больших расстояний ускоряется, что также представляет собой достаточно очевидную картину. Однако появление в результате вычисления интеграла (2) не зависящей от времени части в выражении для скорости  $K(t)$  бинарной аннигиляции (7) неочевидно и нетипично для квазидвумерной кинетики

$$K(t) = 2\pi D_p + \frac{\pi U_0 R_F^2}{3(U_0 t)^{2/3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right).$$

Этот результат, неоспоримый с позиций корректности расчетов, требует дополнительного осмысления, поскольку прямой предельный переход в (6) при  $t \rightarrow \infty$  не дает отличного от нуля стационарного распределения.

На рис. 2 представлены кривые временных зависимостей анизотропии люминесцен-

ции микропористых систем различного радиуса. Расчеты кинетики деполяризации сигнала свечения произведены на основе формулы (13), справедливой для случая локальной квазистатической аннигиляции («замороженная» макродиффузия). Обращает на себя внимание эффект снижения скорости и изменения амплитуды анизотропии при переходе от предельного случая малых микропор (больших нанопор) радиуса 0.1 мкм к порам микрометрового радиуса.

В приближении замороженной макродиффузии в модели микропор кинетика распада возбуждений и деполяризации люминесценции не должна зависеть от радиуса поры в том смысле, что ни скорость аннигиляции  $K(t)$ , ни растущая со временем площадь аннигиляционной зоны не включают в себя параметр  $R$ . Зависимость кинетики распада анизотропии на рис. 2 в порах раз-

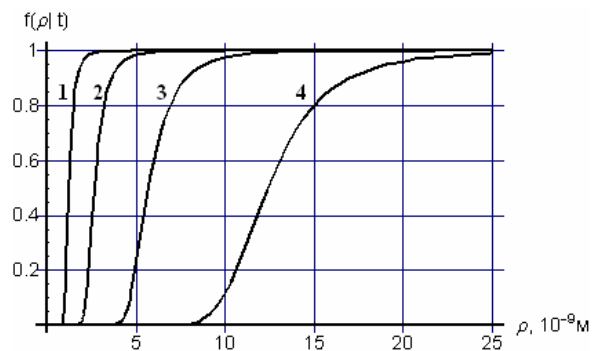


Рисунок 1. Графики зависимости корреляционной функции  $f^{(1)}(r, t)$  в первом порядке адиабатического приближения от парного радиуса  $r$  при  $R_F = 5$  нм,  $\tau_C = 10^{-8}$  с,  $D_p = 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с,  $R = 5$  мкм для различных времен  $t$ : 1 –  $10^{-12}$  с; 2 –  $10^{-10}$  с; 3 –  $10^{-8}$  с; 4 –  $10^{-6}$  с

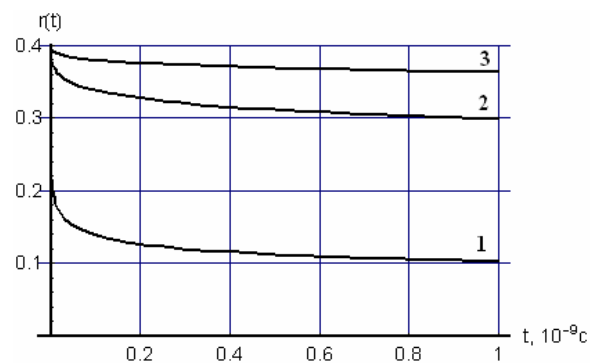


Рисунок 2. Графики зависимости анизотропии свечения  $r(t)$  бимолекулярного зонда, внедренного в сферические микропоры, заполненные молекулами жидкого кристалла, от времени  $t$  при  $R_F = 5$  нм,  $\tau_C = 10^{-8}$  с,  $D_p = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для различных значений радиуса поры  $R$ : 1 – 0,1 мкм; 2 – 0,5 мкм; 3 – 1 мкм

личного радиуса возникает при фиксации числа возбужденных молекул в поре. Другими словами, поверхностная плотность возбужденных частиц изменяется. Это находит отражение в кинетике (8). Аналогичного типа кинетические кривые были получены в [8], где, вслед за [11], рассматривалась аннигиляционная деполяризация в молекулярных доменах.

Совершенно иная ситуация возникает при развитии реакции аннигиляции возбуждений в нанопорах. Как следует из выражений (21)-(29), определяющие кинетический режим процессов времязависящие функции парного распределения, удельной скорости аннигиляции и площади аннигиляционной

зоны содержат в себе параметрические зависимости от радиуса поры. Это означает, что в случае нанопористой системы кинетика наблюдаемых фотопроцессов будет существенным образом зависеть от ее геометрических характеристик.

Специфичность формируемого кинетического режима аннигиляции в микро- и наноструктурированных системах может быть использована для изучения особенностей строения таких систем, тем более, что детали дистанционного механизма фотореакций в сплошных квазигомогенных средах успешно изучены [13] и продолжают изучаться [14] на все более глубоком уровне.

**Список использованной литературы:**

1. Ашуров М.Х., Басиев Т.Т., Бурштейн А.И., Воронько Ю.К., Осико В.В. Диффузионная делокализация электронных возбуждений по неупорядоченной системе центров // Письма в ЖЭТФ. 1984. – Т. 40. – Вып. 3. – С. 98-101.
2. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах // Успехи физ. наук. 1984. – Т.160. – №4. –С. 553-600.
3. Джепаров Ф.С. Случайные блуждания в неупорядоченных системах с диполь-дипольными взаимодействиями. Коэффициент диффузии // Письма в ЖЭТФ. 1990. – Т. 52. – Вып. 5. – С. 894-898.
4. Джепаров Ф.С., Львов Д.В., Нечаев К.Н., Шестопад В.Е. Диффузия в неупорядоченной системе с диполь-дипольным взаимодействием // Письма в ЖЭТФ. 1995. – Т. 62. – Вып. 8. – С. 639-643.
5. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самогашения 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.
6. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. -№2(12). – С. 51-57.
7. Кучеренко М.Г., Игнатъев 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>
8. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Кучеренко М.Г., Палем А.А. Деполяризация люминесценции упорядоченных молекулярных агрегатов // Вестник ОГУ. 2005. №1. С. 134-144.
9. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Кинетика анизотропии свечения парных молекулярных зондов в жидкокристаллических нанокляпях // Вестник ОГУ. 2007. -№6. –С. 125-133.
10. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных центров люминесценции в нанопорах с ЖК-наполнителем // Письма в журнал. тех. физики. 2008. –Т. 34. – №8. С. 43-53.
11. Juzeliunas G. Fluorescence depolarization due to exciton annihilation in molecular domains // Journal of Luminescence. 1990. –V.46. –P. 201-207.
12. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. –386 с.
13. Pilling M.J., Rice S.A. Long range energy transfer by dipole-dipole and exchange interactions in rigid media and in liquids / / J. C.S. Faraday II. 1976. –V. 72. -P. 792-801.
14. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н. Двухимпульсная лазерная активация органических молекул и их реакций в полимерных матрицах // Вестник ОГУ. 2008. -№5. –С. 94-101.

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №06-08-00168– а2006\_фонн и №08-02-99035 – р\_офи), а также Министерства образования и науки России (задание Рособразования №1.3.06). PACS: 71.35.Gg, 73.20.Mf.**