

**С.К. ГОРБАЦЕВИЧ**

**СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.  
НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

**Научное издание**

Горбацевич С.К. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Нелинейные эффекты [Электронный ресурс]: Научное издание. — Электрон. текст. дан. (2,03 Мб). — Мн.: Научно-методический центр «Электронная книга БГУ», 2004. — Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Physics/gorbatsevich.pdf> . — Электрон. версия печ. публикации, 2002. — PDF формат, версия 1.4 . — Систем. требования: Adobe Acrobat 5.0 и выше.

МИНСК

«Электронная книга БГУ»

2004

© Горбацевич С.К.

© Научно-методический центр  
«Электронная книга БГУ»

[www.elbook.bsu.by](http://www.elbook.bsu.by)

[elbook@bsu.by](mailto:elbook@bsu.by)

**С.К. ГОРБАЦЕВИЧ**

**СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.  
НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

МИНСК

БГУ

2002

УДК 535.37

**Горбацевич С.К. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Нелинейные эффекты.** – Мн.: БГУ, 2002. – 150 с. ISBN 985-445-751-6.

Изложены теория и экспериментальные результаты по влиянию универсальных межмолекулярных взаимодействий в условиях диэлектрического насыщения на спектрально-кинетические параметры флуоресценции растворов сложных органических молекул. Рассмотрены особенности фосфоресценции и замедленной флуоресценции растворов красителей с неоднородным уширением электронных уровней энергии, в том числе и при интенсивном возбуждении, а также влияния безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на эти процессы. Проанализированы особенности переноса энергии электронного возбуждения в многокомпонентных растворах красителей при интенсивностях возбуждения, вызывающих насыщение электронных переходов в молекулах донора и акцептора.

Для специалистов, работающих в области лазерной физики, нелинейной оптики и спектроскопии, а также преподавателей, аспирантов и студентов физических специальностей университетов.

Ил. 76. Табл. 4. Библиогр.: 209 назв.

#### Р е ц е н з е н т ы

Ректор Гродненского Государственного университета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор *С.А. Маскевич*

Главный научный сотрудник Института физики  
Национальной академии наук Республики Беларусь,  
доктор физико-математических наук,  
*Н.А. Немкович*

ISBN 985-445-751-6

© С.К. Горбацевич, 2002

© БГУ, 2002

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Интерес к изучению оптических свойств растворов органических молекул обусловлен их широким применением в квантовой электронике, голографии и интерферометрии, в спектроскопии высокого и сверхвысокого временного разрешения. Отражение в спектроскопических характеристиках сложных молекул свойств окружающей среды определяет их широкое применение для исследования структуры и молекулярной динамики в физике жидкости, в биологии, медицине и т. д. Люминесцентные исследования этих объектов позволяют получать разнообразную информацию о свойствах молекул и их поведении в растворе. Исключительную роль в формировании люминесцентных свойств растворов сложных органических молекул играют универсальные межмолекулярные взаимодействия.

Основные направления спектроскопии межмолекулярных взаимодействий были сформированы в 60-е гг. в работах Н. Г. Бахшиева. На основании модели Онзагера-Беттчера была построена теория, описывающая сдвиги электронных спектров поглощения и испускания, обусловленные взаимодействием молекул активатора со средой. Развитие теории Дебая на случай полярных растворов сложных молекул позволило теоретически описать наблюдаемое в эксперименте явление межмолекулярной ориентационной релаксации растворителя, обусловленное изменением дипольного момента молекулы активатора при его переходе в возбужденное состояние и приводящее к смещению мгновенных спектров люминесценции во времени. Флуктуации энергии межмолекулярных взаимодействий приводят к наблюдаемому в эксперименте неоднородному уширению электронных уровней энергии, что отражается в люминесцентных свойствах растворов. На основании этих исследований были разработаны методы определения величины и направления дипольных моментов молекул, находящихся в возбужденных электронных состояниях; предложены подходы к изучению релаксационных процессов, протекающих в макромолекулах, надмолекулярных структурах и клеточных органеллах. Работы в

этом направлении внесли неоценимый вклад в понимание процессов неспецифической сольватации и их влияния на параметры люминесценции растворов сложных молекул.

Работы автора положили начало исследованиям в области нелинейной неспецифической сольватации и влияния этого процесса на параметры люминесценции растворов сложных молекул в полярных растворителях. Речь, в частности, идет об эффектах, связанных с насыщением энергии ориентационных взаимодействий активатора со средой, то есть о диэлектрическом насыщении. Этим вопросам и посвящена вторая глава работы.

Второй класс нелинейных эффектов в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий обусловлен насыщением соответствующих электронных переходов – насыщение поглощения, люминесценция при двухфотонном и ступенчатом возбуждении, световое тушение и т. д. Наибольший интерес для практического применения представляют среды, в которых нелинейный отклик формируется не индивидуальными свойствами отдельных молекул, а коллективными свойствами микроансамблей молекул с переносом энергии электронного возбуждения. В таких системах можно изменять оптические характеристики среды (организация обратной связи за счет безызлучательного переноса энергии) при воздействии на нее световыми полями. В этом направлении и сформирована вторая часть монографии.

Представленный в книге материал преимущественно основан на работах автора, выполненных на физическом факультете Белорусского государственного университета. Автор выражает искреннюю признательность профессорам А. И. Комяку и И. М. Гулису, за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения, а также приносит благодарность всем соавторам статей и аспирантам, результаты совместных исследований с которыми использованы в книге.

## Глава 1.

### **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ (ЛИНЕЙНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ)**

Результаты исследований влияния универсальных межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на электронные спектры растворов сложных молекул в приближении линейности реактивного поля подробно изложены в монографиях Н. Г. Бахшиева [1, 2]. Поэтому в этой главе кратко рассмотрим лишь необходимые для дальнейшего изложения вопросы.

#### **1.1. СДВИГИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ**

Как известно, все межмолекулярные взаимодействия можно условно разделить на два класса – универсальные и специфические [3]. При этом под универсальными принято понимать такие взаимодействия, которые действуют между молекулами во всех случаях независимо от их химической природы, определяются физическими параметрами и характеризуют коллективное влияние окружения на свойства данной молекулы. Специфические взаимодействия являются по своей природе индивидуальными, т. е. характерными для данной пары взаимодействующих частиц, отличаются высокой избирательностью к свойствам молекул и носят квазихимический характер [1]. В дальнейшем речь пойдет только об универсальных межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) между растворенной молекулой и молекулами растворителя.

Находясь в растворителе, исследуемая молекула взаимодействует с окружающей ее средой и в результате положение ее электронных уровней смещается на величину так называемой энергии стабилиза-

ции  $W$ , что приводит к сдвигу ее спектров. Разность энергий стабилизаций  $\Delta W$  основного и возбужденного уровней молекулы активатора определяет смещение спектров поглощения и испускания. Величина смещения частоты чисто электронного перехода в этом случае может быть записана в следующем виде [4–9]:

$$\Delta\nu^{a(f)} = \frac{1}{hc} [\Delta W_{\text{ор}}^{a(f)} + \Delta W_{\text{инд}}^{a(f)} + \Delta W_{\text{дисп}}^{a(f)}]. \quad (1.1)$$

Здесь  $\Delta W_{\text{ор}}^{a(f)}$ ,  $\Delta W_{\text{инд}}^{a(f)}$  и  $\Delta W_{\text{дисп}}^{a(f)}$  – изменения энергии молекулы активатора, обусловленные взаимодействиями ориентационного, индукционного и дисперсионного характера.

Средняя энергия взаимодействия растворенной молекулы со средой определяется значениями ее дипольного момента  $\mu_i$ , поляризуемости  $\alpha_i$  (в соответствующем  $i$ -м электронном состоянии), другими молекулярными параметрами, а также величиной некоторого эффективного электрического поля, действующего на молекулу в растворе, обусловленного суммарным влиянием совокупности молекул растворителя [1]. Для определения сдвига  $\Delta\nu^{a(f)}$  спектра поглощения (испускания), обусловленного влиянием растворителя на исследуемую молекулу, необходимо знать электрическое поле, действующее на помещенную в раствор молекулу активатора. Для его расчета используются различные модельные представления. Наибольшее распространение в теории универсальных межмолекулярных взаимодействий получила модель Онзагера-Беттчера [10], в которой роль эффективного поля играет реактивное поле  $E_R$ . В этой модели молекула, помещенная в полярную жидкость, рассматривается как сферическая полость радиуса  $a$  (онзагеровский радиус молекулы), в центре которой располагается точечный диполь. Полость окружена сплошным бесструктурным диэлектриком, который характеризуется макроскопическими параметрами – статической диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и показателем преломления  $n$ . В модели Онзагера-Беттчера [10, 11] реактивное поле, действующее на растворенную молекулу, полагается пропорциональным величине ее дипольного момента в  $i$ -м электронном состоянии  $\mu_i$ :

$$E_R \sim \mu_i. \quad (1.2)$$

На основании модели Онзагера-Беттчера были получены выражения [5, 6, 12, 13], связывающие смещение частоты чисто электронного

перехода  $\Delta\nu^{a(f)}$  с характеристиками молекул активатора и растворителя:

$$hc\Delta\nu^{a(f)} = \frac{(2n^2 + 1)^2}{(n^2 + 2)^2} \left[ C_1^{a(f)} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) + C_2 \frac{n^2 + 1}{n^2 + 2} \right] + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_4 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (1.3)$$

Здесь

$$C_1^a = 2\mu_g (\mu_g - \mu_e \cos \vartheta) \frac{1}{a^3}, \quad C_1^f = 2\mu_e (\mu_g \cos \vartheta - \mu_e) \frac{1}{a^3},$$

$$C_2 = (\mu_g^2 - \mu_e^2) \frac{1}{a^3}, \quad C_3 = \frac{ne^2 f}{8\pi n \nu_0 a^3}, \quad C_4 = C_4' (\alpha_g - \alpha_e),$$

где  $\vartheta$  – угол между векторами дипольных моментов активатора в основном  $\bar{\mu}_g$  и возбужденном  $\bar{\mu}_e$  состояниях,  $\alpha_g$  и  $\alpha_e$  – поляризуемости молекулы активатора в основном и возбужденном состояниях,  $f$  – сила осциллятора,  $\nu_0$  – частота перехода молекулы активатора в парах,  $C_4'$  – параметр, зависящий от ряда характеристик растворенного вещества и растворителя.

Смещение спектров поглощения и люминесценции активатора, обусловленное действием растворителя, в общем случае неодинаково. Это приводит к тому, что растворитель вызывает изменение стоксового сдвига [12]:

$$\Delta\nu^{a-f} = \Delta\nu^a - \Delta\nu^f = \Delta C^{a-f} \left( \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right),$$

$$\Delta C^{a-f} = C_1^a - C_1^f = \frac{2}{hca^3} (\mu_g^2 + \mu_e^2 - 2\mu_g \mu_e \cos \vartheta). \quad (1.4)$$

Как следует из (1.4), переход от паров к раствору может сопровождаться только увеличением значения стоксового сдвига, причем для неполярных сред ( $\varepsilon \approx n^2$ )  $\Delta\nu^{a-f} \approx 0$  [12].

Введение функций универсальных взаимодействий  $f(\varepsilon, n)$  и  $\varphi(\varepsilon, n)$  позволило [13, 14] преобразовать выражения (1.3, 1.4) к виду, удобному для сопоставления с экспериментом:



$$hc\Delta\nu^{a(f)} = C_1^{a(f)} f^{a(f)}(\varepsilon, n), \quad (1.5)$$

$$hc\Delta\nu^{a-f} = \Delta C^{a-f} \varphi(\varepsilon, n). \quad (1.6)$$

Зависимости  $\Delta\nu^{a(f)}$  и  $\Delta\nu^{a-f}$  от функций универсальных взаимодействий  $f^{a(f)}(\varepsilon, n)$  и  $\varphi(\varepsilon, n)$  являются линейными для широкого класса сложных органических соединений в различных растворителях [13, 15, 16]. Отклонение же от линейности этих зависимостей позволяет обнаруживать специфические взаимодействия в исследуемых системах [13, 17].

Использование теории ММВ, основанной на модели Онзагера-Беттчера, позволяет находить целый ряд параметров, характеризующих молекулы активатора, таких, как  $\mu_g$ ,  $\mu_e$ ,  $\vartheta$  и т.д. (см., например, [18–20]).

Другим подходом для описания влияния ММВ на спектры сложных молекул является использование теоретических моделей, в которых сдвиги спектров непосредственно выводятся из микроскопических характеристик молекул активатора и растворителя, с заданием какой-то конкретной структуры ансамбля, включающего молекулу активатора и ближайшие к ней молекулы окружения. Например, в работах [21–23] система "растворенное вещество – растворитель" рассматривается как ансамбль, включающий одну молекулу активатора, окруженную  $N$  молекулами растворителя. При этом сольват состоит из системы концентрических координационных сфер с исследуемой полярной молекулой в центре. Энергия стабилизации всей системы включает потенциалы парных ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий, просуммированные по всем молекулам ансамбля. Смещение частоты электронного перехода  $\Delta\nu^{a(f)}$  в растворе относительно вакуума определяется разностью энергий стабилизации соответствующих комбинирующих состояний. В рамках этого подхода, в приближении слабого взаимодействия между активатором и молекулами растворителя по отношению к  $kT$ , выражения для  $\Delta\nu^{a(f)}$  в жидких растворах может быть представлено в следующем виде[22]:

$$hc\Delta\nu^{a(f)} = C_1^{a(f)}\varphi_{\text{ор}} + C_2\varphi_{\text{инд}} + C_3\varphi_{\text{дисп}}^e + C_4\varphi_{\text{дисп}}^g. \quad (1.7)$$

Здесь

$$C_1^{a(f)} = \pm(\mu_g^2 - \mu_g\mu_e \cos\vartheta), \quad C_2 = \mu_g^2 - \mu_e^2, \quad C_3 = -\alpha_e, \quad C_4 = -\alpha_g,$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{ор}} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^6} \cdot \left[ \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{kT} \mu^2 \right], \quad \Phi_{\text{инд}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^6} \cdot \alpha, \\ \Phi_{\text{дисп}}^e &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{r_i^6} \cdot \left[ \frac{3(I_u^0 - h\nu^f)I_v^0}{2(I_v^0 + I_u^0 - h\nu^f)} \cdot \alpha + \mu^2 \right], \\ \Phi_{\text{дисп}}^g &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{r_i^6} \cdot \left[ \frac{3I_u^0 I_v^0}{2(I_v^0 + I_u^0)} \cdot \alpha + \mu^2 \right],\end{aligned}$$

где  $r$  – расстояние между молекулами активатора и растворителя,  $\alpha$  поляризуемость молекул растворителя,  $I_{u(v)}^0$  – потенциал ионизации молекул активатора (растворителя).

Сравнительный анализ результатов, полученных на основе парных вандерваальсовских взаимодействий и результатов, полученных при использовании классической теории ММВ, в основу которой положена модель Онзагера-Беттчера, показал [24] хорошее качественное соответствие этих двух подходов.

Следует отметить, что в работах [21, 22] использовалось приближенное выражение для средней энергии ориентационных парных взаимодействий:

$$\langle U_p \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_{g(e)}^2 \mu^2}{r^6}, \quad (1.8)$$

которое справедливо только в предположении малости энергии взаимодействия молекулы активатора с каждой из молекул растворителя, входящей в ансамбль, т. е.

$$\frac{\mu_{g(e)} \mu}{r_i^3} \ll kT \quad (i=1, 2, \dots, N). \quad (1.9)$$

Погрешность приближенного выражения (1.8) для величины энергии ориентационного взаимодействия увеличивается с ростом  $\frac{\mu_{g(e)} \mu}{r_i^3}$ ,

и в случае характерных для растворов (производных фталимидов) значений дипольных моментов и молекулярных расстояний соотношение (1.8) нарушается уже при комнатных температурах [23].

## 1.2. ФЛУКТУАЦИИ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Флуктуации энергии межмолекулярных взаимодействий приводят к наблюдаемому в эксперименте неоднородному уширению спектров поглощения и испускания растворов, представляющих собой суперпозицию "элементарных" спектров молекул, с различной энергией взаимодействия со средой [25]. Непосредственным проявлением флуктуационного характера ММВ, т. е. наличия в растворе молекул активатора, различающихся по частотам чисто электронного перехода, может служить зависимость спектров люминесценции твердых растворов органических молекул от длины волны возбуждения [26–31], а также зависимость спектра возбуждения от частоты регистрации [32].

Один из подходов описания флуктуаций энергии межмолекулярных взаимодействий и связанного с ним уширения спектров рассмотрен в работе [33]. При этом для вычисления функции распределения молекул по частотам чисто электронного перехода  $\rho(\Delta\nu)$  за основу принята модель Онзагера-Беттчера, к которой применяется классическая теория термодинамических флуктуаций [34, 35]. Флуктуации реактивного поля, связанные с электронной поляризуемостью среды и молекулы активатора, по мнению авторов работы [33], должны быть исключены из рассмотрения. Такой подход позволяет определять статистические особенности межмолекулярных взаимодействий, не раскрывая явным образом молекулярной структуры окружения. На основании этой модели получено выражение для функции  $\rho(\Delta\nu)$  [33]:

$$\rho(\Delta\nu) \sim \exp\left\{-\frac{h^2(\Delta\nu - \langle \Delta\nu \rangle)^2}{2\Delta\nu^{a-f} kT}\right\}. \quad (1.10)$$

Из (1.10) следует, что функция распределения молекул по частотам 0-0-перехода описывается гауссовым контуром с дисперсией  $\sigma$ , одинаковой для поглощения и испускания:

$$\sigma = \frac{1}{h} \sqrt{\Delta\nu^{a-f} kT}. \quad (1.11)$$

Похожие результаты получены в работах с использованием других подходов [36–39], однако в предположении, что электрическое поле, создаваемое молекулами среды в области активатора, пропорционально величине дипольного момента последнего. На основании анализа выполнимости универсального соотношения между спектрами по-

глощения и люминесценции в жидких полярных растворах и в предположении гауссового вида функции  $\rho(\Delta\nu)$  также показано, что дисперсия функции  $\rho(\Delta\nu)$  должна определяться выражением (1.11) [30].

Таким образом, если ориентационная поляризация среды полем дипольного момента молекулы активатора линейна по отношению к величине последнего, то уширение описывается гауссовой кривой [33, 36]. В этом смысле исследование уширения спектров полярных растворов дает возможность судить о линейности поляризации окружения (реактивного поля), поскольку всякое отклонение от (1.11) и (1.12), как отмечается в работе [36], связано с отклонением от линейности зависимости  $\langle E_R \rangle$  от  $\mu_{g(e)}$ .

### 1.3. ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Одним из проявлений межмолекулярных взаимодействий в растворе является ориентационная релаксация молекул растворителя, вызванная изменением дипольного момента молекулы активатора при возбуждении и приводящая к релаксационному смещению спектра флуоресценции. Существенной характеристикой процесса релаксации служит соотношение между длительностью пребывания молекулы в возбужденном состоянии  $\tau_e$  и постоянной времени межмолекулярной релаксации  $\tau_R$ . В зависимости от соотношения величин  $\tau_e$  и  $\tau_R$  испускание может происходить из равновесного ( $\tau_e \gg \tau_R$ , жидкие растворы), неравновесного, Франк-Кондоновского ( $\tau_e \ll \tau_R$ , твердые растворы) и промежуточного ( $\tau_e \sim \tau_R$ , вязкие растворы) состояний [1, 5, 6, 41–45].

Варьируя температуру раствора, можно изменять длительность релаксации от  $10^{-11} - 10^{-12}$  с при комнатной температуре [46] до сколь угодно больших величин [44], т. е. осуществлять практически любые соотношения между  $\tau_e$  и  $\tau_R$ . При охлаждении растворов до области температур, когда длительность релаксации имеет порядок длительности свечения ( $\tau_e \sim \tau_R$ ), наблюдается резкий коротковолновой сдвиг спектра испускания [47–52]. При этом процесс затухания свечения сопровождается смещением мгновенных спектров люминесценции во времени в длинноволновую сторону со скоростью, определяемой  $\tau_R$  [44]. Как следствие этого процесса, затухание на отдельных частотах

наблюдаемого спектра различается как по своей длительности [44, 53–55], так и по виду закона затухания [43, 44].

Влияние релаксационных процессов на положение спектров люминесценции при произвольном соотношении между  $\tau_e$  и  $\tau_R$  описано на основе модели Онзагера-Беттчера [6, 42, 44, 56, 57]. При этом для получения зависимости величины реактивного поля, а следовательно, и положения спектра излучения от времени, использовалась модель Дебая [10, 58, 59]. Согласно модели Дебая, при ступенчатом включении внешнего поля  $\vec{E}_0$  электрическая индукция, вследствие ориентационной релаксации полярных молекул с дипольным моментом  $\mu$ , нарастает по экспоненциальному закону. Существенным допущением в этой модели является предположение о малости величины электрического поля  $E_0$ , т. е.  $\mu E_0 \ll kT$ . Величина  $\tau_R$  в общем случае значительно отличается от времени диэлектрической релаксации растворителя (определенного из электрических измерений) и связано с  $\tau_d$  [42, 44, 51, 53]. Соотношение между этими величинами может быть записано в следующем виде [42]:

$$\tau_R = \tau_d \frac{(2n^2 + 1) - (n^2 - 1) \frac{2\alpha}{a^3}}{(2\varepsilon + 1) - (\varepsilon - 1) \frac{2\alpha}{a^3}}. \quad (1.12)$$

В предположении  $\frac{2\alpha}{a^3} \approx 0.5$  [42, 44] выражение (1.12) преобразуется к виду [42, 44]:

$$\tau_R = \tau_d \frac{(n^2 + 2)}{(\varepsilon + 2)}. \quad (1.13)$$

Для сильно полярных жидкостей  $\tau_R \sim 0.1\tau_d$  [44].

Непосредственные измерения методом импульсной наносекундной спектроскопии показали [60–62], что релаксационное смещение спектра люминесценции не может быть описано экспоненциальным законом. Для объяснения наблюдаемой в эксперименте неэкспоненциальной релаксации было высказано предположение [60], что полученные кинетические кривые лишь частично объясняются ориентационной релаксацией. Хорошо выраженную область субнаносекундной релаксации авторы работы [60] относят к процессу образования комплексов возбужденной молекулы с молекулой растворителя – эксиплексов.

Аналогичного мнения придерживаются авторы работы [55]. С другой стороны, развитая в работах [63–65] теоретическая модель позволяет интерпретировать экспериментальные зависимости [60–62] как полностью связанные с ориентационной релаксацией в среде. При этом используются представления о нескольких различных временах диэлектрической релаксации, характерных для некоторых растворителей [66–69]. В рамках этой модели релаксация спектра люминесценции описывается суммой экспоненциальных процессов, характеризующихся временами  $\tau_R^i$ , связанными с  $\tau_d^i$  через выражения (1.12), (1.13). Существенно, что при оценке относительного вклада релаксаций с временами  $\tau_R^i$  в смещение спектров, следует учитывать [64] нелинейность зависимости величины реактивного поля от  $\epsilon$  и  $n$ . Поэтому относительный вклад высокочастотных релаксаций в смещение спектра может оказаться весьма существенным [64], в то время как в диэлектрической релаксации высокочастотные составляющие проявляются слабо. Для некоторых растворителей (например, глицерин), как показывают диэлектрические измерения [70, 71], выделить несколько областей дисперсии, отвечающих дискретному набору времен релаксаций, не удастся. В этом случае для описания спектральной релаксации растворов производных фталимида в глицерине привлекается модель непрерывно распределенного времени релаксации [72, 73].

Логично каждому из времен релаксаций сопоставить конкретный вид межмолекулярного движения. Принято считать [67], что за медленные компоненты отвечают ассоциированные комплексы молекул растворителя. Однако, как указывается в работе [74], ориентация таких групп, возможная в макроскопическом поле радиочастоты, представляется маловероятной в микроскопическом поле молекулы активатора, характеризуемой значительной неоднородностью. Кроме того, как отмечено авторами работы [75], в рамках такого подхода не учитывается влияние возбужденной молекулы активатора на подвижность молекул растворителя. В работах [75, 76] высказывается предположение, что основной причиной неравномерного смещения мгновенного спектра является значительное влияние взаимодействия в системе "активатор-сольват" на время переориентации молекул растворителя.

## Глава 2.

### **ПРОЯВЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВО ВЛИЯНИИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

В теории ММВ, основанной на модели Онзагера-Беттчера, реактивное поле, действующее на растворенную молекулу, полагается пропорциональным величине ее дипольного момента в  $i$ -м электронном состоянии  $\mu_i$ , т. е.  $E_R \sim \mu_i$ . Это, по существу, означает, что в данной теории не принимаются во внимания эффекты, связанные с насыщением энергии ориентационного взаимодействия активатора со средой (диэлектрическое насыщение). В то же время простые оценки показывают, что это допущение не является безоговорочным [36]. В данной главе мы рассмотрим эффекты, связанные с диэлектрическим насыщением, и примеры, где они могут проявиться в эксперименте.

#### **2.1. РАСЧЕТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО ЧАСТОТАМ 0-0-ПЕРЕХОДА**

В качестве теоретической базы для расчета функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода воспользуемся моделью [77], основанной на методе Монте-Карло, в которой не накладываются какие-либо ограничения на величину энергии взаимодействия молекулы активатора с растворителем. Молекулу активатора представим сферой радиуса  $R_a$ , вокруг которой разместим  $n$  молекул растворителя так, чтобы они образовывали плотно упакованную первую координационную сферу. Молекулы растворителя также положим сферическими радиуса  $r_s$ . Дипольные моменты активатора и растворителя будем считать точечными и расположенными в центрах сфер. Ограничимся рассмотрением чисто ориентационных диполь-дипольных взаимодействий. На правомочность такого допущения при рассмотрении уши-



рения спектров полярных растворов сложных молекул указывалось авторами работ [33, 36–38]. Направим вектор  $\vec{\mu}_g$  дипольного момента молекулы активатора вдоль оси  $Z$ . Создаваемое молекулами растворителя электрическое поле  $\vec{E}$  (аналог реактивного поля) для каждой конкретной ячейки, в отличие от среднего по ансамблю, не будет совпадать по направлению с осью  $Z$  (см. рис. 2.1). С учетом принципа Франка-Кондона (по отношению к ориентационным координатам активатора и растворителя) можно записать выражение для сдвига частоты перехода в данной ячейке по отношению к частоте перехода в вакууме:

$$h\Delta\nu = U_e - U_g, \quad (2.1)$$

где  $U_g$  и  $U_e$  – энергии взаимодействия молекулы активатора со средой в основном и возбужденном (Франк-Кондоновском) состояниях соответственно.

$$U_{g(e)} = -\vec{\mu}_{g(e)} \cdot \vec{E}. \quad (2.2)$$

Из (2.1) и (2.2) следует:

$$\Delta\nu = -\frac{E}{h} [\mu_e (\sin\theta \sin\vartheta \cos(\alpha_1 - \alpha_2) + \cos\theta \cos\vartheta) - \mu_g \cos\vartheta]. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) связывает искомую функцию  $\rho(\Delta\nu)$  с функцией флуктуаций реактивного поля по величине и направлению  $G(E, \theta)$ .

Остановимся на процедуре расчета  $G(E, \theta)$ . За основу возьмем метод Монте-Карло, который основан на замене интегрирования в выражении для конфигурационного интеграла усреднением по множеству случайных событий, образующих цепь Маркова с постоянными вероятностями перехода [78]. Итак, всем молекулам, входящим в ячейку, присваиваются номера от 0 до  $n$ , затем генерируется целое случайное число от 0 до  $n$ , и выбранная таким образом молекула поворачивается на угол  $\gamma = A\eta$  в произвольном направлении. Здесь  $\eta$  – случайное число, равномерно распределенное на отрезке  $[-1, 1]$ ;  $A$  – максимальное

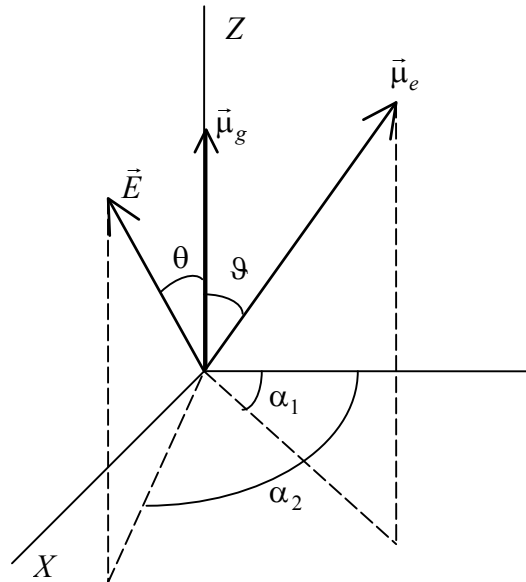


Рис. 2.1.



значение  $\eta$  (от выбора  $A$  решение не зависит, величина  $A$  влияет только на скорость сходимости процедуры). Далее вычисляется суммарная потенциальная энергия молекул в ячейке с новой конфигурацией, получившейся после поворота молекулы:

$$W_{sum} = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j>i}^n V_{ij} \quad (2.4)$$

Здесь  $V_{ij}$  – энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул  $i$  и  $j$ . Если приращение энергии  $\Delta W_{sum}$  в результате поворота оказывается отрицательным, смещение "принимается" и данная молекула остается в новом положении. Если величина  $\Delta W$  положительная, то производится дополнительный выбор случайного числа  $\xi$ , равномерно распределенного на интервале  $0 < \xi < 1$ , и результат сравнивается с величиной  $\exp\left\{-\frac{\Delta W_{sum}}{kT}\right\}$ . Если оказывается, что  $\xi > \exp\left\{-\frac{\Delta W_{sum}}{kT}\right\}$ , то система возвращается в свое исходное положение. Вне зависимости от результата, т. е. от того, было принято смещение или нет, считается, что в цепи Маркова имел место один шаг. Описанная процедура повторяется до тех пор, пока система не достигнет равновесного состояния. Показано [79], что процедура подобного типа эквивалентна перебору всех состояний и приписанию каждой конфигурации веса  $\exp\left\{-\frac{\Delta W_{sum}}{kT}\right\}$ ; при этом система сравнительно быстро приближается к равновесию. В построенном таким образом "равновесном" ансамбле одна из конфигураций принимается за начальную, и данная процедура повторяется многократно, но на этом этапе на каждом шагу Марковской цепи вычисляется вектор электрического поля  $\vec{E}$ , создаваемый точечными диполями молекул растворителя в центре выделенной сферы, и вычисляются функции  $G(E, \theta)$  и  $\rho(\Delta\nu)$ . Отметим, что данная процедура расчета функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода в равной степени применима как для спектров поглощения, так и для спектров испускания (из равновесного состояния, т. е. когда  $\tau_e \gg \tau_R$ ).

Результаты таких расчетов свидетельствуют, что контур функции  $\rho(\Delta\nu)$  хорошо аппроксимируется гауссовым [77]. Таким образом, два параметра – положение центра тяжести спектра  $\langle \Delta\nu \rangle$  и дисперсия  $\sigma$  – практически исчерпывающим образом определяют вид функции  $\rho(\Delta\nu)$ .

$$\langle \Delta v \rangle = \frac{1}{4\pi^2 C} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Delta v(E, \theta) \cdot G(E, \theta) \sin \theta dE d\theta d\alpha_1 d\alpha_2, \quad (2.5)$$

$$C = \int_0^\infty \int_0^\pi G(E, \theta) \sin \theta dE d\theta. \quad (2.6)$$

Из (2.2), (2.3) и (2.5) для сдвига спектра в поглощении получим:

$$\langle \Delta v^a \rangle = \frac{\langle U_g \rangle}{h} \left( \frac{\mu_e}{\mu_g} \cos \vartheta - 1 \right). \quad (2.7)$$

Здесь  $\langle U_g \rangle$  – средняя энергия взаимодействия молекулы активатора, находящегося в основном состоянии, с растворителем:

$$\langle U_g \rangle = \frac{1}{C} \int_0^\infty \int_0^\pi \mu_g E \cos \theta \cdot G(E, \theta) \cdot \sin \theta dE d\theta. \quad (2.8)$$

Дисперсия  $\sigma_a$  функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода в поглощении  $\rho^a(\Delta v)$  может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma_a^2 = \frac{\sigma_g^2}{h^2} \left( \frac{\mu_e}{\mu_g} \cos \vartheta - 1 \right)^2 + \frac{1}{2h^2} \sigma_1^2 \left( \frac{\mu_e}{\mu_g} \right)^2 \sin^2 \vartheta, \quad (2.9)$$

где  $\sigma_g^2 = \langle U_g^2 \rangle - (\langle U_g \rangle)^2$  – дисперсия функции распределения молекул активатора, находящегося в основном состоянии, по энергиям взаимодействия с растворителем;  $\sigma_1^2 = \langle E^2 \rangle \mu_g^2 - \langle U_g \rangle^2$ .

Смысл второго слагаемого в выражении (2.9) заключается в том, что отсутствует взаимно однозначное соответствие между величинами  $U_g$  и  $U_e$ , а следовательно, и с  $\Delta v^a$ , что обусловлено непараллельностью векторов  $\vec{\mu}_g$  и  $\vec{E}$  для каждой ячейки.

Функция распределения молекул по частотам чисто электронного перехода  $\rho(\Delta v)$  в данной модели зависит от большого числа параметров ( $\mu_g, \mu_e, \vartheta, \mu, R_a, r_s, T$ ), поэтому для представления результатов численных расчетов в виде аппроксимационных формул целесообразно ввести некоторые обобщенные параметры. Рассмотрим вначале упрощенный вариант задачи: пренебрежем взаимодействием молекул растворителя между собой, и будем учитывать только взаимодействие

молекул растворителя с активатором. В этом случае распределение ориентаций молекул растворителя по углам относительно направления поля, создаваемого молекулой активатора, будет определяться единственным параметром:

$$X = \frac{\mu_g \mu}{R_{a-s}^3} \frac{1}{kT}, \quad (2.10)$$

где  $R_{a-s}$  – расстояние между точечными диполями молекул активатора и растворителя (напомним, что в выбранной нами модели эта величина одинакова для всех молекул растворителя, входящих в координационную сферу).

При одном и том же распределении ориентаций молекул растворителя по углам относительно электрического поля, создаваемого активатором, величины  $\langle U_g \rangle$ ,  $\sigma_g$  и  $\sigma_1$  пропорциональны  $\frac{\mu_g \mu}{R_{a-s}^3}$ , поэтому зависимости нормированных величин  $\tilde{U}_g$ ,  $\tilde{\sigma}_g$  и  $\tilde{\sigma}_1$ , которые определяются выражениями (2.11), от  $X$  являются универсальными характеристиками для модели, в которой пренебрегается взаимодействием молекул растворителя между собой.

$$\begin{aligned} \tilde{U}_g &= \langle U_g \rangle \frac{R_{a-s}^3}{\mu_g \mu}, \\ \tilde{\sigma}_g &= \sigma_g \frac{R_{a-s}^3}{\mu_g \mu}, \\ \tilde{\sigma}_1 &= \sigma_1 \frac{R_{a-s}^3}{\mu_g \mu}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Для учета взаимодействия молекул растворителя между собой введем параметр

$$Y = \frac{\mu^2}{r_{s-s}^3} \cdot \frac{1}{kT}, \quad (2.12)$$

аналогичный по виду  $X$ , но характеризующий взаимодействие между соседними молекулами растворителя. В выражении (2.12)  $r_{s-s}$  – расстояние между центрами соседних молекул растворителя. Нетрудно показать, что в этом случае два параметра  $X$  и  $Y$  однозначно характе-

ризуют распределение ориентаций молекул растворителя по углам относительно электрического поля, создаваемого активатором. Параметры  $X$  и  $Y$  – по существу отношение к  $kT$  энергий взаимодействия молекулы активатора с одной из молекул растворителя и двух соседних молекул растворителя между собой (без учета углов между диполями) соответственно.

Результаты расчетов величин  $\tilde{U}_g$ ,  $\tilde{\sigma}_g$  и  $\tilde{\sigma}_1$ , выполненные методом Монте-Карло, представим в виде следующих аппроксимационных формул (ошибка аппроксимации не превышает 3%).

$$\tilde{U}_g = 15.92 \cdot \{1 - \exp[-F(X, Y)]\}. \quad (2.13)$$

$$\tilde{\sigma}_g, \tilde{\sigma}_1 = \frac{0.199}{A + \exp(-Q^2(X, Y))}. \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{F} = \frac{(c_1 + c_2 Y + c_3 Y^2)}{X} + X \cdot [c_4 + c_5 \exp(c_6 Y)]. \quad (2.15)$$

$$A = b_1 + b_2 Y + b_3 Y^2, \quad (2.16)$$

$$1/Q(X, Y) = d_1 + d_2 X + d_3 X^2 + d_4 Y + d_5 XY + d_6 X^2 Y + d_7 Y^2 + d_8 XY^2 + d_9 X^2 Y^2. \quad (2.17)$$

Коэффициенты  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ , входящие в состав выражений (2.14–2.17), представлены в табл. 2.1. Выражения (2.13) и (2.14) пригодны для  $0 \leq X, Y \leq 14.5$ .

Таблица 2.1

**Значения коэффициентов, входящих в аппроксимационные выражения (2.13–2.17)**

$i$	$c_i$	$b_i$		$d_i$	
		$\tilde{\sigma}_g$	$\tilde{\sigma}_1$	$\tilde{\sigma}_g$	для $\tilde{\sigma}_1$
1	-1.598	0.07429	0.0530	0.3975	0.3838
2	-2.635	0.03774	0.0257	0.0786	0.0367
3	-0.146	$1.235 \cdot 10^{-3}$	$-8.1 \cdot 10^{-4}$	$3.13 \cdot 10^{-4}$	0.00137
4	0.02696			$8.13 \cdot 10^{-4}$	$-2.64 \cdot 10^{-3}$
5	0.0449			$-4.2 \cdot 10^{-2}$	0.0176
6	-1.38			$1.16 \cdot 10^{-3}$	$-9.67 \cdot 10^{-4}$
7				$1.14 \cdot 10^{-3}$	$5.17 \cdot 10^{-4}$
8				$2.84 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
9				$-7.7 \cdot 10^{-5}$	$-8.4 \cdot 10^{-5}$

При  $R_{a-s} = r_{s-s}$  число молекул растворителя  $n$ , соответствующее плотному заполнению первой координационной сферы, равно 12. Во-

общее говоря, для ансамблей с  $R_{a-s} \neq r_{s-s}$  следовало бы проводить самостоятельные расчеты функции распределения  $G(E, \theta)$  (а следовательно, и величин  $\tilde{U}_g$ ,  $\tilde{\sigma}_g$  и  $\tilde{\sigma}_1$ ) для каждого значения  $n$ , соответствующего плотной упаковке молекул. Однако мы приведем алгоритм, с помощью которого и для  $R_{a-s} \neq r_{s-s}$  можно (с некоторым приближением) использовать результаты расчетов, полученных для  $R_{a-s} = r_{s-s}$ , т. е. при  $n = 12$ . Прежде всего из геометрического рассмотрения следует, что при плотной упаковке первой координационной сферы

$$n \approx 3 \left( 1 + \frac{R_a}{r_s} \right). \quad (2.18)$$

Нетрудно показать, что при  $R_{a-s} \neq r_{s-s}$  величина  $\tilde{U}_g$  должна быть увеличена в  $\frac{n}{12}$  раз, а  $\tilde{\sigma}_g$  и  $\tilde{\sigma}_1$  в  $\sqrt{\frac{n}{12}}$  раз.

На основании расчетов, проведенных методом Монте-Карло (без каких-либо ограничений на величину энергии взаимодействия молекулы активатора с растворителем), показано [77], что для вполне реалистичных молекулярных параметров зависимость величины реактивного поля от дипольного момента молекулы активатора отклоняется от линейной. Однако провести эксперимент, подтверждающий эти результаты, проблематично. Поэтому рассмотрим некоторые косвенные проявления диэлектрического насыщения, а именно проанализируем свойства функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода.

## 2.2. НАСЫЩЕНИЕ РЕАКТИВНОГО ПОЛЯ И ОСОБЕННОСТИ УШИРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

Некоторые общие свойства функций  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$  могут быть получены и без детального анализа конкретной модели раствора. Так, в работе [38] на основании самых общих соображений показано, что равновесные функции уширения  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$  (для переходов с поглощением и испусканием соответственно) связаны соотношением

$$\frac{\rho^f(\Delta\nu)}{\rho^a(\Delta\nu)} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\nu}{kT}\right). \quad (2.19)$$

Для получения более детальных характеристик функции

$\rho(\Delta\nu)$  необходимо рассмотрение свойств конкретной модели раствора. Ограничимся только ориентационными диполь-дипольными взаимодействиями, т. е. не будем учитывать индукционную и дисперсионную составляющие (правомочность этого допущения обоснована в работах [33, 36–38]). Кроме того, положим, что векторы дипольных моментов  $\vec{\mu}_g$  и  $\vec{\mu}_e$  для основного и возбужденного состояний параллельны. Как станет ясно из дальнейшего, это допущение не повлияет на выводы и сделано в целях упрощения рассуждений. Сдвиги спектров поглощения и испускания относительно вакуума можно записать:

$$\langle \Delta\nu^a \rangle = -\frac{1}{h} \langle E_\mu^g \rangle (\mu_e - \mu_g) = \frac{1}{h} \langle U_g \rangle \left( \frac{\mu_e}{\mu_g} - 1 \right), \quad (2.20)$$

$$\langle \Delta\nu^f \rangle = -\frac{1}{h} \langle E_\mu^e \rangle (\mu_e - \mu_g) = \frac{1}{h} \langle U_e \rangle \left( 1 - \frac{\mu_g}{\mu_e} \right). \quad (2.21)$$

Для связи  $\sigma_{a(f)}$  с дисперсиями функций распределения молекул по энергиям в основном и возбужденном состояниях  $\sigma_{g(e)}$  и дисперсиями проекции реактивного поля  $\delta E_\mu^{g(e)}$  на направление дипольного момента активатора имеют место соотношения:

$$\sigma_a = \frac{1}{h} \delta E_\mu^g |\mu_e - \mu_g| = \sigma_g \left| \frac{\mu_e}{\mu_g} - 1 \right|, \quad (2.22)$$

$$\sigma_f = \frac{1}{h} \delta E_\mu^e |\mu_e - \mu_g| = \sigma_e \left| 1 - \frac{\mu_g}{\mu_e} \right|, \quad (2.23)$$

где  $\delta E_\mu^{g(e)} = \sqrt{\langle (E_\mu^{g(e)})^2 \rangle - (\langle E_\mu^{g(e)} \rangle)^2}$ .

Дальнейшие рассуждения и выводы существенным образом зависят от того, в каком виде задавать связь  $\langle E_\mu^{g(e)} \rangle$  и  $\mu_{g(e)}$ . В случае линейной зависимости величины реактивного поля от дипольного момента активатора функции  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$  должны иметь гауссовый вид [33, 36]. Нетрудно убедиться, что из допущения (1.2) вытекает еще ряд весьма жестких ограничений на свойства функций  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$ . Так, например, если функция  $\rho^a(\Delta\nu)$  описывается гауссовым контуром,

то в соответствии с (2.19)  $\rho^f(\Delta\nu)$  – тоже гауссовый контур с той же дисперсией, т. е.  $\sigma_f = \sigma_a$ . Отметим, что  $\sigma_{a(f)}$  связана с изменением стоковского сдвига при растворении  $\Delta\nu^{a-f}$  выражением (1.11) [33, 36–38]. При условии (1.2), как легко показать, величина дисперсии  $\delta E_{\mu}^{g(e)}$  проекции реактивного поля на направление дипольного момента активатора для равновесного состояния не зависит от величины дипольного момента последнего. Для частного случая параллельности векторов дипольных моментов активатора в основном и возбужденном состояниях это следует из соотношений (2.22), (2.23), а также из равенства  $\sigma_f = \sigma_a$ . Более того, т. к. величина дипольной поляризации среды  $\sim \frac{1}{T}$ , получаем:

$$\Delta\nu^{a-f} \sim \frac{1}{T}. \quad (2.24)$$

Из (1.11) и (2.24) следует независимость дисперсии  $\sigma_{a(f)}$  равновесных функций распределения молекул по частотам 0-0-перехода для спектров поглощения и испускания от температуры:

$$\sigma_{a(f)}(T) = \text{const}. \quad (2.25)$$

Таким образом, в случае линейной зависимости величины реактивного поля от дипольного момента молекулы активатора, т. е. в случае отсутствия "насыщения" в ориентациях дипольных молекул растворителя в поле, создаваемом активатором, функции распределения  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$  должны обладать рядом свойств:

1. Равенство дисперсий  $\sigma_f = \sigma_a$ .
2. Равновесные функции  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$  описываются гауссовым контуром.
3. Дисперсия равновесных функций распределения молекул по частотам 0-0-перехода  $\sigma_{a(f)}$  для спектров поглощения и испускания не зависит от температуры.

Прежде чем переходить к анализу экспериментальных результатов, рассмотрим причины, которые могут приводить к отклонению характеристик функций  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$  от перечисленных в пунктах 1–3. С этой целью воспользуемся результатами расчетов выполненных с использованием модели, описанной в 2.1. На рис. 2.2 приведены зави-

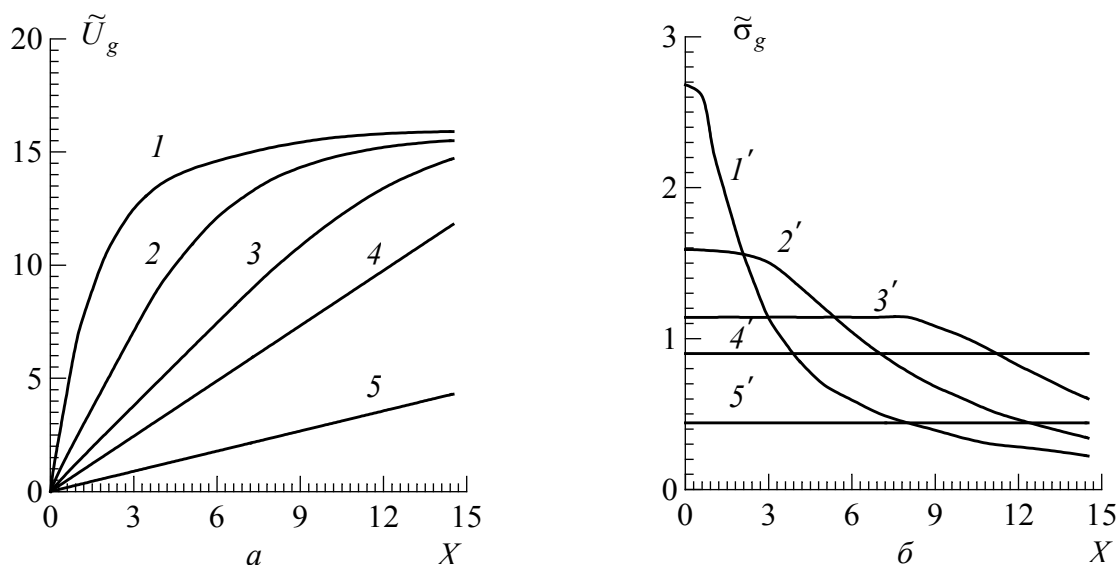


Рис. 2.2. Зависимости  $\tilde{U}_g$  (а) и  $\tilde{\sigma}_g$  (б) от параметра  $X$ .  
 $Y=0$  (1, 1'), 1.45 (2, 2'), 2.9 (3, 3'), 4.35 (4, 4'), 14.5 (5, 5')

симости  $\tilde{U}_g(X)$  (рис. 2.2 а) и  $\tilde{\sigma}_g(X)$  (рис. 2.2 б). При фиксированных  $\mu$  и  $R_{a-s}$  величина  $\tilde{U}_g$  пропорциональна средней проекции реактивного поля  $\langle E_{\mu}^{g(e)} \rangle$  на направление вектора  $\bar{\mu}_{g(e)}$ , а  $\tilde{\sigma}_g \sim \delta E_{\mu}^{g(e)}$  (при параллельности векторов  $\bar{\mu}_g$  и  $\bar{\mu}_e$ ).

Обратимся вначале к рассмотрению кривых 1 и 1', соответствующих отсутствию взаимодействия молекул растворителя между собой ( $Y=0$ ). Как видно из рис. 2.2, при  $X < 1$  имеет место линейная зависимость  $\tilde{U}_g(X)$ , т. е. пропорциональность величины проекции реактивного поля  $\langle E_{\mu}^{g(e)} \rangle$  как величине дипольного момента молекулы активатора  $\mu_{g(e)}$ , так и обратной температуре  $\frac{1}{T}$ . Независимость  $\tilde{\sigma}_g$ , а следовательно, и дисперсии проекции реактивного поля  $\delta E_{\mu}^{g(e)}$  от температуры (при  $\mu_{g(e)} = \text{const}$ ) и от величины дипольного момента (при  $T = \text{const}$ ) в диапазоне  $X < 1$  непосредственно следует из рис. 2.2 б. Однако при  $X > 1$  наблюдается отступление от линейности для зависимости  $\tilde{U}_g(X)$  (рис. 2.2 а, кривая 1) и падение  $\tilde{\sigma}_g$  при возрастании  $X$  (рис. 2.2 б, кривая 1'), что является результатом насыщения реактивного поля. С качественной точки зрения причина падения дисперсии



проекции реактивного поля по мере увеличения  $\mu_{g(e)}$  или  $\frac{1}{T}$  очевидна: молекулы растворителя сильнее выстраиваются в поле, создаваемом молекулой активатора, в результате чего флуктуации уменьшаются.

Кривые 2–6 и 2'–6' (рис. 2.2) соответствуют последовательному увеличению взаимодействия между молекулами растворителя. Полагая, что изменение параметра  $X$  осуществляется только путем изменения дипольного момента активатора  $\mu_{g(e)}$ , из рассмотрения кривых 1–6 и 1'–6' (рис. 2.2) получаем, что при больших значениях параметра  $Y$  насыщение реактивного поля с ростом  $\mu_{g(e)}$  достигается при больших значениях параметра  $X$ , т. е. пропорциональность  $\langle E_{\mu}^{g(e)} \rangle$  величине  $\mu_{g(e)}$  и независимость дисперсии от  $\mu_{g(e)}$  имеет место в более широких пределах изменения параметра  $X$ . С качественной стороны это объясняется тем, что взаимодействие молекул растворителя между собой препятствует их выстраиванию в поле молекулы активатора, что отдаляет насыщение.

Независимость  $\tilde{\sigma}_g$  от величины дипольного момента активатора по существу означает равенство дисперсий  $\sigma_f = \sigma_a$ , что непосредственно следует из соотношений (2.11), (2.23), (2.24). Таким образом, насыщение реактивного поля может проявляться в неравенстве дисперсий функций распределения молекул по частотам 0-0-перехода в поглощении и испускании, а именно  $\sigma_a > \sigma_f$  при  $\mu_e > \mu_g$  (см. рис. 2.2).

Как уже отмечалось, если ориентационная поляризация среды полем дипольного момента молекулы активатора линейна по отношению к величине последнего, то функция распределения молекул по частотам 0-0-перехода описывается гауссовым контуром [33, 36], и всякое отклонение от (1.11) и (1.12), как отмечается в работе [36], связано с отклонением от линейности зависимости  $\langle E_{\mu}^{g(e)} \rangle$  от  $\mu_{g(e)}$ . Расчеты, проведенные методом Монте-Карло, свидетельствуют [80], что в области линейной зависимости величины  $\langle E_{\mu}^{g(e)} \rangle$  от  $\mu_{g(e)}$  (параметр  $X < 1$ ) функции  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$  с высокой точностью описываются гауссовым контуром. Однако и при значениях молекулярных параметров, когда наблюдается сильное отклонение от линейности в зависимости реактивного поля от величины дипольного момента ак-

тиватора, форма функции распределения  $\rho^a(\Delta\nu)$  незначительно отклоняется от гауссового контура (см. рис. 2.3). Несмотря на то что в этом случае контур функции  $\rho^a(\Delta\nu)$  обладает асимметрией, столь малое отклонение от гауссового вида вряд ли обнаружимо в эксперименте. Именно поэтому анализ формы функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода не эффективен с точки зрения обнаружения диэлектрического насыщения. Расчет мы проводили без учета взаимодействия молекул растворителя между собой с целью наиболее четко продемонстрировать влияние эффекта насыщения реактивного поля на форму контура функции уширения, так как взаимодействие молекул растворителя между собой препятствует их выстраиванию в поле молекулы активатора, и в результате эффект насыщения наблюдается при значительно больших значениях дипольного момента активатора.

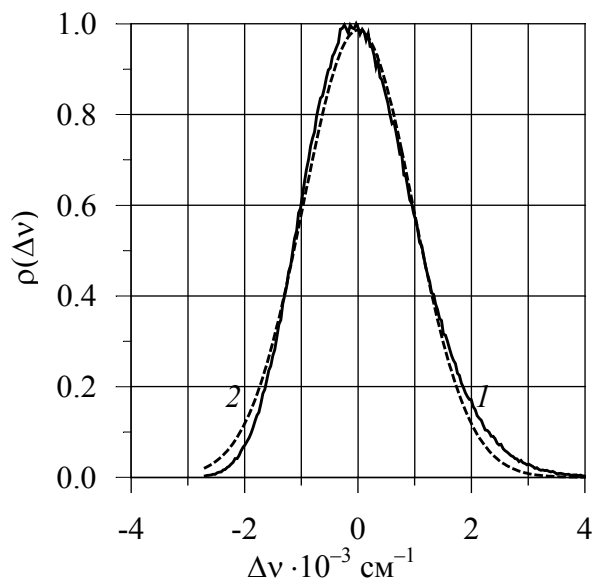


Рис. 2.3. Функция распределения молекул по частотам 0-0-перехода (1), гауссов контур (2).  $\mu_g = 10$ ,  $\mu = 1.7D$ ;  $R_a = 3$ ,  $r = 1.6 \text{ \AA}$ ;  $X = 4.36$

Перейдем к температурным зависимостям дисперсии функции уширения. На рис. 2.4 приведены зависимости дисперсии  $\sigma_g$  от температуры, рассчитанные в приближении, когда не учитываются взаимодействия молекул растворителя между собой. Видно, что при малых значениях дипольного момента активатора величина  $\sigma_g$  не зависит от температуры (рис. 2.4, кривые 1, 2). Для больших значений  $\mu_g$ , при которых реактивное поле нелинейно зависит от дипольного момента активатора,  $\sigma_g$  увеличивается с ростом температуры (кривые 3–4).

На рис. 2.5 приведены зависимости  $\sigma_g(T)$ , рассчитанные без пренебрежения взаимодействием молекул растворителя между собой. Из рисунка видно, что даже при малых значениях дипольного момента молекулы активатора с увеличением температуры на-

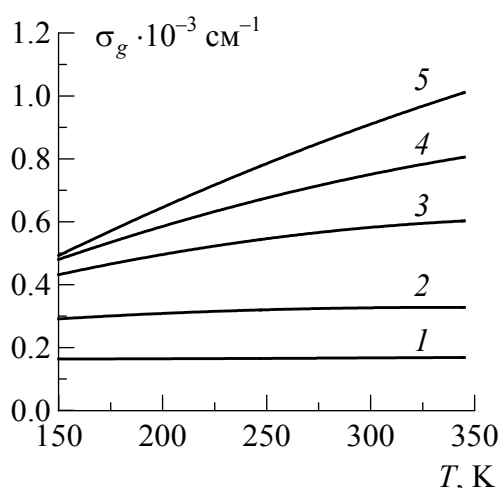


Рис. 2.4. Зависимости  $\sigma_g$  от температуры. Расчет выполнен без учета взаимодействия молекул полярного растворителя между собой.  $\mu_g = 0.5$  (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4), 10 D (5);  $\mu = 1D$ ;  $R_a = 3$ ,  $r = 1.6 \text{ \AA}$

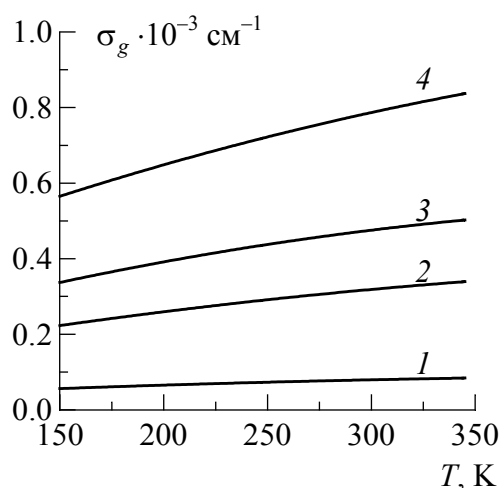


Рис. 2.5. Зависимости  $\sigma_g$  от температуры. Расчет выполнен с учетом взаимодействия молекул полярного растворителя между собой.  $\mu_g = 0.5$  (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4), 10 D (5);  $\mu = 1D$ ;  $R_a = 3$ ,  $r = 1.6 \text{ \AA}$

блюдается рост  $\sigma_g$ . Следует отметить, что в данном случае зависимость дисперсии функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода обусловлена не отклонением от линейности зависимости  $\langle E_\mu^{g(e)} \rangle$  от  $\mu_{g(e)}$ , а взаимодействием молекул растворителя между собой, которое препятствует насыщению реактивного поля. Таким образом, дисперсия функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода возрастает при увеличении температуры. При этом наряду с насыщением реактивного поля имеет место и дополнительная причина роста  $\sigma_{a(f)}$ , а именно, по мере увеличения температуры уменьшается взаимная корреляция в ориентациях дипольных моментов растворителя, что можно трактовать как увеличение "эффективного" дипольного момента для растворителя.

### 2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УШИРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Экспериментальное определение функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода представляет собой задачу достаточно сложную как в экспериментальном, так и в математическом плане. Известно, что сложные молекулы обладают сплошными диффузными спектрами шириной порядка нескольких тысяч  $\text{см}^{-1}$ , а у наиболее рас-

пространенных в спектроскопии ММВ фталимидов ширина на высоте спектров составляет  $3 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Вместе с тем простая оценка по формуле (1.11) показывает, что типичное значение дисперсии  $\sigma$  порядка  $600 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, флуктуации энергии диполь-дипольных взаимодействий приводят лишь к относительно слабому уширению электронных спектров сложных молекул.

В работе [81] была предпринята попытка математического решения задачи отыскания функции распределения  $\rho^a(\Delta\nu)$  и контуров не уширенных спектров поглощения и люминесценции (характерных для вакуума), исходя из набора спектров люминесценции твердых полярных растворов для различных частот возбуждения. При этом задача формулировалась в виде интегрального уравнения:

$$I_f(\nu_{ex}, \nu_{reg}) = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu) I_f^0(\nu_{reg} - \Delta\nu) \rho^a(\Delta\nu) d(\Delta\nu), \quad (2.26)$$

где  $I_f(\nu_{ex}, \nu_{reg})$  – интенсивности флуоресценции для твердого полярного раствора, зависящие от частот возбуждения и регистрации;  $\varepsilon^0(\nu)$  и  $I_f^0(\nu)$  – "элементарные" спектры поглощения и флуоресценции соответственно.

Для решения интегрального уравнения (2.26) использовалось преобразование Фурье.

Известно, что интегральные уравнения относятся к классу некорректных задач [82], т. е. малые экспериментальные погрешности в определении спектров  $I_f(\nu_{ex}, \nu_{reg})$  могут привести к срыву решения. Поэтому желательно применять методы регуляризации и воспользоваться априорной информацией о виде искомой функции. Наиболее целесообразным представляется искать функцию  $\rho(\Delta\nu)$  в виде гауссового контура, т. е., по существу определять лишь один параметр –  $\sigma$ . Для нахождения дисперсии функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода воспользуемся методикой, предложенной в работах [40, 83, 84]. В предположении, что функция  $\rho^a(\Delta\nu)$  является гауссовым контуром, зависимость положения центра тяжести спектра люминесценции  $\langle \nu_f \rangle$  от частоты возбуждения связана со спектром возбуждения люминесценции при интегральной регистрации следующим соотношением [40, 83, 84]:

$$\langle \nu_f \rangle = \text{const} - \sigma^2 \frac{d\phi(\nu_{ex})}{d\nu_{ex}} \cdot \frac{1}{\phi(\nu_{ex})}, \quad (2.27)$$

где  $\phi(\nu_{ex})$  – спектр возбуждения люминесценции при интегральной регистрации.

На рис. 2.6 приведены спектры флуоресценции 3-амино-N-метилфталимида в этаноле при температуре 123 К (кривые 1, 2), спектр возбуждения при интегральной регистрации (кривая 3) и зависимость положения центра тяжести спектра люминесценции от частоты возбуждения (кривая 4) [80]. Эти же результаты представлены на рис. 2.7. в координатах  $\langle \nu_f \rangle$  от  $\frac{d\phi}{d\nu} \cdot \frac{1}{\phi}$  (кривая 1). Перед дифферен-

цированием исходный спектр возбуждения сглаживался по методике, основные идеи которой изложены в работах [85–87]. Аналогичные зависимости для профлавина в пропиловом спирте при температуре 123 К (кривая 2) и для родамина 6Ж в глицерине,  $T=223$  К (кривая 3) представлены на рис. 2.7. Как видно из рис. 2.7, указанные зависимости линейны, что является еще одним подтверждением гауссовой формы функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода. Исходя из этих зависимостей, мы определили значения дисперсии функции распределения  $\rho^a(\Delta\nu)$  для 3-амино-N-метилфталимида в этаноле  $\sigma_a = 535 \text{ см}^{-1}$ , для профлавина в пропаноле –  $160 \text{ см}^{-1}$  и для родамина 6Ж в глицерине –  $220 \text{ см}^{-1}$ . Однако, как подчеркивалось ранее,

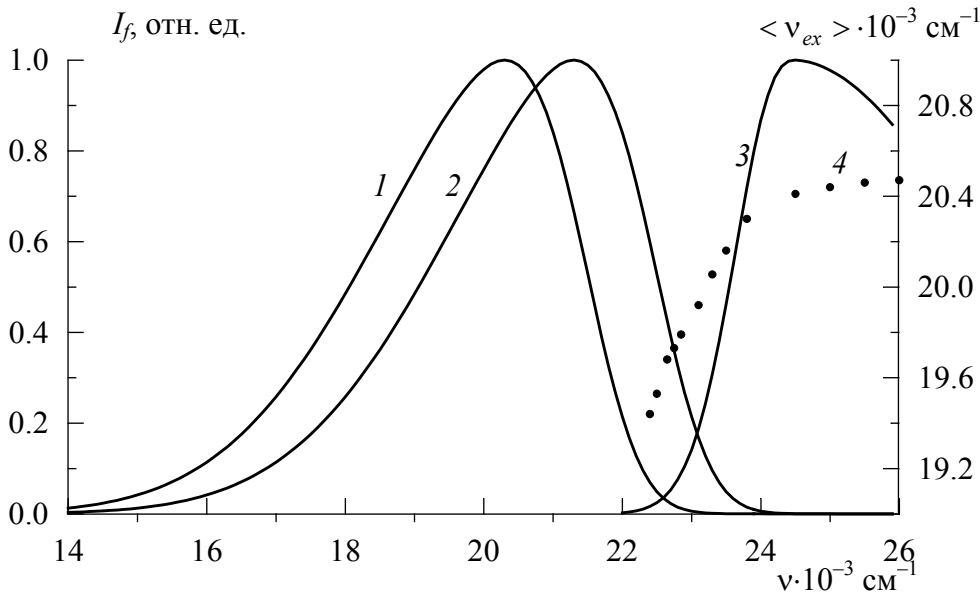


Рис. 2.6. Спектры флуоресценции (1, 2) и возбуждения флуоресценции (3) 3-амино-N-метилфталимида в этаноле,  $T = 123$  К. Зависимость центра тяжести спектра флуоресценции от частоты возбуждения (4).  $\nu_{ex} = 24\,520$  (1),  $22\,760 \text{ см}^{-1}$  (2)

даже в случае, когда имеет место сильное отклонение от линейности в зависимости реактивного поля от величины дипольного момента активатора, форма функций распределения  $\rho^a(\Delta\nu)$  незначительно отклоняется от гауссового контура. Именно поэтому анализ формы функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода не эффективен с точки зрения обнаружения насыщения реактивного поля.

Очевидно, что определение дисперсии функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода по зависимости положения центра тяжести спектра флуоресценции от частоты возбуждения возможно только для твердых растворов, т. е. для случая  $\tau_R \gg \tau_f$ . Кроме того, используя эту процедуру, нельзя определить параметры функции уширения для спектров испускания из равновесных по ориентационным координатам состояний, поскольку в твердых растворах распределение молекул по ориентационным координатам не всегда соответствует температуре опыта. Так, например, для глицериновых растворов при температуре  $-50^\circ\text{C}$  время установления равновесия в растворах 3-амино-N-метилфталимида, профлавина, родамина 6Ж составляло несколько часов [80], в то время как при комнатной температуре  $\tau_R \sim 10^{-10}$  с [50]. Для одноатомных спиртов температурный интервал между жидкими растворами и твердыми, как правило, еще меньше. Поэтому при работе с твердыми растворами нет уверенности, что распределение молекул растворителя, входящих в состав сольвата, по ориентационным координатам соответствует той температуре, при которой ведутся измерения. В результате температурный интервал, пригодный для измерений, может оказаться не более  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ .

С учетом этого обстоятельства исследование температурных зависимостей функции распределения молекул по частотам чисто элек-

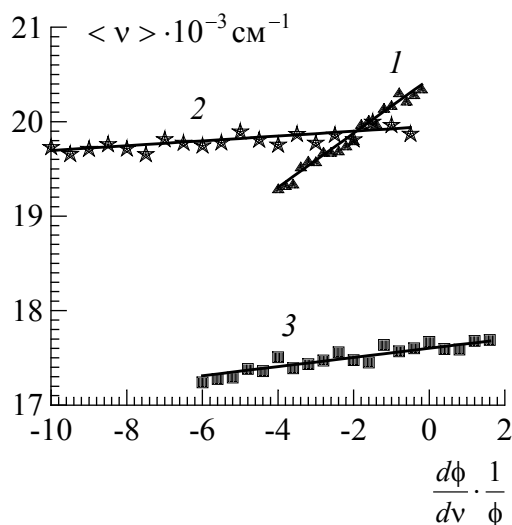


Рис. 2.7. Зависимости положения центра тяжести спектра флуоресценции от  $\frac{d\phi}{d\nu} \cdot \frac{1}{\phi}$  для 3-амино-N-метилфталимида в этаноле (1), профлавина в пропаноле (2) и родамина 6Ж в глицерине (3).  $T = 123$  (1,2) и  $223$  К (3)

тронного перехода  $\rho(\Delta\nu)$  целесообразно проводить в жидких растворах при таких температурах, чтобы время установления равновесия было много меньше времени жизни молекулы активатора в возбужденном состоянии, т. е. чтобы возбужденное состояние можно было считать равновесным. При этом выполнимость условия  $\tau_R \ll \tau_f$  легко контролируется по отсутствию зависимости положения спектра люминесценции от частоты возбуждения. Исследование жидких растворов представляет интерес еще и потому, что позволяет сравнивать характеристики функций  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$ . Для определения температурных зависимостей функций распределения  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$  (для основного и возбужденного состояний) в жидких растворах воспользуемся следующим интегральным уравнением:

$$I_{a(f)}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_f^0(\nu - \Delta\nu) \cdot \rho^f(\Delta\nu) d(\Delta\nu), \quad (2.28)$$

где  $I_{a(f)}(\nu)$  – спектр поглощения (флуоресценции) активатора в полярном растворителе,  $I_{a(f)}^0(\nu)$  – соответствующий "элементарный" спектр активатора.

В качестве "элементарного" контура  $I_{a(f)}^0(\nu)$  воспользуемся спектрами поглощения и флуоресценции в неполярном растворителе. На правомочность такого выбора указывалось, в частности, в работе [88]. Действительно, уширение спектров, обусловленное флуктуациями энергии индукционных и дисперсионных взаимодействий, существенно меньше ориентационного [36, 37, 89]. Кроме аргументов, содержащихся в работах [36, 37, 89], можно сослаться на результаты экспериментов с трехкомпонентными растворами [90], в которых трансляционная неоднородность является статической, что обнаруживается по зависимостям положения спектров люминесценции от частоты возбуждения. Существенно, что в тех же условиях для растворов в соответствующих индивидуальных растворителях указанные зависимости не наблюдались. Поскольку уширение в неполярных растворителях может быть обусловлено в основном трансляционной неоднородностью, последний аргумент свидетельствует в пользу того, что в неполярном растворителе уширение незначительное. В пользу малости уширения электронных спектров в неполярном растворителе свидетельствуют и результаты работы [12], согласно которым изменение

стоксова сдвига при растворении  $\Delta\nu^{a-f} \approx 0$  для неполярных сред ( $\epsilon \approx n^2$ ), в то время как  $\sigma \sim \sqrt{\Delta\nu^{a-f}}$  [33, 36–40, 89].

Непосредственное решение интегрального уравнения (2.28) с использованием методов регуляризации [91–94] не обеспечило надежного восстановления функции  $\rho^{a(f)}(\Delta\nu)$  для раствора 3-амино-N-метилфталимида в этаноле при той точности измерений, которая была достигнута в эксперименте [80]. Отрицательный результат объясняется малым различием форм спектров люминесценции 3-амино-N-метилфталимида в полярном и неполярном растворителях (см. рис. 2.8). Поэтому решение уравнения (2.28) мы нашли в предположении, что функция  $\rho(\Delta\nu)$  представляет собой гауссов контур, т. е. решение уравнения (2.28) свелось к отысканию единственного параметра – дисперсии функции уширения  $\sigma$ .

На рис. 2.9 представлены температурные зависимости дисперсии функции уширения  $\sigma_f$  для жидких растворов 3-амино-N-метилфталимида в различных спиртах. В качестве неполярного растворителя были выбраны гексан и пентан. В этих растворителях спектры флуоресценции 3-амино-N-метилфталимида полностью совпадают по форме, что может рассматриваться как дополнительный аргумент в пользу того, что в неполярных растворителях спектр практически не уширен.

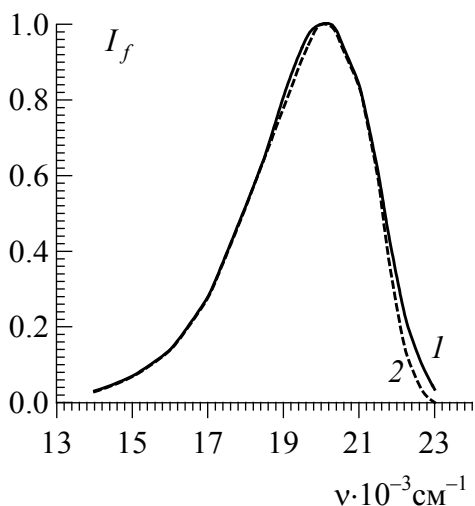


Рис. 2.8. Спектры флуоресценции 3-амино-N-метилфталимида в этаноле (1) и гексане (2).  $T = 297$  К. Спектр (2) смещен в низкочастотную область на  $3\,450\text{ см}^{-1}$

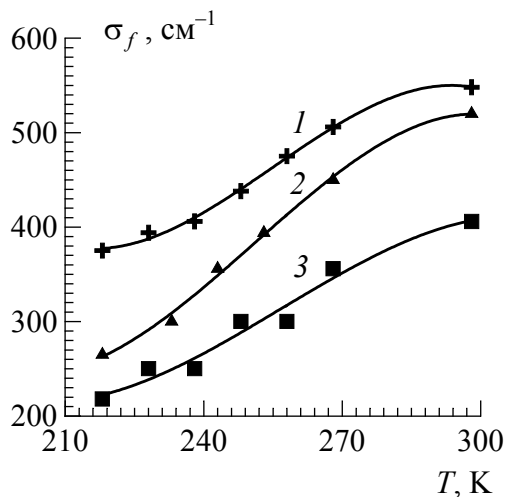


Рис. 2.9. Зависимости  $\sigma_f$  от температуры для раствора 3-амино-N-метилфталимида в метаноле (1), в этаноле (2) и бутаноле (3)



Как видно из рис. 2.9, дисперсии функции распределения молекул по частотам чисто электронного перехода  $\sigma_f$  существенно изменяется на сравнительно небольшом температурном интервале. Возрастание величины  $\sigma_f$  при увеличении температуры, как следует из теоретических расчетов, может быть обусловлено как насыщением реактивного поля, так и взаимодействием молекул растворителя между собой (см. рис. 2.4 и 2.5). Разделить же эти две причины, которые могут привести к зависимости дисперсии функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода от температуры, экспериментально невозможно.

Из теоретических расчетов следует, что нелинейность зависимости величины реактивного поля от дипольного момента молекулы активатора должна проявляться в неравенстве дисперсий функций распределения молекул по частотам 0-0-перехода в поглощении и испускании, а именно  $\sigma_a > \sigma_f$  при  $\mu_e > \mu_g$ . В табл. 2.2 приведены значения величин  $\sigma_a$  и  $\sigma_f$  для растворов 3-амино-N-метилфталимида в различных спиртах, определенные в предположении гауссового вида функций  $\rho^a(\Delta\nu)$  и  $\rho^f(\Delta\nu)$ , когда в качестве "элементарного" были выбраны спектры испускания и поглощения в гексане. Видно, что  $\sigma_a > \sigma_f$  во всех случаях. Это, в свою очередь, означает (см. соотношения (2.22), (2.23)), что дисперсия проекции реактивного поля на направление вектора дипольного момента молекулы активатора, находящегося в основном состоянии, больше, чем в возбужденном, т. е.  $\delta E_\mu^g > \delta E_\mu^e$ . Таким образом, неравенство дисперсий функций распределения молекул по частотам 0-0-перехода в поглощении и испускании ( $\sigma_a > \sigma_f$ ) спиртовых растворов 3-амино-N-метилфталимида находится в полном качественном соответствии с результатами теоретических расчетов и может служить экспериментальным доказательством проявления нелинейной зависимости величины реактивного поля от дипольного момента молекулы активатора.

Таблица 2.2

**Значения дисперсии функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода для спиртовых растворов 3-амино-N-метилфталимида**

Растворитель	$\sigma_a, \text{см}^{-1}$	$\sigma_f, \text{см}^{-1}$
метанол	1 920	540
этанол	1 440	550
изопропанол	1 660	420

## 2.4. КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Теоретическое описание явления ориентационной релаксации растворителя, базирующееся на моделях Онзагера Беттчера и Дебая, приводит к экспоненциальному закону релаксации спектра, со временем  $\tau_R$ , отличным от времени диэлектрической релаксации растворителя  $\tau_d$  (1.12, 1.13) [42, 44]. Для объяснения же неоднократно наблюдавшейся в эксперименте неэкспоненциальной релаксации с "субнаносекундным" этапом [60–62] привлекаются представления о нескольких временах диэлектрической релаксации [63–65], характерных для некоторых растворителей [66–69]. Таким образом, молекуле активатора отводится пассивная роль в процессе ориентационной релаксации: она лишь откликается изменением спектрального состава на дипольную релаксацию окружения, происходящую по закону, не зависящему от молекулы активатора.

Существенным допущением в модели Дебая, описывающей релаксацию дипольных молекул жидкости во внешнем электрическом поле, является предположение о малости величины энергии взаимодействия диполя с электрическим полем –  $\mu E_0 \ll kT$ . Следствием этого допущения является экспоненциальность релаксации и независимость ее скорости от величины внешнего поля  $E_0$ . В физике диэлектриков, для которой строилась данная модель, такое допущение оправдано, т.к. оно выполняется практически всегда. Например, для значения напряженности электрического поля  $E_0 = 10^8$  В/м энергия взаимодействия диполя в 1 Дебай будет составлять 0.01 от величины  $kT$  ( $T=300$  К). Однако для межмолекулярных электрических полей соотношение  $\mu E_0 \ll kT$  может нарушаться. Поэтому рассмотрим релаксацию диполя в электрическом поле и ориентационную релаксацию растворителя на фоне флуктуаций межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий без ограничений на величину  $\mu E_0$ . С этой целью воспользуемся следующей теоретической моделью [95]. Рассмотрим ячейку раствора, состоящую из дипольной молекулы активатора, вокруг которой расположено  $n$  молекул растворителя. Пренебрежем вращательной релаксацией активатора, т. е. положим, что в процессе ориентационной релаксации молекула активатора остается неподвижной, а весь процесс обусловлен вращением молекул растворителя. Последнее допущение основано на том, что вращательная релаксация растворителя происходит, как правило, значительно быстрее, чем поворот

молекулы активатора, в роли которой обычно выступает молекула красителя. Например, время ориентационной релаксации глицерина, полученное из спектроскопических экспериментов, порядка  $10^{-10}$  с при комнатной температуре [50]. В то же время известно, что при комнатной температуре степень поляризации для растворов многих органических красителей в глицерине близка к предельной. Поэтому время вращательной релаксации активатора  $\tau_R^a$  существенно превышает его время жизни в возбужденном состоянии, т. е.  $\tau_R^a > 10^{-8}$  с.

Как уже отмечалось, энергия взаимодействия  $U_{g(e)}$  диполя молекулы растворителя, входящего в состав ячейки, с электрическим полем, создаваемым молекулой активатора, может превышать  $kT$ . Поэтому воздержимся от непосредственного применения теории дипольной вращательной релаксации Дебая, разработанной в предположении (1.2). Однако за основу возьмем некоторые положения этой теории, которые не связаны с указанным допущением.

Так же, как и в теории ориентационной релаксации Дебая [59], сделаем следующие допущения:

1) вращательное движение в поле и стохастические повороты молекул, обусловленные вращательным броуновским движением, за малый промежуток времени  $\delta t$  независимы;

2) вращение молекул под действием электрического поля  $\vec{E}_0$  за временной интервал  $\delta t$  равномерное;

3) трение, обусловленное молекулярными ударами, пропорционально угловой скорости молекулы.

Таким образом, в соответствии с [59] угол поворота молекулы растворителя за промежуток времени  $\delta t$  можно представить в виде суммы двух углов:

$$\beta = \beta_f + \beta_{st}. \quad (2.29)$$

Здесь  $\beta_f = \frac{\mu E_0 \sin \chi}{\xi} \delta t$  – угол поворота дипольной молекулы под дей-

ствием электрического поля за временной интервал  $\delta t$ ;  $\chi$  – угол, образованный вектором дипольного момента молекулы растворителя  $\vec{\mu}$  с направлением электрического поля  $\vec{E}_0$ ;  $\beta_{st}$  – угол, определяющий стохастический поворот молекулы за временной промежуток  $\delta t$ . Его среднее значение может быть представлено следующим образом:

$$\langle \beta_{st} \rangle = \frac{4kT}{\xi} \delta t, \text{ где } \xi \text{ – коэффициент трения.}$$

Для описания кинетики дипольной ориентационной релаксации растворителя без ограничения  $\mu E_0 \ll kT$  проведем расчет по следующей схеме, сделав допущение, что молекулы растворителя не взаимодействуют между собой (формально заменив эти взаимодействия силой трения) [95]. Несмотря на некоторую идеализированность такой модели, она позволяет выявить некоторые общие закономерности. Пренебрежение взаимодействием молекул растворителя между собой дает возможность свести задачу к описанию независимой эволюции молекул растворителя в электрическом поле, создаваемом молекулой активатора. В рамках этого допущения возможна реализация следующей процедуры расчета. Для  $i$ -й молекулы растворителя в ячейке введем функцию  $\psi_g^i(\chi)$  распределения по углам  $\chi$ , которые образуют вектора  $\vec{\mu}$  дипольных моментов молекул растворителя с направлением электрического поля  $\vec{E}_g^i$ .  $\vec{E}_g^i$  – поле, создаваемое активатором, находящимся в основном состоянии, в точке расположения  $i$ -й молекулы растворителя. Для функции распределения ориентаций молекул растворителя относительно направления поля, создаваемого активатором, находящимся в основном состоянии, можно записать:

$$\Psi_g^i(\chi) = \frac{1}{C} \exp\left\{\frac{\mu E_g^i}{kT} \cos \chi\right\}, \quad (2.30)$$

где  $C$  определяется из условия нормировки  $\int_0^\pi \Psi_g^i(\chi) \sin \chi d\chi = 1$ .

После электронного перехода с поглощением дипольный момент молекулы активатора обычно изменяется, в результате чего распределение молекул растворителя по углам становится неравновесным и начинается формирование новой конфигурации окружения, что приводит к изменению энергии взаимодействия молекулы активатора со средой. Это изменение энергии взаимодействия происходит со скоростью ориентационной релаксации молекул растворителя и продолжается до тех пор, пока система не придет к новому равновесию, характеризующему новыми равновесными функциями распределения молекул растворителя  $\psi_e^i(\chi)$  в электрическом поле  $\vec{E}_e^i$ . Ориентационная релаксация растворителя, таким образом, может быть описана через эволюцию во времени функций распределения  $\psi_e^i(\chi, t)$ , зависящих от времени. При этом среднюю энергию взаимодействия активатора в

возбужденном состоянии с молекулами растворителя как функцию времени представим в виде:

$$\begin{aligned} \langle U_e^i(t) \rangle &= \int_0^\pi -\mu E_e^i \cos \chi \Psi_e^i(\chi, t) \sin \chi d\chi, \\ \langle U_e(t) \rangle &= \sum_{i=1}^n \langle U_e^i(t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Здесь  $\langle U_e^i(t) \rangle$  – средняя энергия взаимодействия  $i$ -й молекулы растворителя с активатором.

Для простоты ограничимся случаем параллельности векторов дипольных моментов молекулы активатора в основном  $\vec{\mu}_g$  и возбужденном  $\vec{\mu}_e$  состояниях. Тогда изменение во времени центра тяжести спектра флуоресценции активатора  $\langle \Delta \nu^f(t) \rangle$  связано с величиной  $\langle U_e(t) \rangle$  выражением (2.21). Таким образом, задача о законе релаксации спектра флуоресценции сводится к нахождению функции  $\Psi_e^i(\chi, t)$ .

Положим, что изменение угла  $\delta \chi_{st}$  за некоторый промежуток времени  $\delta t$ , обусловленное броуновским вращением молекул растворителя, распределено по нормальному закону с дисперсией  $\langle (\delta \chi_{st})^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \beta_{st}^2 \rangle$ . Тогда изменение функции  $\Psi_e^i(\chi, t) \rightarrow \Psi_e^i(\chi, t + \delta t)$ , вызванное стохастическим поворотом молекулы растворителя, представим в следующем виде:

$$\Psi_e^i(\chi, t + \delta t) = \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_e^i(\chi - \delta \chi_{st}, t) \exp \left\{ -\frac{(\delta \chi_{st})^2}{kT} \frac{\xi}{\delta t} \right\} d(\delta \chi_{st}). \quad (2.32)$$

Поворот молекулы за промежуток времени  $\delta t$ , обусловленный взаимодействием диполя молекулы растворителя с полем  $\vec{E}_e^i$ , приведет к изменению функции распределения:

$$\Psi_e^i(\chi, t + \delta t) = \frac{1}{C} \Psi_e^i \left( \chi - \frac{\mu E_e^i \sin \chi}{\xi} \delta t, t \right) \cdot \left( 1 + \frac{\mu E_e^i \sin \chi}{\xi} \delta t \right). \quad (2.33)$$

Таким образом, рекуррентные выражения (2.32) и (2.33) описывают трансформацию неравновесной функции  $\Psi_e^i(\chi, t = 0)$  в равновесную  $\Psi_e^i(\chi, t = \infty)$ , а следовательно, и процесс ориентационной релаксации растворителя. Для определения неравновесных функций

$\psi_e^i(\chi, t=0)$  рассмотрим два случая – неселективное ("белое") и монохроматическое возбуждение.

В случае "белого" возбуждения все молекулы активатора переходят в возбужденное состояние равновероятно, т. е. независимо от их энергии взаимодействия с растворителем. Поэтому для  $i$ -й молекулы растворителя функция распределения по углам  $\psi_e^i(\chi, t=0)$  совпадает с равновесной функцией  $\psi_g^i(\chi)$ , которая определяется выражением (2.30). Дальнейшая эволюция функции  $\psi_e^i(\chi, t)$  описывается согласно (2.32), (2.33). Из расчета следует (см. рис. 2.10), что вращательная релаксация молекулы растворителя, находящейся в электрическом поле молекулы активатора, с высокой точностью описывается экспонентой:

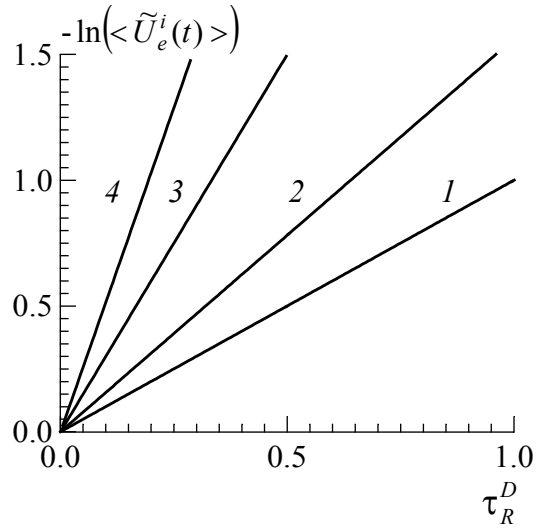


Рис. 2.10. Зависимости от времени энергии взаимодействия  $i$ -й молекулы растворителя с электрическим полем, создаваемым активатором.

$$\frac{\mu E_e^i}{kT} = 0.01 \text{ (1), } 2 \text{ (2), } 3.6 \text{ (3), } 4.8 \text{ (4).}$$

$\tau_R^D$  – время Дебаевской релаксации

$$\langle \tilde{U}_e^i(t) \rangle = \frac{\langle U_e^i(t) \rangle - \langle U_e^i(\infty) \rangle}{\langle U_e^i(t) \rangle - \langle U_e^i(0) \rangle} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_r^i}\right). \quad (2.34)$$

Однако, в отличие от теории вращательной релаксации Дебая, время релаксации  $\tau_R^i$  зависит от величины электрического поля  $E_e^i$  и совпадает с  $\tau_R^D$  – временем дебаевской релаксации только при  $\mu E_e^i \ll kT$  (см. рис. 2.11). Естественно задаться вопросом, не может ли различие в скоростях релаксации, обусловленное тем, что молекулы растворителя, входящие в состав ячейки, находятся в точках с различными напряженностями поля, быть причиной наблюдаемой в эксперименте неэкспоненциальной релаксации. Следует подчеркнуть, что этот вопрос имеет смысл только для случая  $\mu E_e^i > kT$ , в противном случае  $\tau_R = \tau_R^D = \text{const}$ .

Кинетика релаксации спектра  $\langle \Delta v^f(t) \rangle$ , определяемая величиной  $\langle U_e(t) \rangle = \sum_{i=1}^n \langle U_e^i(t) \rangle$ , должна быть усреднена по положениям молекул растворителя, учитывая, что электрическое поле зависит от  $R_{a-s}$  и угла  $\theta'$  между векторами  $\vec{\mu}_e$  и направлением на точку, в которой находится молекула растворителя:

$$E_e^i(R, \theta') = \frac{\mu_e}{R_{a-s}^3} \sqrt{3 \cos^2 \theta' + 1} . \quad (2.35)$$

Простейшей является модель, в которой молекула активатора полагается сферической. Расчет показывает, что для этой модели скорость релаксации зависит от величины дипольного момента молекулы активатора, однако релаксация остается практически экспоненциальной, т. к. вариации величины поля  $E_e^i$  в такой модели возможны только за счет изменения угла  $\theta'$  и не более чем в два раза. Более реалистичной следует считать модель, в которой расстояние между актива-

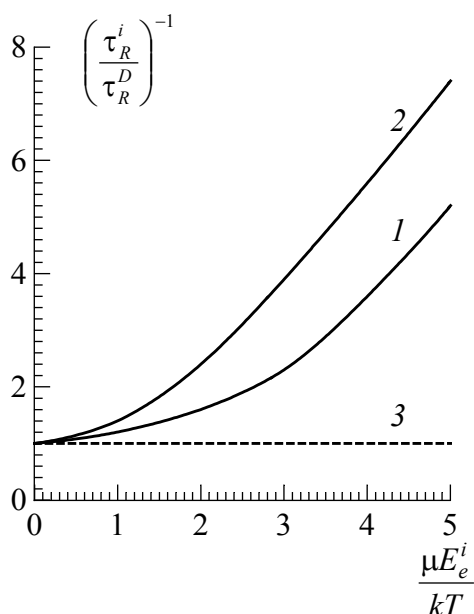


Рис. 2.11. Зависимости скорости ориентационной релаксации молекул растворителя от величины электрического поля.  $\frac{\mu_e}{\mu_g} = 2$  (1), 0.5 (2). Скорость Дебаевской релаксации (3)

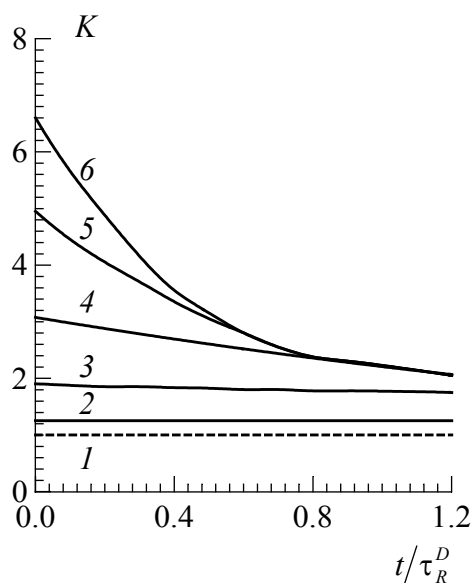


Рис. 2.12. Зависимости скорости релаксации спектра испускания от времени. Оси эллипсоида 4, 4, 10 Å. Дипольный момент ориентирован вдоль длинной оси.  $\mu_e = 0.01$  (1), 2(2), 4(3), 6(4), 8(5), 10 D (6).  $\frac{\mu_e}{\mu_g} = 2, \mu = 1.7D$

тором и молекулами растворителя, входящими в состав ячейки, различно. Причиной такого различия может быть, например, несферичность молекулы активатора, неидентичность упаковки первого слоя молекул растворителя. Следует, вообще говоря, учитывать и более удаленные молекулы второго слоя. В качестве иллюстрации на рис. 2.12. приведены результаты расчета ориентационной релаксации для модели, в которой центры молекул растворителя расположены на поверхности эллипсоида. Как видно из рисунков, скорость релаксации, определяемая выражением (2.36), зависит от времени:

$$K(t) = \frac{d}{dt} \left[ \ln \left( \frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} \right) \right]. \quad (2.36)$$

При этом она выше на начальных этапах и уменьшается по мере приближения системы к равновесию. Существенно, что неэкспоненциальность релаксации тем значительнее, чем больше  $\mu_e$ . Резкая неэкспоненциальность в этом случае обусловлена тем, что, в отличие от сферы в силу кубической зависимости напряженности поля  $E_e^i$  от расстояния (2.34), напряженность электрического поля, создаваемого диполем активатора в точках нахождения разных молекул растворителя, существенно различается. В результате молекулы растворителя, находящиеся в более сильном электрическом поле, обладают значительно меньшими временами вращательной релаксации.

Таким образом, для вполне реалистичных значений молекулярных параметров, отличие формы молекулы активатора от сферической (которое имеет место практически всегда) должно приводить к тому, что процесс ориентационной релаксации растворителя приобретает неэкспоненциальный характер. Это в свою очередь объясняет наличие наблюдаемого в эксперименте так называемого "субнаносекундного" этапа релаксации. Мультиэкспоненциальность диэлектрической релаксации растворителя экспериментально подтверждается результатами работы [96].

Кроме того, в силу зависимости времени вращательной релаксации растворителя от величины дипольного момента, размеров и формы молекулы активатора, скорость релаксации спектра в одном и том же растворителе должна существенно различаться для молекул активатора различной природы. Отметим, что экспериментальные результаты работы [97] находятся в соответствии с этим выводом.

Экспериментально было обнаружено [98], что при переходе к возбуждению на низкочастотный край спектра поглощения направление



релаксации меняется на противоположное, т. е. наблюдается смещение мгновенного спектра флуоресценции в высокочастотную область в процессе затухания флуоресценции. Это явление получило название *релаксация "вверх"*. Для теоретического рассмотрения этого процесса будем считать, что в случае возбуждения монохроматическим светом в возбужденное состояние переходят ячейки со строго фиксированной энергией  $U_g$ , определяемой сдвигом частоты поглощения  $\Delta\nu^a$  относительно частоты 0-0-перехода в вакууме (см. выражение (2.20)). Очевидно, что такое возбуждение возможно лишь в случае бесконечно малой ширины однородного контура. Однако результаты, которые будут обсуждаться ниже, легко могут быть трансформированы к случаю конечной ширины однородного контура. В качественном же плане выводы останутся неизменными.

Описание релаксационного процесса в случае монохроматического возбуждения аналогично процедуре для немонохроматического возбуждения, с той лишь разницей, что необходимо прежде всего вычислить равновесную функцию распределения по углам  $\psi_g^i(\chi, U_g)$  молекул растворителя, входящих в состав ячейки, энергия взаимодействия в которой между активатором (находящимся в основном состоянии) и средой фиксирована и равна  $U_g$ . Очевидно, что равновесная функция распределения  $\psi_g^i(\chi, U_g)$  пропорциональна произведению вероятности того, что  $i$ -я молекула растворителя имеет угол  $\chi$  с полем  $\vec{E}_g^i$  (см. выражение (2.30)) и вероятности того, что оставшиеся  $n-1$  молекулы растворителя в ячейке обеспечат суммарную энергию взаимодействия с активатором, равную  $U_g + \mu E_g^i \cos \chi$ . Обозначим функцию распределения по энергиям ячейки, в которой не хватает  $i$ -й молекулы растворителя через  $\Phi_g^{(-i)}(U)$ . Для вычисления  $\Phi_g^{(-i)}(U)$  воспользуемся следующей процедурой. Функцию распределения для ячейки, состоящей из  $j+1$  молекулы растворителя, когда известна функция распределения по энергиям  $\Phi_g^{(j)}(U)$  для ячейки, состоящей из  $j$  молекул, можно записать в виде:

$$\Phi_g^{(j+1)}(U) = \frac{1}{C} \int_{-a}^{+a} \Phi_g^{(j)}(U - U') \cdot \exp\left\{-\frac{U'}{kT}\right\} dU', \quad (2.37)$$

где  $a$  – максимальное по абсолютной величине значение энергии взаимодействия  $j+1$ -й молекулы растворителя с активатором.

Таким образом, применяя рекуррентное выражение (2.37)  $n-2$  раза ( $i$ -ю молекулу следует пропустить) с учетом того, что

$$\Phi_g^{(1)}(U) = \frac{1}{C} \cdot \exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\}, \quad (2.38)$$

найдем  $\Phi_g^{(-i)}(U)$ .

В результате искомая функция распределения  $\Psi_g^i(\chi, U_g)$  может быть представлена в виде

$$\Psi_g^i(\chi, U_g) = \frac{1}{C} \cdot \Phi_g^i(U_g + \mu E_g^i \cos \chi) \cdot \exp\left\{\frac{\mu E_g^i}{kT} \cos \chi\right\}. \quad (2.39)$$

Для случая параллельности векторов  $\vec{\mu}_g$  и  $\vec{\mu}_e$  Франк-Кондоновская функция совпадает с равновесной для основного состояния, т. е.

$$\Psi_e^i(\chi, U_g, t = 0) = \Psi_g^i(\chi, U_g). \quad (2.40)$$

Используя рекуррентную процедуру (2.32) и (2.33), находим временные зависимости функции распределения молекул растворителя по углам  $\Psi_e^i(\chi, U_g, t)$ . Затем из (2.31) получаем закон релаксации для средней энергии взаимодействия активатора в возбужденном состоянии со средой  $\langle U_e(U_g, t) \rangle$ , которая связана с релаксацией спектра  $\langle \Delta v_f(\Delta v_a, t) \rangle$  посредством выражений (2.20) и (2.21).

Чтобы не вводить конкретных спектров поглощения и испускания, ограничимся вычислением сдвига спектра  $\langle \Delta v^f(t) \rangle$  при различных  $\Delta v^a$ . Результаты расчетов представим для случая, когда молекула активатора полагается сферической.

На рис. 2.13 в качестве иллюстрации приведены расчетные законы релаксации  $\langle \Delta v^f(t) \rangle$  для различных величин  $\Delta v^a$ . Пунктиром указана частота  $\Delta v_{eq}^f$ , соответствующая центру тяжести функции распределения  $\rho^f(\Delta v)$  для испускания из равновесного состояния. Как видно из рис. 2.13 при  $\Delta v^a > \Delta v^f$  релаксация идет с уменьшением частоты испускания, а при  $\Delta v^a < \Delta v^f$  с увеличением, что находится в соответствии с экспериментальными результатами, полученными автором

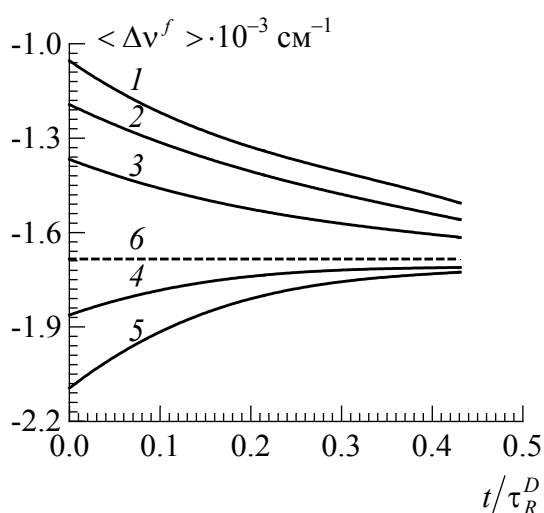


Рис. 2.13. Зависимости сдвига спектра флуоресценции от времени.

$\Delta v^a = -1.01$  (1),  $-1.18$  (2),  $-1.38$  (3),  
 $-1.86$  (4),  $-2.11 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (5).

$\Delta v_{eq}^f = -1680 \text{ cm}^{-1}$  (6).  $R_a = 4$ ,  $r_s = 4 \text{ \AA}$ .

$\mu_g = 3$ ,  $\mu_e = 4$ ,  $\mu = 1.7 D$

ми работы [98]. При этом в случае, когда дипольный момент молекулы активатора в возбужденном состоянии больше, чем в основном, т. е.  $\mu_e > \mu_g$ , направление релаксации спектра совпадает с направлением релаксации энергии  $\langle U_e(t) \rangle$  взаимодействия активатора в возбужденном состоянии со средой, а при  $\mu_e < \mu_g$  — противоположно (см. выражение (2.21)). Схематически направление релаксации энергии в зависимости от частоты возбуждения приведено на схемах рис. 2.14 а ( $\mu_e > \mu_g$ ) и рис. 2.14 б ( $\mu_e < \mu_g$ ), там же указаны направления релаксации спектра.

Как уже отмечалось ранее, схемы работ [98–100], описывающие увеличение частоты испускания в ходе ориентационной релаксации растворителя, отличаются принципиально. В этой связи мы сочли целесообразным несколько подробнее рассмотреть это явление. Для определенности начнем со случая, когда величина дипольного момента молекулы активатора в возбужденном состоянии больше, чем в основном (векторы  $\vec{\mu}_g$  и  $\vec{\mu}_e$  параллельны). В этом случае при низкой частоте возбуждения ( $\Delta v_a < \Delta v_f^{eq}$ ) в возбужденное состояние будут переходить молекулы активатора с меньшей энергией, т.е. содержащие такие молекулы растворителя, которые наиболее ориентированы относительно направления электрического поля, создаваемого активатором. При этом средняя энергия взаимодействия активатора в возбужденном состоянии  $\langle U_e(t=0) \rangle$  со средой оказывается ниже равновесной  $\langle U_e(t=\infty) \rangle$ . В ходе ориентационной дипольной релаксации растворителя будет происходить увеличение энергии  $\langle U_e(t) \rangle$ , сопровождающееся ростом энтропии (частичным разупорядочиванием ориентаций диполей, которое приводит к уменьшению реактивного

поля и, следовательно, к росту энергии системы). В случае же  $\mu_e < \mu_g$ , наоборот, высокочастотному возбуждению будут соответствовать ячейки с более упорядоченными ориентациями диполей растворителя. И уже при высокочастотном возбуждении будет происходить повышение энергии в процессе релаксации, компенсируемое возрастанием беспорядка в ориентациях диполей растворителя. Однако этот процесс будет сопровождаться уменьшением частоты испускания (см. выражение (2.21)). При низкочастотном возбуждении будет наблюдаться уменьшение энергии молекулы активатора в ходе релаксации, сопровождающееся увеличением порядка в системе и приводящее к высокочастотному смещению спектра.

На рис. 2.14 *a* приведена зависимость скорости ориентационной релаксации растворителя в начальный момент времени от частоты возбуждения  $K(t=0, \Delta v^a)$  (кривая 1). Кривая 1 имеет разрыв, т. к. при  $\Delta v^a \rightarrow \Delta v_{eq}^f$  амплитуда релаксации стремится к нулю, и процесс утрачивает определенность. Как видно из рис. 2.14 *a*, скорость релаксации существенно возрастает с уменьшением  $\Delta v^a$ , т. е. при переходе к низкочастотному возбуждению. С качественной точки зрения эта зависимость может быть объяснена той же причиной, что и зависимость скорости релаксации от величины поля, приведенная на рис. 2.11. А именно при возрастании величины электрического поля распределение молекул по углам все сильнее отличается от "квазисферического", имеющего место при  $\mu E \ll kT$ . В результате возрастает плотность векторов дипольных моментов с ориентациями в окрестности малых значений угла  $\chi$ . Скорость же релаксации, как диффузионного процесса, зависит от величины градиента "концентраций" ориентаций векторов дипольных моментов  $\vec{\mu}$ . В отношении зависимости скорости релаксации от  $\Delta v^a$  верны в целом те же рассуждения, за исключением того, что в данном случае выбор ячеек с различными начальными функциями распределения  $\psi_g^i(\chi, U_g)$  производится путем селективного возбуждения: при уменьшении  $\Delta v^a$  в возбужденное состояние переводятся ячейки с большей степенью ориентации диполей растворителя.

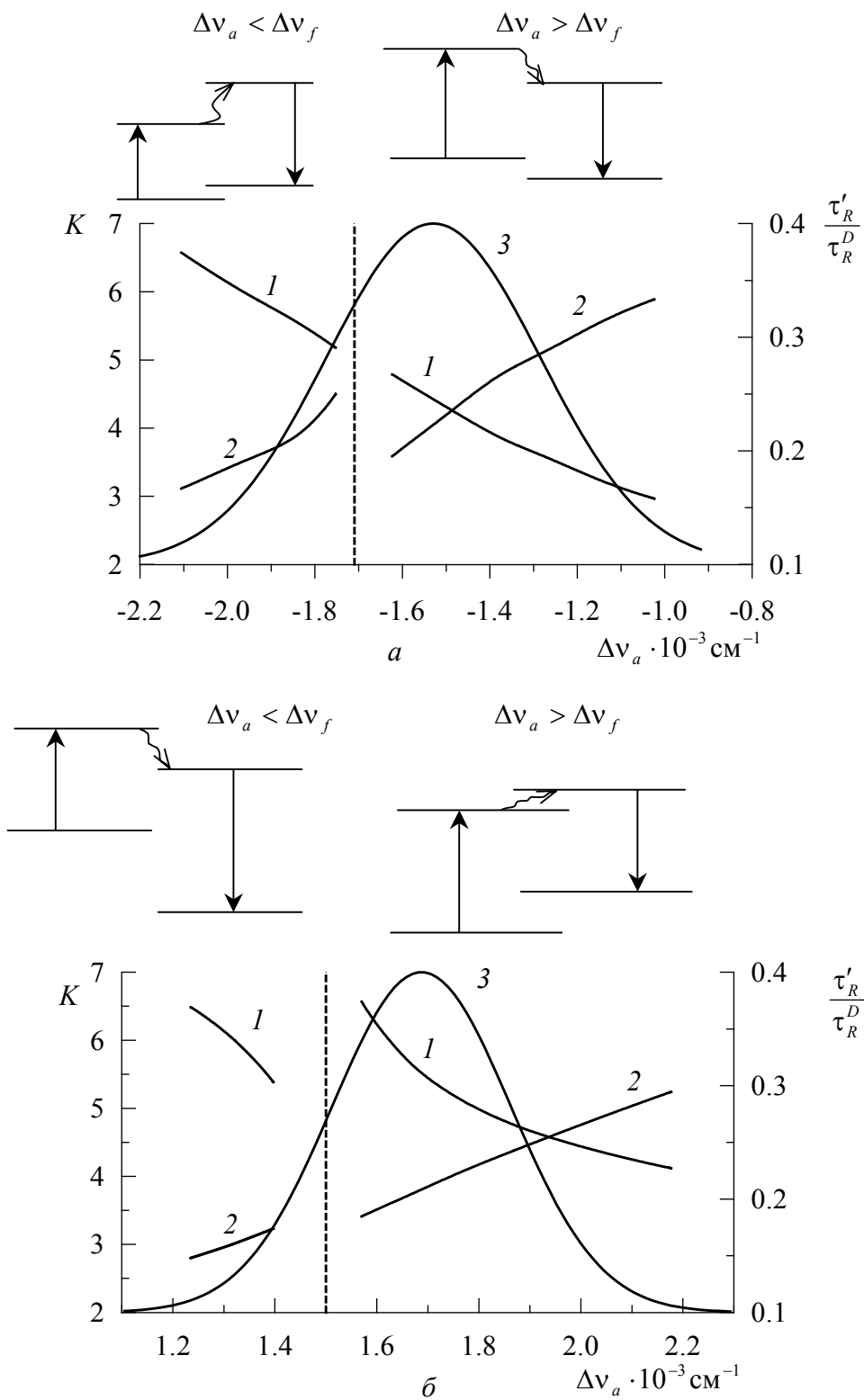


Рис. 2.14. Зависимости скорости  $K$  ( $t=0$ ) (1) и времени ориентационной релаксации растворителя  $\tau'_R$  (2) от  $\Delta v_a$ . Контур функции  $\rho^a(\Delta v)$ .  $\mu_g = 3$  (a),  $4D$  (б);  $\mu_e = 4$  (a),  $3D$  (б).  $R = 4$ ,  $r = 4 \text{ \AA}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 12$ ,  $\mu = 1.7 D$ .

Отметим, что в этом случае релаксация имеет выражено неэкспоненциальный характер. На фоне обсуждавшегося выше различия в скоростях релаксации, проявляющегося в том, что  $\tau'_R$  в целом снижается при уменьшении частоты возбуждения (см. рис. 2.14 *a*), в окрестности  $\Delta\nu_{eq}^f$  отчетливо видно, что величина  $\tau'_R$  процесса релаксации с увеличением частоты испускания больше, чем для процесса с уменьшением частоты релаксации. Эта особенность также может быть объяснена качественно. Действительно, в случае слабых полей поворот молекулы под действием поля меньше стохастического, поэтому кинетика процесса релаксации определяется в основном вращательным броуновским движением, в результате чего  $\tau_R^D$  не зависит от величины поля. В случае же сильного поля, поворот молекулы под действием поля становится соизмеримым со стохастическим, в результате изменение энергии в ходе релаксации против поля будет требовать больше времени, чем такое же изменение в направлении поля. При этом чем больше рассматриваемый диапазон изменения энергии, тем больше различия накопятся во временах.

Авторами работы [98] экспериментально была обнаружена зависимость времени ориентационной релаксации от частоты возбуждения. При этом, например, для раствора 4-амино-N-метилфталимида в пропиловом спирте при температуре 183 K время ориентационной релаксации  $\tau_R$  падает при уменьшении частоты возбуждения, затем скачком возрастает при переходе к частоте возбуждения, которой соответствует релаксация спектра с увеличением частоты испускания. Нетрудно убедиться, что представленные на рис. 2.14 *a* зависимости скорости ориентационной дипольной релаксации растворителя от частоты возбуждающего света находятся в полном качественном соответствии с экспериментальными результатами, полученными авторами работы [98].

Зависимость скорости ориентационной релаксации от частоты возбуждающего света можно считать прямым доказательством того, что молекула активатора влияет на характеристики ориентационной релаксации молекул растворителя.

Рис. 2.14 *б* иллюстрирует зависимости  $K(t=0)$  и  $\tau_e$  от  $\Delta\nu^a$  для случая  $\mu_e < \mu_g$ . Как видно из рисунка, с уменьшением  $\Delta\nu_a$  скорость релаксации уменьшается. Это объясняется тем, что по мере уменьшения  $\Delta\nu_a$  в возбужденное состояние преимущественно переводятся

ячейки с меньшей степенью упорядоченности ориентаций диполей молекул растворителя, которые в свою очередь характеризуются большими временами ориентационной релаксации растворителя. При этом в окрестности  $\Delta v_{eq}^f$  время релаксации с увеличением энергии  $\langle U_e(t) \rangle$  (с уменьшением частоты испускания) превышает время ориентационной релаксации с уменьшением энергии (с увеличением частоты испускания). Различия во временах релаксации в этом случае обусловлено теми же причинами, что и в случае  $\mu_e > \mu_g$ .

Таким образом, в случае, когда энергия взаимодействия молекул растворителя с электрическим полем, создаваемым молекулой активатора, соизмерима или больше  $kT$ , молекула активатора не является "простым наблюдателем" происходящих в растворителе релаксационных процессов, а активно влияет на эти процессы. В результате вращательная дипольная релаксация молекул растворителя становится зависящей от величины дипольного момента, размеров и формы молекулы активатора и, кроме того, от частоты возбуждения.

## 2.5. КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

До сих пор мы рассматривали процесс межмолекулярной релаксации при низких интенсивностях возбуждающего излучения, т. е. когда молекула активатора подавляющее время находится в основном состоянии. В то же время характер релаксационных процессов и скорость их протекания в случае большой интенсивности возбуждения определяются соотношением между средним временем пребывания молекулы в основном  $\tau_g$  и возбужденном  $\tau_e$  состояниях, постоянной времени релаксации  $\tau_R$ , а также длительностью воздействия на систему мощным оптическим излучением  $t_{ex}$  [1, 101]. При этом, варьируя интенсивность, длительность и спектральный состав возбуждающего излучения, можно менять параметры релаксации в широких пределах, а, следовательно, и оптические свойства растворов [101–108].

Согласно [1, 101–105, 109, 110] могут быть реализованы четыре основных случая соотношения между величинами  $\tau_g$ ,  $\tau_e$ ,  $\tau_R$  и  $t_{ex}$ :

- 1) полная релаксация в основном и возбужденном состояниях –  $\tau_R \ll \tau_g, \tau_e$ ;

2) полная релаксация в основном и частичная в возбужденном состояниях –  $\tau_e < \tau_R < \tau_g$ ;

3) полная релаксация в возбужденном и частичная в основном состояниях –  $\tau_g < \tau_R < \tau_e$ ;

4) частичная релаксация в основном и возбужденном состояниях –  $\tau_e \sim \tau_R \sim \tau_g$ .

В первых двух случаях влияние релаксации на спектрально-кинетические параметры флуоресценции практически не зависит от интенсивности возбуждающего излучения, если не принимать во внимание другие нелинейные процессы, протекающие в ансамблях сложных молекул. В третьем случае (полная релаксация в возбужденном и частичная в основном) увеличение плотности мощности возбуждающего излучения приводит к уменьшению  $\tau_g$ , т. е. препятствует релаксации в основном состоянии, что должно приводить к длинноволновому смещению спектра поглощения [109], такого рода эффекты описаны в работах [105, 111]. В четвертом случае происходит частичная релаксация в основном и возбужденном состояниях. Поэтому большинство переходов в поглощении и испускании совершаются с неравновесных уровней, что создает предпосылки для наблюдения вынужденной (ступенчатой) межмолекулярной релаксации, впервые описанной в [102, 103]. Остановимся на этом случае более подробно.

Рассмотрим процесс межмолекулярной ориентационной релаксации в растворе сложных молекул, когда время  $\tau_R$  больше времени жизни молекулы в возбужденном состоянии  $\tau_e$ . Тогда за время пребывания молекулы активатора в возбужденном состоянии процесс межмолекулярной релаксации не будет успевать завершиться. Если при этом длительность воздействия на раствор оптического излучения большая, т. е.  $t_{ex} \gg \tau_R$ , и его интенсивность велика, тогда время жизни молекулы в основном состоянии оказывается меньше, чем время ориентационной релаксации  $\tau_{ex} > \tau_R$ , и возникают условия для осуществления вынужденной (ступенчатой) релаксации, впервые описанной в работах [102, 103]. При этом, как показано в [102, 103], при больших значениях  $t_{ex}$  положения спектров поглощения и испускания будут осциллировать около средних значений  $\nu_{st}^a$  и  $\nu_{st}^f$ , отвечающих



стационарному режиму возбуждения. Для величин частот 0-0-переходов  $\nu_{st}^a$  и  $\nu_{st}^f$ , в предположении Дебаевской модели релаксации, были получены следующие выражения [110, 112]:

$$\nu_{st}^a = \nu_{\infty}^a - \left( \nu_{\infty}^a - \nu_{\infty}^f \right) \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_g} \cdot \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_g}, \quad (2.41)$$

$$\nu_{st}^f = \nu_{\infty}^f + \left( \nu_{\infty}^a - \nu_{\infty}^f \right) \frac{\tau_g}{\tau_e + \tau_g} \cdot \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_e}. \quad (2.42)$$

Здесь  $\nu_{\infty}^a$  и  $\nu_{\infty}^f$  – частоты 0-0-перехода, соответствующие полностью отрелаксированным спектрам в поглощении и испускании.

Из выражений (2.41) и (2.42) следует, что положения спектров поглощения и испускания, отвечающих стационарному режиму возбуждения, определяются временем пребывания молекулы активатора в основном состоянии, которое в свою очередь зависит от интенсивности возбуждения и сечения поглощения молекулы на частоте возбуждения. Рассмотрим вопрос о релаксационном смещении спектра поглощения. При слабой накачке, когда время жизни основного состояния велико, процесс ориентационной релаксации успевает полностью завершиться за промежуток времени между актами поглощения света. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения, релаксация в основном состоянии не успевает завершиться и спектр поглощения должен испытывать длинноволновой сдвиг [108]. Например, для 4-амино-N-метилфталимида в глицерине при температуре  $-15$  °C наблюдается отчетливый низкочастотный сдвиг спектра излучения ( $\sim 400$ – $500$   $\text{см}^{-1}$ ) [109]. Причем, как подчеркивают авторы работы [109], критерием вынужденной ступенчатой межмолекулярной релаксации должен служить именно "красный" сдвиг спектра флуоресценции по мере роста интенсивности возбуждения. Такое длинноволновое смещение спектра поглощения активатора при увеличении накачки может, в принципе, привести к появлению бистабильного отклика поглощения и интенсивности люминесценции на изменение плотности мощности возбуждающего излучения. Действительно, в данном случае увеличение интенсивности возбуждения на низкочастотном крае спектра поглощения приведет к нарастанию сечения по-

глощения на этой частоте. Для проверки этого предположения проведем расчет [113]. Спектр поглощения молекулы (его длинноволновой край) зададим в экспоненциальном виде. В данном случае в ходе релаксационного смещения спектра поглощения меняется интенсивность поглощения. Поэтому воспользуемся следующей процедурой, которая близка к описанным в работах [109, 110, 114], но позволяющей учесть изменение интенсивности поглощения в ходе релаксационного смещения спектра. Согласно [1], зависимость частоты 0-0-перехода в поглощения (испускания) при релаксационном смещении спектра от времени может быть записана в следующем виде:

$$v^{a(f)}(t) = v_{\infty}^{a(f)} + (v_0^{a(f)} - v_{\infty}^{a(f)}) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_R^{g(e)}}\right), \quad (2.43)$$

где  $v_0^{a(f)}$  – частоты 0-0-переходов для спектров в поглощении (испускании) в момент времени  $t = 0$ ,  $\tau_R^{g(e)}$  – время ориентационной релаксации растворителя, когда активатор находится в основном (возбужденном) состоянии.

Положим, что в момент времени  $t = 0$  было ступенчато включено возбуждающее излучение. Тогда по прошествии некоторого времени  $t_1$  активатор перейдет в возбужденное. С этого момента в сольвате начнется процесс релаксации, а после перехода активатора в основное состояние направление релаксации сменится на противоположное. Если время жизни молекулы в основном и возбужденном состояниях окажется меньше, чем  $\tau_R^{g(e)}$ , то процесс релаксации не будет успевать завершиться. В этом случае после  $n$ -го цикла возбуждения (по прошествии некоторого времени  $t'$  после включения возбуждающего излучения) положение спектров испускания (поглощения) может быть описано выражением (2.43), однако конечное значение частоты  $(n-1)$ -цикла возбуждения является начальным для следующего. При этом время  $t$ , которое следует подставлять в выражение (2.43), отсчитывается от момента последнего квантового перехода. После проведения усреднения по случайным величинам различных интервалов времени  $t_n - t_{n-1}$  пребывания активатора в основном (возбужденном) состоянии и устремлении числа циклов возбуждения  $n$  к бесконечно-

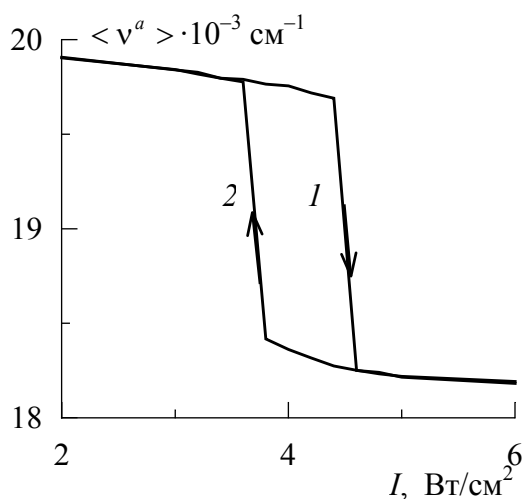


Рис. 2.15. Зависимости центра тяжести спектров поглощения от плотности мощности возбуждающего излучения при увеличении (1) и уменьшении интенсивности (2) накачки во времени.

уменьшении (кривая 2) интенсивности возбуждения. При расчете использовались следующие параметры:  $\nu_0^a = 20\ 000$ ,  $\nu_\infty^a = 18\ 000$ ,  $\nu_{ex} = 17\ 500 \text{ см}^{-1}$ ;  $\tau_e = 0.01$ ,  $\tau_R = 0.1 \text{ с}$ ,  $\sigma = 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1}$ , полуширина низкочастотного крыла спектра поглощения  $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ . Из рисунка видно, что данные зависимости имеют ярко выраженный гистерезисный вид. При времени жизни возбужденного (триплетного) состояния молекулы активатора порядка 0.01 с интенсивности возбуждения оказываются вполне приемлемыми для наблюдения указанного эффекта в эксперименте.

сти, получим значение частоты поглощения (испускания) для стационарного режима возбуждения. При этом учитывается, что случайная величина времени нахождения молекулы активатора в возбужденном и основном состояниях определяется величинами  $\tau_e$  и  $\tau_g$ , причем  $\tau_g$  зависит от интенсивности возбуждения и положения спектра поглощения молекулы активатора.

На рис. 2.15. приведены зависимости  $\langle \nu^a \rangle$  спектра поглощения активатора от интенсивности возбуждающего света при увеличении (кривая 1) и

## **Глава 3.**

### **ВЛИЯНИЕ ММВ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ И ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

В фотофизических процессах с участием триплетных состояний молекул спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий могут иметь гораздо более сложный характер, чем для флуоресценции. При этом основным осложняющим фактором является отсутствие взаимно однозначного соответствия между сдвигами частот, обусловленными диполь-дипольными взаимодействиями с растворителем, для  $S_1-S_0$ -и  $T_1-S_0$ -переходов [115]. Такая неоднозначность, в частности, подтверждается и результатами работы [116], где обнаружено, что при селективном лазерном возбуждении в пределах  $S_1-S_0$ -перехода хризена и 1,2 бензперена в бромистом бутиле, спектр фосфоресценции остается уширенным, в то время как при возбуждении  $S_1-T_1$ -перехода неоднородное уширение снимается.

Поэтому прежде чем переходить к описанию уширения спектров, в формировании которых принимают участие триплетные состояния, установим связь между энергиями ориентационных подуровней различных электронных состояний. Иными словами, ответим на вопрос, как связаны между собой сдвиги частот, обусловленные диполь-дипольными взаимодействиями молекул активатора со средой, для переходов  $S_0-S_1$  ( $\Delta\nu_S$ ) и  $T_1-S_0$  ( $\Delta\nu_T$ ). Рассмотрение проведем для твердых растворов, т.е. релаксационные процессы, связанные с движением молекул, учитывать не будем.

#### **3.1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ПОДУРОВНЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ**

На рис. 3.1. представлен один из возможных вариантов взаимного расположения векторов дипольных моментов молекулы активатора  $\vec{\mu}_g$  в основном,  $\vec{\mu}_e$  в  $S_1$  и  $\vec{\mu}_T$  в  $T_1$  состояниях. В общем случае реак-

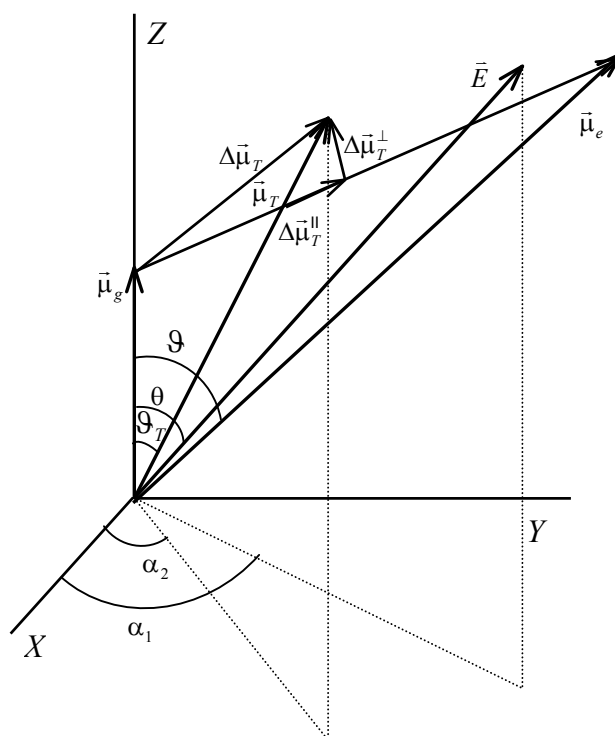


Рис. 3.1

тивное поле  $\vec{E}$ , действующее на молекулу активатора со стороны молекул растворителя, в силу флуктуаций межмолекулярных взаимодействий, не совпадает по направлению с вектором  $\vec{\mu}_g$ . Функцию распределения вектора реактивного поля по величине и направлению  $G(E, \theta)$  для молекул активатора, находящихся в  $S_0$  состоянии, можно считать равновесной и поэтому аксиально симметричной относительно оси  $Z$ , совпадающей с направлением вектора дипольного момента  $\vec{\mu}_g$ . В результате угол  $\alpha_1$ , характеризующий направление вектора  $\vec{E}$ , может принимать с равной вероятностью любые значения в пределах от 0 до  $2\pi$ .

Для сдвига спектра относительно его положения в вакууме, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием активатора со средой, справедливы следующие выражения:

$$\Delta\nu_S = -\frac{1}{h}(\Delta\vec{\mu}_S \cdot \vec{E}) \text{ для } S_1-S_0 \text{-перехода,} \quad (3.1)$$

$$\Delta\nu_T = -\frac{1}{h}(\Delta\vec{\mu}_T \cdot \vec{E}) \text{ для } T_1-S_0 \text{-перехода.} \quad (3.2)$$

Здесь  $\Delta\bar{\mu}_S = \bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g$ ;  $\Delta\bar{\mu}_T = \bar{\mu}_T - \bar{\mu}_g$  (см. рис. 3.1).

Из (3.1) и (3.2) следует, что:

$$\Delta\nu_S = \frac{1}{h} E \cdot \left\{ \mu_g \cos\theta - \mu_e \cdot [\sin\vartheta \sin\theta \sin\alpha_1 + \cos\vartheta \cos\theta] \right\}, \quad (3.3)$$

$$\Delta\nu_T = \frac{1}{h} E \cdot \left\{ \mu_g \cos\theta - \mu_T \cdot [\sin\vartheta_T \sin\theta \sin(\alpha_1 + \alpha_2) + \cos\vartheta_T \cos\theta] \right\}. \quad (3.4)$$

Из соотношения (3.1) вытекает, что постоянство сдвига частоты  $\Delta\nu_S$  достигается при неизменности проекции вектора реактивного поля  $\vec{E}$  на направление  $\Delta\bar{\mu}_S$ . Видно, что одному значению  $\Delta\nu_S$  соответствует набор значений  $\Delta\nu_T$ , т. к. векторы  $\vec{E}$ , удовлетворяющие условию  $(\Delta\bar{\mu}_S \cdot \vec{E}) = \text{const}$ , имеют различные проекции на направление  $\Delta\bar{\mu}_T$ , а следовательно, им отвечают разные сдвиги частоты  $\Delta\nu_T$ , за исключением случая коллинеарности векторов  $\Delta\bar{\mu}_S$  и  $\Delta\bar{\mu}_T$ . В результате уширение спектров следует описывать двухмерной функцией распределения  $\Gamma(\Delta\nu_S, \Delta\nu_T)$ . При этом средний сдвиг частоты перехода  $\Delta\nu_T$ , в зависимости от сдвига частоты поглощения  $\Delta\nu_S$ , определяется следующим образом:

$$\langle \Delta\nu_T \rangle = \frac{1}{A(\Delta\nu_S)} \iiint_{\Omega(\Delta\nu_S)} -\frac{1}{h} (\vec{E} \cdot \Delta\bar{\mu}_T) \cdot G(E, \theta) d\Omega. \quad (3.5)$$

Здесь  $A(\Delta\nu_S) = \iiint_{\Omega(\Delta\nu_S)} G(E, \theta) d\Omega$  – нормировочный множитель, зависящий от  $\Delta\nu_S$ ;  $\Omega(\Delta\nu_S)$  – поверхность, удовлетворяющая условию постоянства величины сдвига  $\Delta\nu_S = \text{const}$ .

Из соотношения (3.5) можно получить:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\nu_T \rangle = & \frac{1}{A_1(\Delta\nu_S)} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} G \left( \frac{\Delta\nu_S}{\mu_g \cos\theta - \mu_e \cdot [\sin\vartheta \sin\theta \sin\alpha_1 + \cos\vartheta \cos\theta]}, \theta \right) \times \\ & \times \frac{\mu_g \cos\theta - \mu_T \cdot [\sin\vartheta_T \sin\theta \sin(\alpha_1 + \alpha_2) + \cos\vartheta_T \cos\theta]}{\mu_g \cos\theta - \mu_e \cdot [\sin\vartheta \sin\theta \sin\alpha_1 + \cos\vartheta \cos\theta]} \Delta\nu_S \times \\ & \times \sqrt{1 + \Delta\nu_S^2 \left( \frac{1}{B^4} + \frac{1}{C^4} \right)} \cdot \sin\theta d\theta d\alpha_1. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Здесь

$$A_1(\Delta v_S) = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} G \left( \frac{\Delta v_S}{\mu_g \cos \theta - \mu_e \cdot [\sin \vartheta \sin \theta \sin \alpha_1 + \cos \vartheta \cos \theta]}, \theta \right) \times \\ \times \sqrt{1 + \Delta v_S^2 \left( \frac{1}{B^4} + \frac{1}{C^4} \right)} \cdot \sin \theta \, d\theta \, d\alpha_1,$$

где  $B = \mu_g \sin \theta - \mu_e \cdot [\sin \vartheta \cos \theta \sin \alpha_1 - \cos \vartheta \sin \theta]$ ,

$$C = \mu_e \cdot \sin \vartheta \sin \theta \cos \alpha_1.$$

Для выявления общих закономерностей, отражающих связь сдвигов частот  $\Delta v_S$  и  $\langle \Delta v_T \rangle$ , разложим вектор  $\Delta \vec{\mu}_T$  на составляющие параллельную  $\Delta \vec{\mu}_T^{\parallel}$  и перпендикулярную  $\Delta \vec{\mu}_T^{\perp}$  вектору  $\Delta \vec{\mu}_S$  (см. рис. 3.1). Тогда из (3.5) следует:

$$\langle \Delta v_T \rangle = \frac{1}{A(\Delta v_S)} \left[ \iiint_{\Omega(\Delta v_S)} -\frac{1}{h} (\vec{E} \cdot \Delta \vec{\mu}_T^{\parallel}) \cdot G(E, \theta) d\Omega + \right. \\ \left. + \iiint_{\Omega(\Delta v_S)} -\frac{1}{h} (\vec{E} \cdot \Delta \vec{\mu}_T^{\perp}) \cdot G(E, \theta) d\Omega \right]. \quad (3.7)$$

Если ввести понятие реактивного поля  $\langle \vec{E}(\Delta v_S) \rangle$ , усредненного по ячейкам, которые характеризуются частотой перехода  $\Delta v_S = \text{const}$ , из (3.7) следует:

$$\langle \Delta v_T(\Delta v_S) \rangle = \frac{\Delta \mu_T^{\parallel}}{\Delta \mu_S} \Delta v_S - \frac{1}{A(\Delta v_S)} \iiint_{\Omega(\Delta v_S)} -\frac{1}{h} (\vec{E} \cdot \Delta \vec{\mu}_T^{\perp}) \cdot G(E, \theta) d\Omega. \quad (3.8)$$

Очевидно, что именно величиной  $\Delta \vec{\mu}_T^{\perp}$  определяется дисперсия функции распределения  $\Gamma(\Delta v_S = \text{const}, \Delta v_T)$ .

Используя функцию распределения вектора реактивного поля по величине и направлению  $G(E, \theta)$  были рассчитаны функция распределения  $\Gamma(\Delta v_S, \Delta v_T)$ , а также зависимость  $\Delta v_T$  от величины  $\Delta v_S$  [115]. При этом с целью уменьшения количества входных параметров и с учетом того, что в большинстве случаев красители являются плоскими молекулами, было сделано допущение, что векторы  $\vec{\mu}_g$ ,  $\vec{\mu}_e$  и  $\vec{\mu}_T$

лежат в одной плоскости, т. е. угол  $\alpha_2 = \frac{\pi}{2}$ .

Из результатов расчетов удалось выявить некоторые общие закономерности, позволяющие в чрезвычайно простой форме охарактеризовать вид функции  $\Gamma(\Delta v_S, \Delta v_T)$ :

1) зависимость  $\langle \Delta v_T \rangle$  от  $\Delta v_S$  является линейной:

$$\langle \Delta v_T(\Delta v_S) \rangle = c_1 \cdot \Delta v_S + c_2, \quad (3.9)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – некоторые постоянные, причем  $c_1 \approx \frac{\Delta\mu_T^{\parallel}}{\Delta\mu_S}$ ;

2) функция распределения  $\Delta v_T$  для фиксированных значений  $\Delta v_S$   $\Gamma(\Delta v_S = \text{const}, \Delta v_T)$  хорошо описывается гауссовым контуром, при этом дисперсия  $\sigma_T$  этого контура практически не зависит от  $\Delta v_S$ .

Таким образом, информация о виде функции  $\Gamma(\Delta v_S = \text{const}, \Delta v_T)$  может быть задана всего тремя параметрами:  $c_1$ ,  $c_2$  и  $\sigma_T$ .

Таблица 3.1

**Направление изменений энергетических зазоров  $S_0-T_1$  и  $S_1-T_1$  при увеличении  $\Delta v_S$**

№ п/п	Изменение энергетического зазора $S_0-T_1$	Изменение энергетического зазора $S_1-T_1$	Условие выполнимости
1	увеличивается	увеличивается	$0 < \frac{\Delta\mu_T^{\parallel}}{\Delta\mu_S} < 1$
2	увеличивается	уменьшается	$\frac{\Delta\mu_T^{\parallel}}{\Delta\mu_S} > 1$
3	уменьшается	увеличивается	$\frac{\Delta\mu_T^{\parallel}}{\Delta\mu_S} < 0$

Из соотношений (3.8) и (3.9) можно сделать некоторые выводы относительно изменения энергетических зазоров  $S_0-T_1$  и  $S_1-T_1$  при изменении  $\Delta v_S$  (зазора  $S_0-S_1$ ). При этом целесообразно выделить следующие случаи (см. табл. 3.1), отличающиеся характером изменения энергетических зазоров  $S_0-T_1$  и  $S_1-T_1$  при увеличении  $\Delta v_S$ .

**3.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ**

Между величинами энергетических зазоров и вероятностями безызлучательных переходов существует связь, являющаяся в качественном плане однозначной: уменьшение энергетического зазора со-



проводится ростом вероятности соответствующего перехода [117–120]. В силу этого, при возбуждении центров с различными частотами 0-0-перехода вероятности всех безызлучательных переходов (внутренней конверсии  $k_n$ , интеркомбинационной конверсии  $k_g$ , обратной интеркомбинационной конверсии  $k_e$ , интеркомбинационной конверсии в основное состояние  $k_m$ ) зависят от частоты 0-0-перехода. Каждый центр, таким образом, обладает своими характеристиками: квантовым выходом флуоресценции  $\varphi_f$ , фосфоресценции  $\varphi_{ph}$ , замедленной флуоресценции  $\varphi_{df}$ , длительностью затухания фосфоресценции  $\tau_{ph}$  и замедленной флуоресценции  $\tau_{df}$  [117]:

$$\varphi_f = \frac{k_f}{k_f + k_n + k_g}, \quad (3.10)$$

$$\varphi_{ph} = \frac{k_{ph}}{k_e} \cdot \frac{k_e k_g}{(k_{ph} + k_e + k_m) \cdot (k_f + k_n + k_g) - k_e k_g}, \quad (3.11)$$

$$\varphi_{df} = \frac{k_f}{k_f + k_n + k_g} \cdot \frac{k_e k_g}{(k_{ph} + k_e + k_m) \cdot (k_f + k_n + k_g) - k_e k_g}, \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_{df}} = k_{ph} + k_m + k_e \cdot \left( 1 - \frac{k_g}{k_f + k_n + k_g} \right). \quad (3.13)$$

Для констант скорости безызлучательных переходов можно записать [121–125]:

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left\{-\frac{U_\alpha^i}{kT}\right\}, \quad (3.14)$$

где  $U_\alpha^i$  – соответствующая энергия активации.

Логарифм вероятности безызлучательного перехода с хорошей точностью может быть представлен в виде линейной функции от величины энергетического зазора между соответствующими состояниями [117–119, 123, 126]. Отсюда следует, что энергия активации может считаться линейно зависящей от величины зазора:

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left\{-\alpha_i \frac{\Delta U_i}{kT}\right\}. \quad (3.15)$$

В данном случае  $\Delta U_i = h(\nu_i^0 + \Delta \nu_i)$ ;  $h\nu_i^0$  – величина зазора для вакуума.

В частности, для константы скорости  $k_m$ , характеризующей безызлучательный переход  $T_1 \rightarrow S_0$  можно записать:

$$k_m = k_m^0 \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha_m (v_{T_1-S_0}^0 + \Delta v_T)}{kT}\right\}. \quad (3.16)$$

Константа скорости  $k_g$  интеркомбинационной конверсии ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) может быть представлена в виде:

$$k_g = k_g^0 \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha_g (v_{S_1-T_1}^0 + \Delta v_{S_1-T_1})}{kT}\right\}. \quad (3.17)$$

Для обратной интеркомбинационной конверсии  $k_e (S_1 \leftarrow T_1)$  справедливы соотношения:

$$\frac{k_e}{k_g} = \exp\left\{-\frac{\Delta U_{S_1-T_1}}{kT}\right\}, \quad (3.18)$$

$$k_e = k_e^0 \cdot \exp\left\{-\frac{(\alpha_g + 1) \cdot (v_{S_1-T_1}^0 + \Delta v_{S_1-T_1})}{kT}\right\}. \quad (3.19)$$

Положим, что вероятности оптических переходов флуоресценции  $k_f$  и фосфоресценции  $k_{ph}$  – не зависят от энергетических зазоров. Пренебрежем также зависимостью от величины зазора вероятности внутренней конверсии  $k_n$ .

Зависимости интенсивностей флуоресценции  $I_f$ , замедленной флуоресценции  $I_{df}$  и фосфоресценции  $I_{ph}$  от частоты возбуждения  $\nu_{ex}$  и регистрации  $\nu_r$  представляются тогда следующими соотношениями:

$$I_{f(df)}(\nu_{ex}, \nu) = \frac{1}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_f^0(\nu - \Delta \nu_S) \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta \nu_S) \Phi_{f(df)}(\Delta \nu_S, \Delta \nu_T) \times \\ \times \Gamma(\Delta \nu_S, \Delta \nu_T) d(\Delta \nu_S) d(\Delta \nu_T), \quad (3.20)$$

$$I_{ph}(\nu_{ex}, \nu) = \frac{1}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(\nu - \Delta \nu_S) \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta \nu_S) \Phi_{ph}(\Delta \nu_S, \Delta \nu_T) \times \\ \times \Gamma(\Delta \nu_S, \Delta \nu_T) d(\Delta \nu_S) d(\Delta \nu_T). \quad (3.21)$$

Здесь  $S = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(\Delta v_S, \Delta v_T) d(\Delta v_S) d(\Delta v_T)$ ;

$\Phi_f(\Delta v_S, \Delta v_T)$ ,  $\Phi_{df}(\Delta v_S, \Delta v_T)$  и  $\Phi_{ph}(\Delta v_S, \Delta v_T)$  – квантовые выходы, задаваемые выражениями (3.10)–(3.12) с учетом (3.16)–(3.19), при этом в (3.17) и (3.19)  $\Delta v_{S_1-T_1} = \Delta v_S - \Delta v_T$ .

Для кинетических характеристик замедленной флуоресценции (фосфоресценции) имеем:

$$I_{df(ph)}(v_{ex}, v, t) = \frac{1}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{f(ph)}^0(v - \Delta v_{S(T)}) \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v_S) \cdot \Gamma(\Delta v_S, \Delta v_T) \times \\ \times \Phi_{df(ph)}(\Delta v_S, \Delta v_T) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{df(ph)}(\Delta v_S, \Delta v_T)}\right\} \cdot d(\Delta v_S) d(\Delta v_T). \quad (3.22)$$

где  $\tau_{ph(df)}(\Delta v_S, \Delta v_T)$  определяется соотношением (3.13). Выражение (3.22) содержит как кинетики затухания для различных частот возбуждения  $v_{ex}$  и регистрации  $v_r$ , так и мгновенные спектры для различных  $v_{ex}$  и  $t$ .

Для расчета спектрально-кинетических характеристик люминесценции зададимся контурами "элементарных" спектров поглощения  $\varepsilon^0(v)$ , флуоресценции  $I_f^0(v)$ , фосфоресценции  $I_{ph}^0(v)$ . Спектр флуоресценции положим зеркально симметричным спектру поглощения, а спектр фосфоресценции тождественным по форме спектру флуоресценции, но смещенным в область более низких частот.

Результаты расчетов характеристик люминесценции для случая 1 (см. табл. 3.1) представлены на рис. 3.2 и 3.3, численные параметры задачи приведены в подписи к рис. 3.2. Отметим, что и для других значений параметров, удовлетворяющих случаю 1, все зависимости в качественном плане аналогичны приведенным на рис. 3.2, 3.3. Обращает на себя внимание ряд особенностей люминесцентных характеристик. Прежде всего спектр замедленной флуоресценции сдвинут в низкочастотную область по отношению к спектру флуоресценции (рис. 3.2, кривые 2,3). По мере перехода к возбуждению на низкочастотный край спектра поглощения оба спектра испытывают низкочастотный сдвиг, при этом различие в центрах тяжести спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции уменьшается (кривые б и б'). Затухание замедленной флуоресценции и фосфоресценции су-

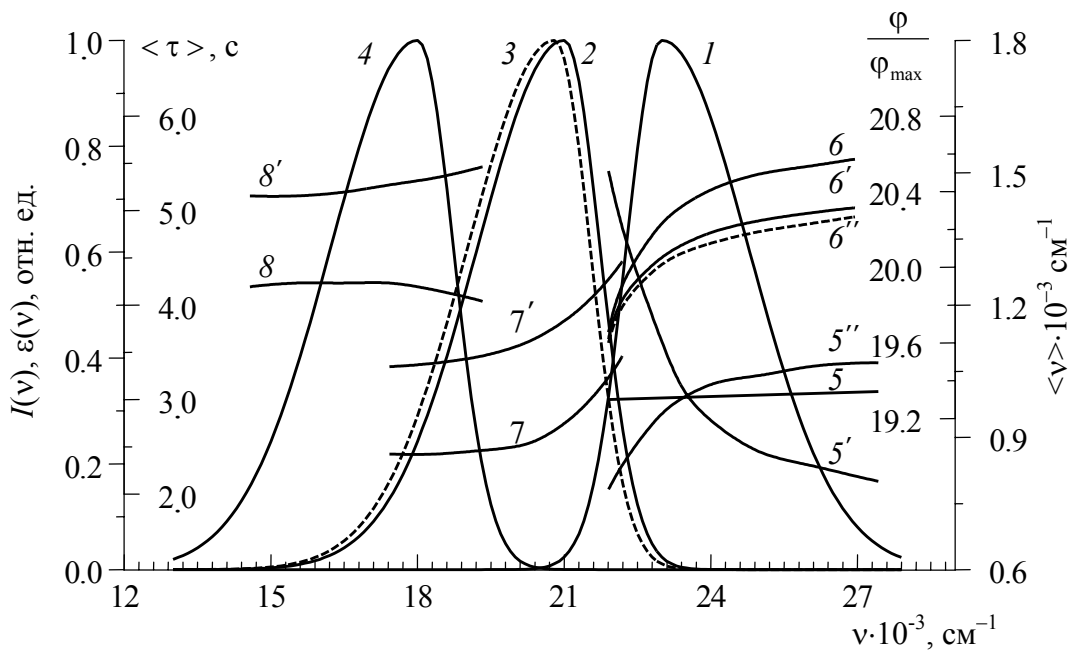


Рис. 3.2. Спектры поглощения (1), флуоресценции (2), замедленной флуоресценции (3) и фосфоресценции (4). Зависимости квантового выхода (5–5'') и центра тяжести спектров от частоты возбуждения (6–6'') для флуоресценции (5, 6), замедленной флуоресценции (5', 6') и фосфоресценции (5'', 6''); кривая 3' приведена в координатах  $\langle \nu \rangle + 3000 \text{ см}^{-1}$ . Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции (7, 7') и фосфоресценции (8, 8');  $\nu_{ex} = 22\,000$  (7, 8) и  $26\,500 \text{ см}^{-1}$  (7', 8').  $T = 300 \text{ К}$ ;  $\mu_g = 2.6$ ,  $\mu_e = 4$ ,  $\mu_T = 4 D$ ;

$$\vartheta = 20^\circ, \quad \vartheta_T = 10^\circ; \quad \frac{k_g^0}{k_f} = \frac{k_m^0}{k_{ph}} = 0.2; \quad \alpha_g = \alpha_m = 0.1. \quad \varphi_{\max} - \text{квантовый выход}$$

флуоресценции, замедленной флуоресценции или фосфоресценции при возбуждении в максимуме спектра поглощения

щественно неэкспоненциально (рис. 3.3, кривые 1, 1' и 2, 2'). Средняя длительность испускания  $\langle \tau_{df(ph)} \rangle$  снижается при переходе к более низким частотам возбуждения (ср. кривые 7–7' и 8–8', рис. 3.2). Время затухания замедленной флуоресценции уменьшается при переходе на длинноволновой край спектра испускания (рис. 3.2, кривые 7–7'). Время затухания фосфоресценции слабее зависит от частоты регистрации (рис. 3.2, кривые 8–8'). Среднее по полосе испускания значение  $\langle \tau_{df(ph)} \rangle$  выше для спектра фосфоресценции, чем для замедленной флуоресценции. Квантовый выход замедленной флуоресценции  $\varphi_{df}$  растет с уменьшением частоты возбуждения, при этом растут отноше-

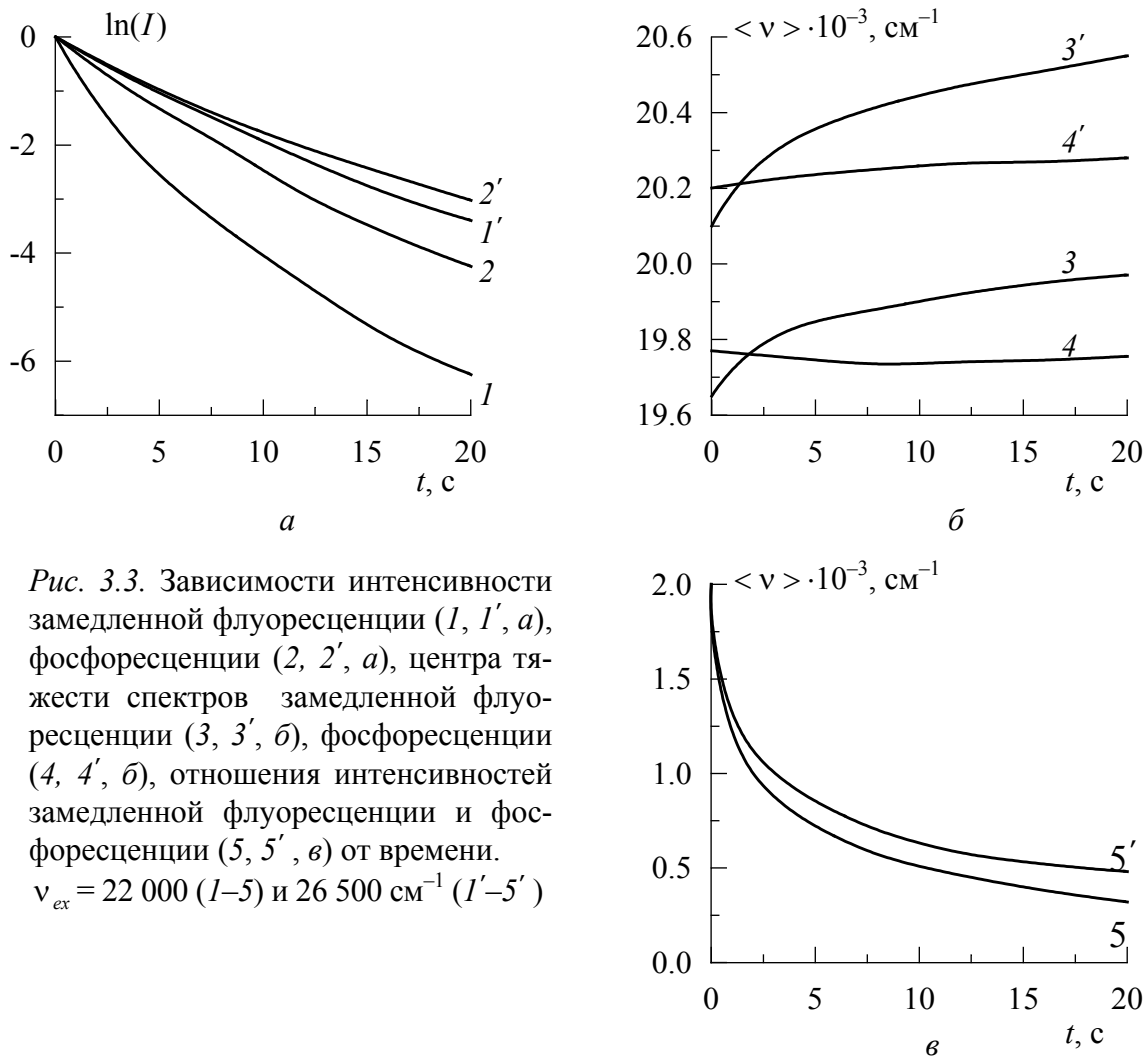


Рис. 3.3. Зависимости интенсивности замедленной флуоресценции (1, 1', а), фосфоресценции (2, 2', а), центра тяжести спектров замедленной флуоресценции (3, 3', б), фосфоресценции (4, 4', б), отношения интенсивностей замедленной флуоресценции и фосфоресценции (5, 5', в) от времени.  
 $\nu_{ex} = 22\ 000$  (1–5) и  $26\ 500\ \text{cm}^{-1}$  (1'–5')

ния  $\frac{\Phi_{df}}{\Phi_f}$  и  $\frac{\Phi_{df}}{\Phi_{ph}}$  (кривые 5–5'' рис. 3.2). Мгновенные спектры замедленной флуоресценции со временем смещаются в высокочастотную область (рис. 3.3, кривые 3–3'), смещение мгновенных спектров фосфоресценции заметно слабее (кривые 4–4'). В процессе затухания существенно уменьшается отношение интенсивностей замедленной флуоресценции к фосфоресценции  $\frac{I_{df}}{I_{ph}}$  (рис. 3.3, кривые 5–5'').

Проиллюстрируем результаты теоретических расчетов на экспериментальном материале, полученном для производных акридина [127]. На рис. 3.4 приведены спектры флуоресценции (кривая 1) и замедленной флуоресценции (кривая 2) профлавина в матрице поливинилового спирта при температуре 303 K.

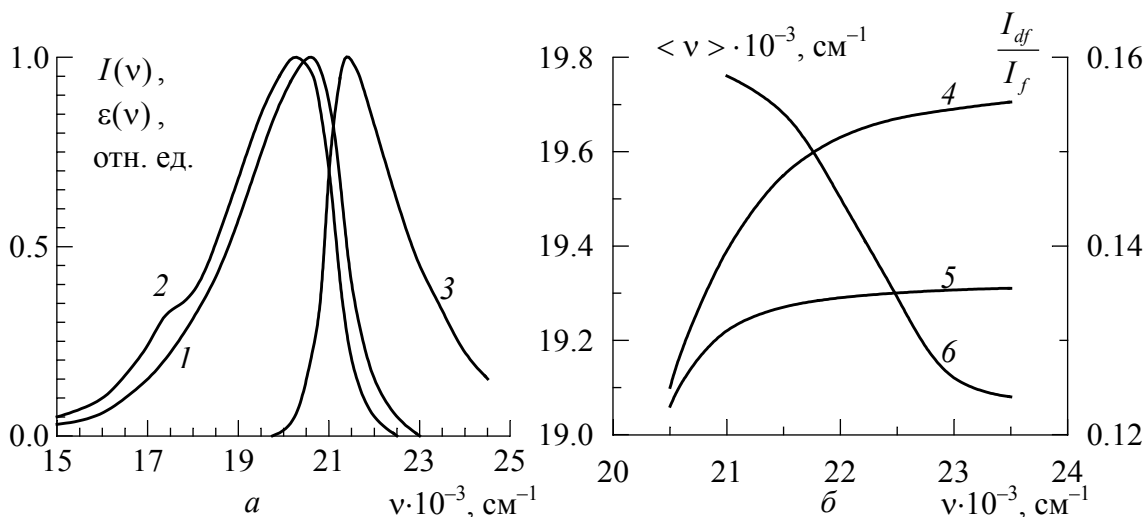


Рис. 3.4. Спектры флуоресценции (1), замедленной флуоресценции (2) и поглощения (3) для профлавина в матрице ПВС (а);  $\nu_{ex} = 22\ 600\ \text{см}^{-1}$ . Зависимости центра тяжести спектров флуоресценции (4) и замедленной флуоресценции (5) от частоты возбуждения (б); зависимость отношения интенсивностей замедленной флуоресценции к флуоресценции от частоты возбуждения (6).  $C = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $T = 303\ \text{К}$ .

Слабый максимум в области  $17\ 500\ \text{см}^{-1}$  соответствует фосфоресценции (при данной температуре вклад фосфоресценции в замедленное свечение мал). Прежде всего обращает на себя внимание несовпадение спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции: спектр замедленной флуоресценции сдвинут в низкочастотную область. При переходе к возбуждению на красный край полосы поглощения центры тяжести спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции сдвигаются в низкочастотную область, что является свидетельством существования в растворе неоднородного уширения уровней энергии. Однако зависимость положения центра тяжести спектра испускания от частоты возбуждения для полосы замедленной флуоресценции (рис. 3.4, кривая 5) выражена слабее, чем для полосы флуоресценции (кривая 4). При уменьшении частоты возбуждения различия в положении полос существенно уменьшаются. Все представленные на рис. 3.4 зависимости могут быть объяснены на основе описанной выше модели, учитывающей различия в вероятностях безызлучательных переходов для различных центров, если допустить, что для них схема уровней соответствует случаю 1. Действительно, при возбуждении вблизи максимума полосы поглощения в состояние  $S_1$  переходят молекулы с различными частотами 0-0-перехода. Уже на этом этапе происходит "селекция" центров по частотам 0-0-перехода: в триплетном состоя-

нии оказываются главным образом центры с более низкими частотами 0-0-перехода, т. к. для них зазор  $S_1-T_1$  меньше и, соответственно, выше  $k_g$  (см. табл. 3.1). В результате обратной интеркомбинационной конверсии из  $T_1$ -в  $S_1$ -состояние также преимущественно переходят молекулы с более низкими частотами 0-0-перехода (для них выше  $k_e$ ), а так как именно этот процесс (обратная интеркомбинационная конверсия) определяет замедленную флуоресценцию, спектр последней смещен в низкочастотную область по отношению к спектру флуоресценции. При уменьшении частоты возбуждения в  $S_1$ -состоянии оказывается ансамбль молекул более однородный по частотам 0-0-перехода, что, естественно, приведет к уменьшению различия между спектрами флуоресценции и замедленной флуоресценции. Увеличение средних значений  $k_g$  и  $k_e$  при уменьшении частоты возбуждения объясняет наблюдаемый на опыте рост отношения интенсивностей  $I_{df}/I_f$  в области низких частот возбуждения (рис. 3.4, кривая б).

Обратимся к временным характеристикам замедленной флуоресценции и фосфоресценции. Как следует из эксперимента (см. рис. 3.5), затухание замедленной флуоресценции имеет неэкспоненциальный характер, при этом максимальной неэкспоненциальностью характеризуется

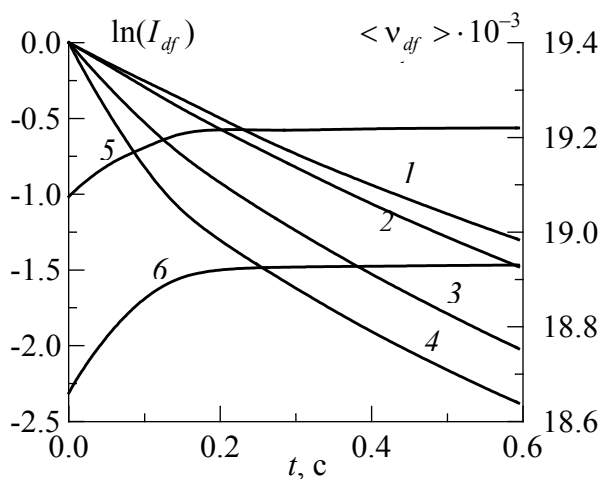


Рис. 3.5. Зависимости интенсивности (1-4) и положения центра тяжести спектра замедленной флуоресценции (5, 6) акрифлавина в пленке ПВХ от времени.  $\nu_{ex} = 22\,370$  (1, 5),  $21\,290$  (2, 3),  $20\,540$   $\text{см}^{-1}$  (4, 6).  $\nu_{reg} = 21\,450$  (1),  $20\,270$  (2),  $18\,150$  (3),  $17\,820$   $\text{см}^{-1}$  (4).  $C = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 303$  К

начальный этап затухания. Средняя длительность свечения  $\langle \tau \rangle$  понижается при переходе к регистрации на длинноволновой край спектра испускания (см. рис. 3.6); (рост времени испускания в области  $17\,500$   $\text{см}^{-1}$  обусловлен вкладом полосы фосфоресценции: детальнее это будет обсуждаться в дальнейшем). Центры с более низкими частотами 0-0-перехода, обладающие повышенными значениями вероятностей  $k_e$  и  $k_m$ , имеют более низкие времена жизни  $T_1$ -состояния; поэтому при регистрации на длинноволно-

вом крае полосы испускания, где вклад в свечение этих центров выше, наблюдается снижение  $\langle \tau_{df} \rangle$ . Гетерогенность по  $\tau_{df}$  обуславливает и неэкспоненциальность затухания замедленной флуоресценции, наблюдаемую в эксперименте.

Более быстрое затухание центров с низкими частотами 0-0-перехода приводит к своеобразной эволюции мгновенных спектров замедленной флуоресценции: в ходе затухания последние претерпевают коротковолновой сдвиг (см. рис. 3.5, 3.6).

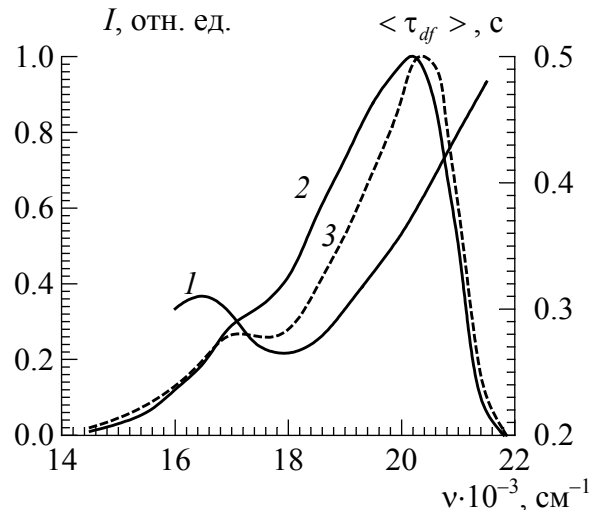


Рис.3.6. Зависимость времени затухания замедленной флуоресценции акрифлавина в ПВС от частоты регистрации (1) и мгновенные спектры (2,3),  $t = 0.041$  (2) и  $1.08$  с (3).  $\nu_{ex} = 21\,220 \text{ см}^{-1}$ .  $C = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $T = 303 \text{ К}$

Представляет интерес случай, когда интенсивности полос замедленной флуоресценции и фосфоресценции сопоставимы. Реально такие условия для акрифлавина в матрице поливинилового спирта достигаются при понижении температуры до  $268 \text{ К}$  (см. рис. 3.7). В этом случае наряду с закономерностями, описанными выше, необходимо отметить следующее:

- 1) среднее по полосе испускания время затухания для замедленной флуоресценции ниже, чем для фосфоресценции (рис. 3.7, кривая 3);
- 2) со временем, в процессе затухания люминесценции, растет вклад полосы фосфоресценции в мгновенных спектрах (рис. 3.7, кривые 1, 2);
- 3) в отличие от замедленной флуоресценции спектр фосфоресценции практически не сдвигается со временем ( $\langle \tau \rangle$  слабо меняется по полосе фосфоресценции).

Первые две зависимости объясняются естественным образом, если учесть, что из  $T_1$ -в  $S_1$ -состояние преимущественно переходят центры с большими значениями констант  $k_e$ , т. е. с меньшими временами жизни  $T_1$ -состояния (см. выражение (3.13)). Ускоренная дезактивация этих центров приводит также к росту отношения интенсивностей  $\frac{I_{ph}}{I_{df}}$



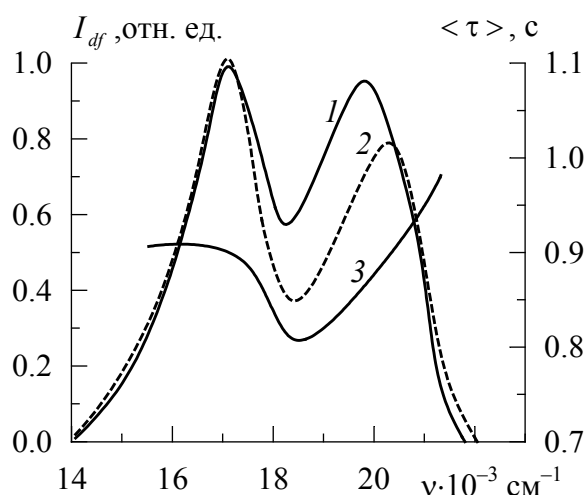


Рис.3.7. Мгновенные спектры (1, 2) и зависимость средней длительности затухания (3) от частоты регистрации для акрифлавина в матрице ПВС.  $t = 0.082$  (1) и  $2.42$  с (2).  $T=292$  К,  $\nu_{ex} = 22\ 140$  см<sup>-1</sup>.

$C = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л

с течением времени. Практическая неизменность мгновенных спектров флуоресценции в процессе затухания обусловлена тем, что в результате селективного перехода из  $T_1$ -в  $S_1$ -состояние центров с низкими частотами  $S_0$ - $S_1$ -перехода в состоянии  $T_1$ -остаются молекулы активатора более однородные по спектральному составу.

Отметим, что все перечисленные зависимости находятся в полном качественном соответствии с результатами теоретических расчетов, из чего можно сделать вывод, что молекулы акрифлавина и проф-

лавина по взаимному расположению дипольных моментов относятся к случаю 1 (см. табл. 3.1).

Описанные теоретические зависимости для случая 1 схематически представлены в табл. 3.2, где указаны направления изменения параметров флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции с уменьшением частот возбуждения и регистрации и с течением времени. В этой же таблице приведены результаты для случаев 2 и 3, полученные на основании анализа расчетных зависимостей.

В табл. 3.2 стрелки  $\uparrow$  или  $\downarrow$  соответствуют увеличению или уменьшению данного параметра при уменьшении частот возбуждения или регистрации, а также с течением времени. Знак  $\sim$  означает, что соответствующая величина изменяется слабее по сравнению с аналогичной для других видов люминесценции. "+" или "-" указывают на знак разности величины  $\langle \nu_f \rangle - \langle \nu_{df} \rangle$ , стрелка относится к изменению модуля этой величины  $|\langle \nu_f \rangle - \langle \nu_{df} \rangle|$ . Знаки неравенства несут информацию о сопоставимости времен затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции, усредненных по спектрам испускания. Величины, обозначенные "хар", должны рассматриваться как характеристические для случаев 1, 2 и 3.

Таблица 3.2.

**Направления изменения параметров флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции при уменьшении частот возбуждения и регистрации, а также с течением времени**

	$\nu_{ex} \downarrow$										$\nu_{reg} \downarrow$		$t \downarrow$	
	$\nu_f$	$\nu_{df}$	$\nu_{ph}$	$\nu_f - \nu_{df}$	$\Phi_f$	$\Phi_{df}$	$\Phi_{ph}$	$\tau_{df}$	$\tau_{ph}$	$\tau_{df}$	$\tau_{ph}$	$\nu_{df}^M$	$\nu_{ph}^M$	$\frac{\Phi_{df}}{\Phi_{ph}}$
1	↓	↓	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ + \downarrow \end{matrix}$	$\sim \downarrow$	↑	↓	$\downarrow <$	↓	$\downarrow <$	$\sim \uparrow \downarrow$	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \uparrow \end{matrix}$	↑↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \downarrow \end{matrix}$
2	<i>m</i>	↓	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ - \downarrow \end{matrix}$	$\sim \uparrow$	↓	↓	$\downarrow \geq$	↓	$\downarrow >$	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \uparrow \end{matrix}$	↑	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \uparrow \end{matrix}$
	<i>e</i>	↓	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ - \downarrow \end{matrix}$	$\sim \uparrow$	↓	↑	$\uparrow \leq$	↑	$\uparrow <$	↑	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \downarrow \end{matrix}$	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \downarrow \end{matrix}$
3	↓	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \downarrow \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{хар} \\ + \downarrow \end{matrix}$	↓	↑	↓	$\downarrow \ll$	↓	$\downarrow \ll$	↑	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \uparrow \end{matrix}$	↓	$\begin{matrix} \text{хар} \\ \downarrow \end{matrix}$

Перейдем к рассмотрению варианта 2. Как видно из табл. 3.1, в этом случае центрам с меньшими частотами перехода  $S_0-S_1$  будут соответствовать меньшие зазоры  $T_1-S_1$  (меньшие константы  $k_e$  и  $k_g$ ). Поэтому спектр замедленной флуоресценции будет сдвинут в высокочастотную область по отношению к спектру флуоресценции (см. рис. 3.8, 3.9, кривые 1, 1''). По мере перехода к возбуждению на красном крае спектра поглощения, различия между этими спектрами сокращаются (см. кривые 3-3', рис. 3.8, 3.9).

Поскольку при уменьшении величины зазора  $S_0-S_1$  расстояния между уровнями  $T_1-S_1$  и  $T_1-S_0$  в случае 2 изменяются в различных направлениях, этот вариант можно разделить на два, условно обозначенных в табл. 3.2, как "m" и "e". Первый из них соответствует доминирующей роли  $T_1 \rightarrow S_0$ -конверсии в дезактивации  $T_1$ -состояния и значительной зависимости ее вероятности от величины энергетического зазора (т. е. большим  $k_m$  и  $\alpha_m$ ). Вариант "e" соответствует доминирующей роли процесса обратной интеркомбинационной конверсии (с константой скорости этого процесса  $k_e$ ) в опустошении  $T_1$ -состояния. Естественно, граница между этими вариантами является условной.

По мере уменьшения частоты возбуждения рост константы  $k_m$  (зазор  $T_1-S_1$  сокращается) и уменьшения величин  $k_e$  и  $k_g$  (зазор между уровнями  $S_1$  и  $T_1$  увеличивается) приводят к падению выхода замедленной флуоресценции (кривая 2', рис. 3.8, 3.9). Квантовый выход

фосфоресценции  $\varphi_{ph}$  будет падать с понижением частоты возбуждения при доминирующей роли в опустошении  $T_1$ -состояния перехода  $T_1 \rightarrow S_0$  ( $k_m$  увеличивается) (рис. 3.8, кривая 2''), а при  $k_e > k_m$   $\varphi_{ph}$  растёт с понижением  $\nu_{ex}$  (рис. 3.9, кривая 2''), т. к.  $k_e$  в этом случае уменьшается.

Вариант  $m$  случая 2 характеризуется падением длительности свечения  $\langle \tau \rangle$  при переходе на длинноволновой край спектра испускания (см. кривые 4-4' 5-5' рис. 3.8) или при уменьшении частоты возбуждения. Действительно, в этом случае центры, обладающие меньшими частотами  $S_0$ - $S_1$ -перехода, будут характеризоваться большими константами скорости  $k_m$ , что и приводит к падению времени затухания как замедленной флуоресценции, так и фосфоресценции. Более быстрое затухание центров с низкими частотами 0-0-перехода обуславливает коротковолновое смещение мгновенных спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции (рис. 3.8, кривые 6-6', 7-7'). Ускоренная дезактивация центров с более низкими частотами 0-0-перехода приводит к тому, что отношение  $\frac{I_{df}}{I_{ph}}$  растёт по мере затухания люминесценции (рис. 3.8, кривые 8-8'), т. к. в возбужденном состоянии увеличивается доля центров с меньшими зазорами  $T_1$ - $S_1$  (для них меньше  $k_m$ ), которые обладают более высокими значениями квантовых выходов замедленной флуоресценции.

Вариант  $e$  случая 2 характеризуется ростом средней длительности свечения замедленной флуоресценции и фосфоресценции при переходе на длинноволновой край спектра испускания (кривые 4-4', 5-5', рис. 3.9) или при уменьшении частоты возбуждения. В этом случае центры, обладающие меньшими частотами 0-0-перехода, имеют меньшие константы  $k_e$ . Поскольку в этом случае доминирующую роль в опустошении  $T_1$ -состояния принадлежит обратной интеркомбинационной конверсии, падение  $k_e$  приводит к увеличению  $\tau_{df}$  и  $\tau_{ph}$ . Более медленное затухание центров с меньшими частотами 0-0-перехода обуславливает длинноволновое смещение мгновенных спектров замедленной флуоресценции и фосфоресценции во времени (см. рис. 3.9, кривые 6-6', 7-7').

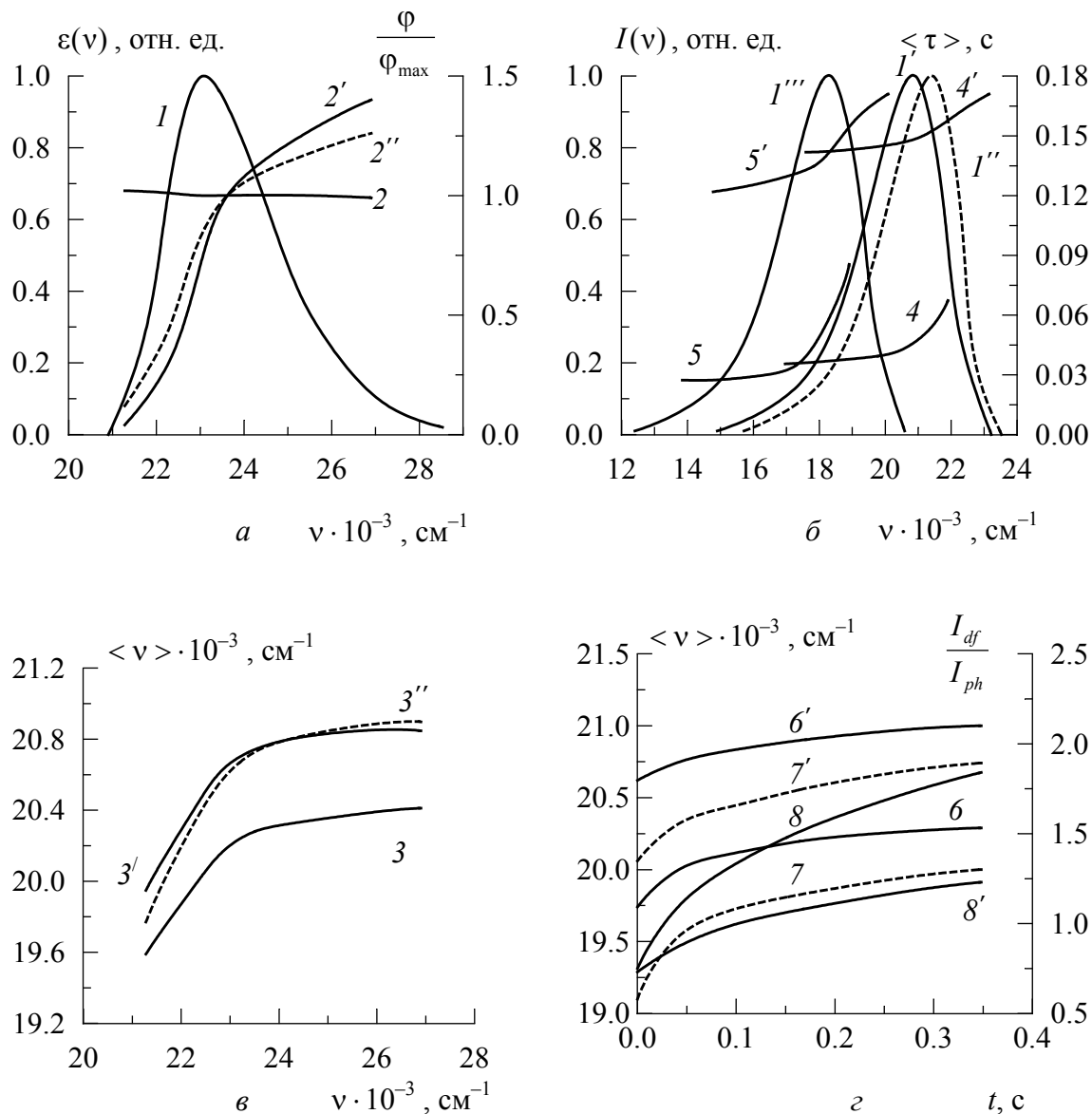


Рис. 3.8. Спектры поглощения ( $I$ ,  $a$ ), флуоресценции ( $I'$ ,  $b$ ), замедленной флуоресценции ( $I''$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $I'''$ ,  $b$ );  $\nu_{ex} = 23\,700\text{ см}^{-1}$ . Зависимости квантового выхода ( $2-2''$ ,  $a$ ) и центра тяжести спектров от частоты возбуждения ( $3-3''$ ,  $b$ ) для флуоресценции ( $2$ ,  $a$ ;  $3$ ,  $b$ ), замедленной флуоресценции ( $2'$ ,  $a$ ;  $3'$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $2''$ ,  $a$ ;  $3''$ ,  $b$ ). Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции ( $4-4'$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $5-5'$ ,  $b$ ) от частоты регистрации. Зависимости центра тяжести мгновенных спектров замедленной флуоресценции ( $6-6'$ ,  $c$ ), фосфоресценции ( $7-7'$ ,  $c$ ) и отношения интенсивностей замедленной флуоресценции к фосфоресценции от времени ( $8-8'$ ,  $c$ ).  $\nu_{ex} = 21\,500$  ( $4-8$ ) и  $23\,500\text{ см}^{-1}$  ( $4'-8'$ ). Кривые  $3''$ ,  $7$  и  $7'$  сдвинуты в область высоких частот на  $3\,000\text{ см}^{-1}$ .  $T = 300\text{ К}$ ;  $\mu_g = 2.6$ ,  $\mu_e = 4$ ,  $\mu_T = 4.3 D$ ;  $\vartheta = 20^\circ$ ,  $\vartheta_T = 29^\circ$ ;  $\frac{k_g^0}{k_f} = 0.2$ ,  $\frac{k_m^0}{k_{oh}} = 5$ ,  $\alpha_g = 0.1$ ,  $\alpha_m = 0.5$

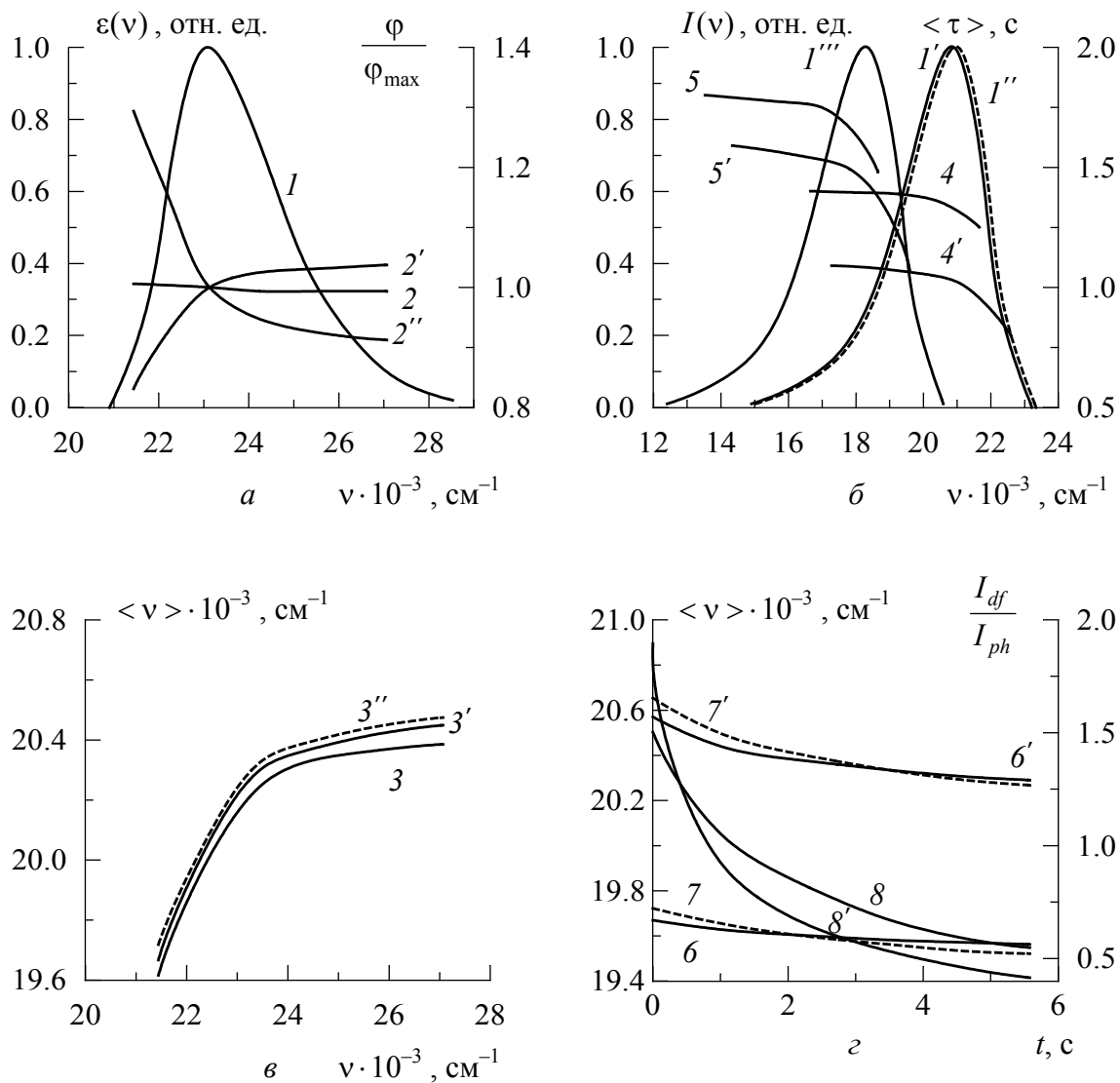


Рис. 3.9. Спектры поглощения ( $I$ ,  $a$ ), флуоресценции ( $I'$ ,  $b$ ), замедленной флуоресценции ( $I''$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $I'''$ ,  $b$ );  $\nu_{ex} = 23\,700\text{ см}^{-1}$ . Зависимости квантового выхода ( $2-2''$ ,  $a$ ) и центра тяжести спектров от частоты возбуждения ( $3-3''$ ,  $b$ ) для флуоресценции ( $2$ ,  $a$ ;  $3$ ,  $b$ ), замедленной флуоресценции ( $2'$ ,  $a$ ;  $3'$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $2''$ ,  $a$ ;  $3''$ ,  $b$ ). Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции ( $4-4'$ ,  $b$ ) и фосфоресценции ( $5-5'$ ,  $b$ ) от частоты регистрации. Зависимости центра тяжести мгновенных спектров замедленной флуоресценции ( $6-6'$ ,  $c$ ), фосфоресценции ( $7-7'$ ,  $c$ ) и отношения интенсивностей замедленной флуоресценции к фосфоресценции от времени ( $8-8'$ ,  $c$ ).  $\nu_{ex} = 21\,500$  ( $4-8$ ) и  $23\,500\text{ см}^{-1}$  ( $4'-8'$ ). Кривые  $3''$ ,  $7$  и  $7'$  сдвинуты в область высоких частот на  $3\,000\text{ см}^{-1}$ .

$\nu_{ex} = 21\,500$  ( $4-8$ ) и  $23\,500\text{ см}^{-1}$  ( $4'-8'$ ). Кривые  $3''$ ,  $7$  и  $7'$  сдвинуты в область высоких частот на  $3\,000\text{ см}^{-1}$ .  $T = 300\text{ К}$ ;  $\mu_g = 2.6$ ,  $\mu_e = 4$ ,  $\mu_T = 4D$ ;  $\vartheta = 20^\circ$ ,  $\vartheta_T = 30^\circ$ ;

$$\frac{k_g^0}{k_f} = 0.2, \quad \frac{k_m^0}{k_{ph}} = 5, \quad \alpha_g = 0.1, \quad \alpha_m = 0.1$$

Меньшее время жизни  $T_1$ -состояния центров с большими частотами 0-0-перехода приводит к тому, что на поздних этапах затухания в возбужденном состоянии остаются центры с меньшими константами  $k_e$ . Это в свою очередь проявляется в уменьшении отношения  $\frac{I_{df}}{I_{ph}}$  в

процессе затухания свечения (рис. 3.9, кривые 8–8').

И, наконец, рассмотрим случай 3. Как уже отмечалось выше, этот случай характеризуется тем, что центры, обладающие большими частотами 0-0-перехода, имеют меньшие зазоры  $T_1-S_0$ . Это в свою очередь приводит к тому, что с понижением частоты возбуждения, в отличие от спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции, спектр фосфоресценции может претерпевать коротковолновой сдвиг (см. рис. 3.10, кривые 3–3''). При этом с понижением частоты возбуждения квантовый выход замедленной флуоресценции растет, т. к. резко уменьшается зазор между  $T_1$ -и  $S_1$ -уровнями (рис. 3.10, кривая 2'). Что касается фосфоресценции, то ее квантовый выход с понижением  $\nu_{ex}$  будет падать (см. рис. 3.10, кривая 2''), если  $k_e > k_m$ , и может расти при  $k_e < k_m$ , т. к.  $k_m$  падает с понижением частоты возбуждения. Более высокий квантовый выход замедленной флуоресценции для центров, обладающих меньшими частотами 0-0-перехода, приводит к коротковолновому смещению спектра замедленной флуоресценции относительно спектра флуоресценции (ср. кривые 1, 1'', рис. 3.10). С уменьшением частоты возбуждения падает длительность свечения, как для замедленной флуоресценции, так и для фосфоресценции (кривые 4–4', 5–5', рис. 3.10), что обусловлено большей вероятностью интеркомбинационной конверсии  $k_e$  для центров с меньшими частотами 0-0-перехода. Этой же причиной обусловлена и зависимость длительности свечения по спектру испускания: на красном крае спектра испускания время затухания замедленной флуоресценции ниже. Зависимости  $\langle \tau_{df} \rangle$  и  $\langle \tau_{ph} \rangle$  по спектру испускания для фосфоресценции и замедленной флуоресценции обусловлены тем, что центры с большими частотами перехода  $S_0-S_1$  характеризуются меньшими частотами  $T_1-S_1$ -перехода. Зависимость времен затухания по спектру испускания приводит к смещению во времени мгновенных спектров замедленной флуоресценции в высокочастотную область.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что флуктуации энергии межмолекулярных взаимодействий, приводящие к

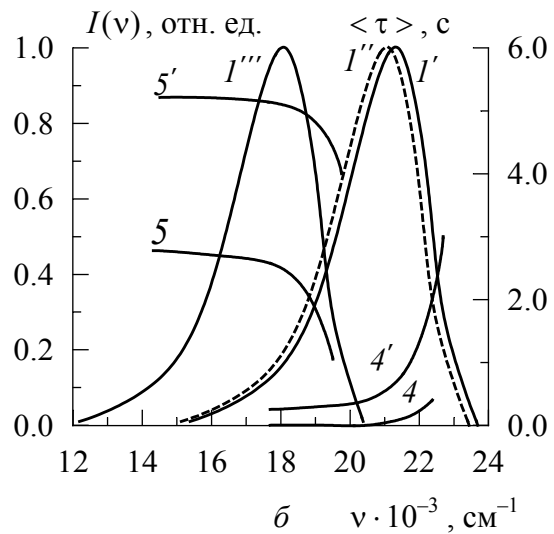
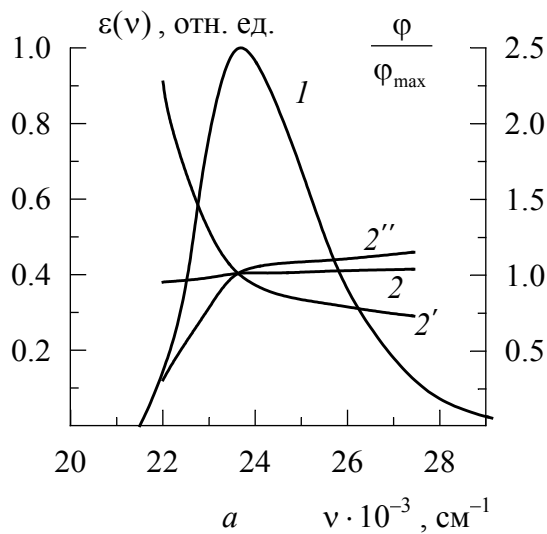
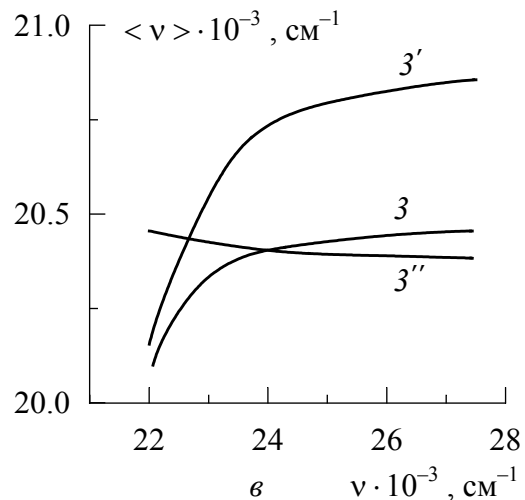


Рис. 3.10. Спектры поглощения (1, а), флуоресценции (1', б), замедленной флуоресценции (1'', б) и фосфоресценции (1''', б);  $\nu_{ex} = 23\ 650\ \text{см}^{-1}$ . Зависимости квантового выхода (2–2'', а) и центра тяжести спектров от частоты возбуждения (3–3'', в) для флуоресценции (2, 3), замедленной флуоресценции (2', 3') и фосфоресценции (2'', 3''). Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции (4, 4') и фосфоресценции (5, 5') от частоты регистрации (в).  $\nu_{ex} = 21\ 500$  (4–5) и  $23\ 500\ \text{см}^{-1}$  (4'–5'). Кривая 3'' сдвинута в область высоких частот на  $3\ 000\ \text{см}^{-1}$ .



$T = 300\ \text{K}$ ;  $\mu_g = 2.6$ ,  $\mu_e = 3.5$ ,  $\mu_T = 3.5\ D$ ;

$$\vartheta = 25^\circ, \vartheta_T = -15^\circ; \frac{k_g^0}{k_f} = 0.2, \frac{k_m^0}{k_{ph}} = 0.2,$$

$$\alpha_g = 0.1, \alpha_m = 0.1$$

различию вероятностей безызлучательных переходов для центров с различным окружением, оказывают существенное влияние на все основные спектрально-кинетические характеристики процессов с участием триплетных состояний. По полученным в эксперименте зависимостям возможно, в принципе, с помощью табл. 3.2 проводить отнесение молекул исследуемого вещества к тому или иному типу (по взаимной ориентации и величине векторов дипольных моментов  $\vec{\mu}_g$ ,  $\vec{\mu}_e$  и  $\vec{\mu}_T$ ).

### 3.3 ВЛИЯНИЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Влияние индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения на спектральные, поляризационные и временные характеристики флуоресценции сложных молекул в условиях неоднородного уширения уровней энергии подробно описан в работах [128–136].

Рассмотрим влияние безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения между синглетными состояниями красителей на параметры их замедленной флуоресценции и фосфоресценции. В случае переноса энергии между молекулами красителя одного типа следует ожидать кроме изменения спектральных характеристик, аналогичных тем, что наблюдается для флуоресценции, еще целого ряда дополнительных эффектов, обусловленных зависимостью вероятности безызлучательных переходов от величин соответствующих энергетических зазоров между электронными уровнями, а следовательно, и от частоты 0-0-перехода. В частности, из-за корреляции времени жизни  $T_1$ -уровня с частотой чисто электронного перехода молекул красителя, а также в силу зависимости эффективности переноса энергии от частот 0-0-перехода молекул донора и акцептора следует ожидать изменения времени затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции при безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения между синглетными состояниями молекул донора и акцептора [137].

На рис. 3.11 приведены зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции профлавина  $\langle \tau_{df} \rangle$  от частоты регистрации. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации профлавина до величины, при которой возможен перенос энергии электронного возбуждения, время затухания замедленной флуоресценции сокращается. Вследствие того, что индуктивно-резонансный перенос энергии между синглетными состояниями сложных молекул протекает за времена, соизмеримые со временем жизни  $S_1$ -состояния, а между триплетными состояниями – запрещен, влияние переноса энергии на кинетику замедленной флуоресценции носит опосредованный характер и связано со спектральной гетерогенностью времен затухания



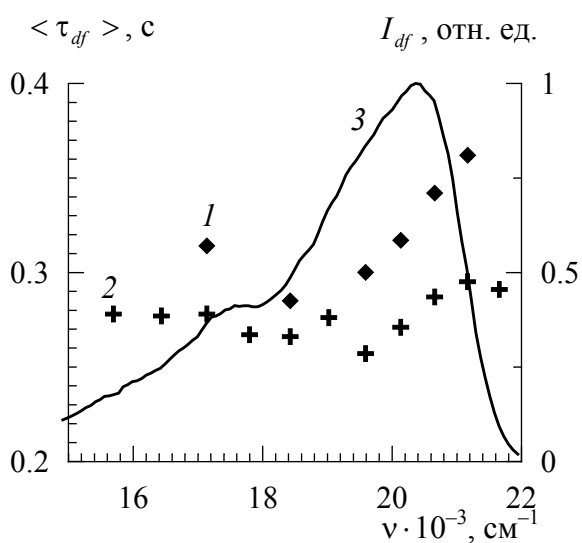


Рис. 3.11. Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции профлавина в матрице ПВС от частоты регистрации (1, 2).  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  (1),  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2). Контур спектра замедленной флуоресценции профлавина (3)

замедленной флуоресценции и направленностью переноса энергии электронного возбуждения [138]. Действительно, с одной стороны, с ростом частоты регистрации увеличивается время затухания замедленной флуоресценции. С другой стороны, в результате  $S$ - $S$ -переноса энергии электронного возбуждения (в силу его направленности) повышается вклад в свечение низкочастотных центров [128–131, 139], обладающих меньшим временем жизни  $T_1$ -состояния, поэтому суммарное время затухания замедленной флуоресценции профлавина в твердых концентрированных растворах оказывается меньшим, чем в растворах низкой концентрации, где невозмо-

жен безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. По мере уменьшения частоты регистрации это различие падает (рис. 3.11).

Для детального анализа влияния  $S$ - $S$ -переноса энергии электронного возбуждения на спектрально-кинетические и поляризационные характеристики фосфоресценции твердых концентрированных растворов сложных полярных молекул воспользуемся следующей математической моделью (нетрудно показать, что принятые упрощения могут отразиться лишь количественно на рассчитываемых параметрах, качественные же выводы, основанные на результатах расчета, останутся неизменными). Исследуемый раствор представим в виде совокупности молекул, каждая из которых в силу флуктуаций энергии межмолекулярных взаимодействий характеризуется своими параметрами: сдвигом частоты 0-0-перехода  $\Delta\nu_s$ , квантовым выходом флуоресценции  $\phi_f$ , фосфоресценции  $\phi_{ph}$ , длительностью затухания фосфоресценции  $\tau_{ph}$ . Для константы скорости переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора воспользуемся выражением [140]:

$$k_{et} = \frac{1}{\tau_0^d} \cdot \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot \Phi^2 \varphi_0^d}{128 \cdot \pi^5 n^4 N \tau_0 R^6} \int I_f^d(\nu) \varepsilon_a(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (3.23)$$

где  $\tau_0^d$  – время жизни  $S_1$ -состояния молекулы донора в отсутствие переноса энергии;  $R_0$  – критический радиус переноса энергии;  $\varphi_0^d$  – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие переноса энергии;  $n$  – показатель преломления среды;  $N$  – число Авогадро;  $R$  – расстояние между молекулами донора и акцептора;  $I_f^d(\nu)$  – нормированный на площадь спектр флуоресценции донора;  $\varepsilon_a(\nu)$  – зависимость коэффициента молярной экстинкции акцептора от частоты;  $\Phi$  – ориентационный фактор, определяемый следующим выражением:

$$\Phi^2 = (\cos \vartheta_{da} - 3 \cos \vartheta_{dr} \cos \vartheta_{ar})^2, \quad (3.24)$$

где  $\vartheta_{da}$  – угол между направлениями дипольных моментов переходов в молекулах донора и акцептора;  $\vartheta_{dr}$  и  $\vartheta_{ar}$  – углы между векторами, соединяющими центры молекул донора и акцептора и направлениями дипольных моментов переходов в этих молекулах.

Положим, что вероятность безызлучательного переноса энергии между синглетными состояниями донора и акцептора зависит только от интеграла перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора, т. е. расстояние между всеми молекулами донора и акцептора считаем фиксированным и поэтому не будем проводить усреднение по расстояниям. Такое допущение вполне оправдано, так как взаимное пространственное расположение доноров и акцепторов не коррелирует со спектральными характеристиками – частотами 0-0-перехода. Тогда выражения для константы скорости переноса энергии (3.24) можно записать в следующем виде:

$$k_{et} = k^0 \int_0^{\infty} \varepsilon_a(\nu) I_f^d(\nu) \cdot \frac{1}{\nu^4} d\nu, \quad (3.25)$$

где  $k^0$  – некоторая постоянная, одинаковая (в рамках принятого допущения) для всех донорно-акцепторных пар.

Зависимость интенсивности свечения от частоты возбуждения  $\nu_{ex}$  и регистрации  $\nu_{reg}$  представится тогда следующим соотношением:

$$I_{ph}(\nu_{ex}, \nu_{reg}) = \frac{1}{C} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta \nu_S^d) \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(\nu_{reg} - \Delta \nu_T^d) \varphi_{ph}^d +$$

$$+ I_{ph}^0 (v_{reg} - \Delta v_T^a) \varphi_{ph}^a \times \rho(\Delta v_S^d) \rho(\Delta v_S^a) d(\Delta v_S^d) d(\Delta v_S^a). \quad (3.26)$$

Здесь  $C$  – нормировочная константа;  $\Delta v_S^d$  и  $\Delta v_S^a$ , а также  $\Delta v_T^d$  и  $\Delta v_T^a$  – сдвиги спектров поглощения и флюоресценции для донора и акцептора соответственно;  $\rho(\Delta v_S)$  – функция распределения молекул по частотам 0-0-перехода, которая принималась в расчете в виде гауссового контура ( $\sigma=800 \text{ см}^{-1}$ );  $\varphi_{ph}^{d(a)}$  – квантовые выходы донора (акцептора), определяемые из (3.11) с учетом зависимости вероятностей безызлучательных переходов от величины соответствующих энергетических зазоров (3.16, 3.17, 3.19), следовательно, и от величин  $\Delta v_S^{d(a)}$  и  $\Delta v_T^{d(a)}$ . В выражении (3.26) величины  $\Delta v_T^d$  и  $\Delta v_T^a$  принимаются линейно зависимыми от  $\Delta v_S^d$  и  $\Delta v_S^a$  в соответствии с (3.9).

Остановимся на результатах расчета. На рис. 3.12 приведены зависимости положения центров тяжести спектров флюоресценции от частоты возбуждения без (кривая 1) и при наличии безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между синглетными состояниями молекул (кривая 2).

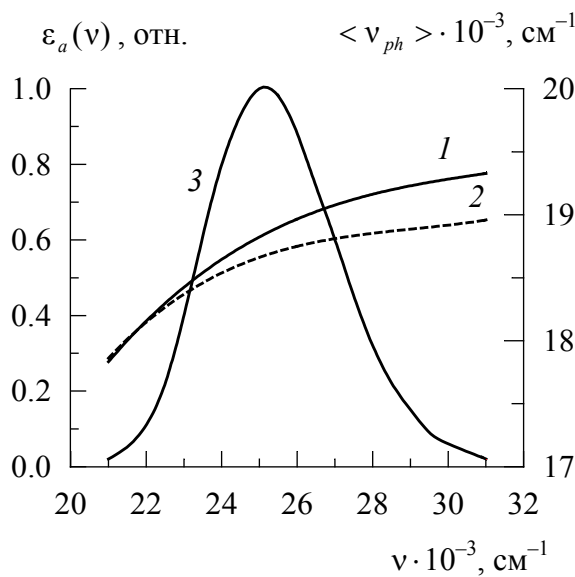


Рис. 3.12. Зависимости положения центра тяжести спектра флюоресценции от частоты возбуждения (1, 2). Контур спектра поглощения (3).  $k^0 = 0$  (1) и  $k^0 = 0.5$  (2)

возбуждения без (кривая 1) и при наличии безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между синглетными состояниями молекул (кривая 2). Из-за направленности переноса энергии в  $S_1$ -состоянии возрастает доля низкочастотных центров. В результате спектр флюоресценции при наличии синглет-синглетного переноса энергии оказывается более низкочастотным по сравнению со спектром без переноса энергии. При возбуждении на красном крае спектра поглощения это различие исчезает.

Перейдем к рассмотрению кинетических характеристик флюоресценции. Для временных зависимостей интенсивности флюоресценции справедливо выражение:

$$I_{ph}(v_{ex}, v_{reg}, t) = \frac{1}{C_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v_S^d) \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(v_{reg} - \Delta v_T^d) \varphi_{ph}^d \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{ph}^d}\right\} + \right. \\ \left. + I_{ph}^0(v_{reg} - \Delta v_T^a) \varphi_{ph}^a \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{ph}^a}\right\} \right] \rho(\Delta v_S^d) \rho(\Delta v_S^a) d(\Delta v_S^d) d(\Delta v_S^a). \quad (3.27)$$

Здесь  $C_1$  – нормировочная константа;

$\tau_{ph}^d, \tau_{ph}^a$  – зависящие от  $\Delta v_S$  и  $\Delta v_T$  времена затухания фосфоресценции донора и акцептора соответственно (3.13, 3.16–3.19).

Вычислим величины  $\varphi_{ph}$  и  $\tau_{ph}$  в предположении, что замедленная флуоресценция отсутствует, т. е. константа обратной интеркомбинационной конверсии равна 0. Тогда с учетом переноса энергии между донором и акцептором можно записать:

$$X^d (k_f^d + k_g^d + k_{21}) - X^a k_{21} = 1, \\ X^d k_{21} - X^a (k_f^a + k_g^a + k_{21}) = 0, \quad (3.28)$$

где  $X^d, X^a$  – заселенности синглетных  $S_1$ -уровней молекул донора и акцептора соответственно;

$k_{12}, k_{21}$  – константы прямого и обратного переноса энергии, вычисляемые по формуле (3.25);

$k_f^{d(a)}, k_g^{d(a)}$  – константы флуоресценции и интеркомбинационной конверсии донора и акцептора.

Из (3.28) следует, что

$$X^d = \frac{k_f^a + k_g^a + k_{21}}{(k_f^d + k_g^d + k_{21}) \cdot (k_f^a + k_g^a + k_{21}) - k_{12}k_{21}}, \quad (3.29)$$

$$X^a = \frac{k_{12}}{(k_f^d + k_g^d + k_{21}) \cdot (k_f^a + k_g^a + k_{21}) - k_{12}k_{21}}. \quad (3.30)$$

Из (3.29) (3.30) находим значения квантовых выходов и времен затухания фосфоресценции:

$$\varphi_{ph}^d = \frac{k_{ph}^d k_g^d}{k_{ph}^d + k_m^d} \cdot \frac{k_f^a + k_g^a + k_{21}}{(k_f^d + k_g^d + k_{21}) \cdot (k_f^a + k_g^a + k_{21}) - k_{12}k_{21}}, \quad (3.31)$$

$$\Phi_{ph}^a = \frac{k_{ph}^a k_g^a}{k_{ph}^a + k_m^a} \cdot \frac{k_{12}}{(k_f^d + k_g^d + k_{21}) \cdot (k_f^a + k_g^a + k_{21}) - k_{12} k_{21}}, \quad (3.32)$$

$$\tau_{ph}^{d(a)} = \frac{1}{k_{ph}^{d(a)} + k_m^{d(a)}}. \quad (3.33)$$

Вероятности безызлучательных переходов вычисляются по формулам (3.16–3.19).

На рис. 3.13 приведены зависимости среднего времени затухания фосфоресценции  $\langle \tau_{ph} \rangle$  от частоты регистрации. Видно, что для всех значений частоты возбуждения время затухания фосфоресценции на

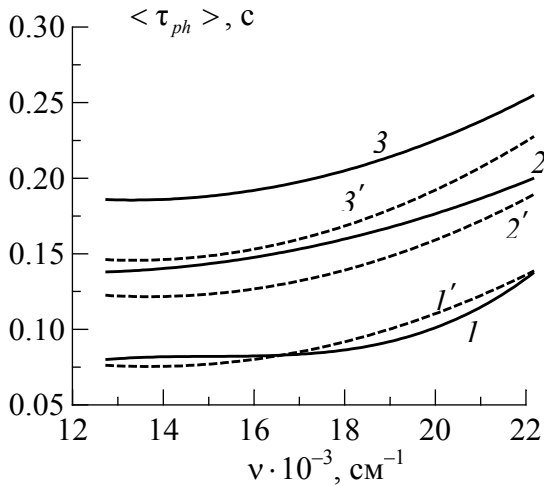


Рис. 3.13. Зависимости среднего времени затухания фосфоресценции от частоты регистрации.  $\nu_{ex} = 22(1, 1')$ ,  $25(2, 2')$ ,  $31 \cdot 10^3, cm^{-1}(3, 3')$ ;  $k_0 = 0(1-3), 0.5(1'-3')$

высокочастотном крае спектра испускания увеличивается. Это обусловлено следующей причиной. Константа скорости безызлучательного перехода  $k_m$  для низкочастотных центров выше, чем для высокочастотных. В результате время жизни возбужденного триплетного состояния для "красных" центров ниже, чем для "синих". По мере уменьшения частоты регистрации вклад в свечение низкочастотных центров возрастает, в результате суммарное время затухания падает. При возбуждении на синем крае (кривые 3, 3') и в максимуме спектра поглощения

(кривые 2, 2') перенос энергии приводит к падению времени затухания фосфоресценции. Это обусловлено тем, что в результате переноса энергии электронного возбуждения между синглетными состояниями повышается доля низкочастотных центров в возбужденном  $T_1$ -состоянии, у которых время жизни триплетного состояния меньше. Влияние переноса энергии на время затухания фосфоресценции сильнее проявляется при коротковолновом возбуждении, что обусловлено большей эффективностью переноса энергии. При низкочастотном возбуждении наличие переноса энергии может приводить к некоторому увеличению

времени затухания флуоресценции (кривые  $I, I'$ ), что обусловлено обратным переносом энергии от низкочастотных центров к более высокочастотным.

Перенос энергии электронного возбуждения в растворах красителей в условиях неоднородного уширения уровней энергии приводит к зависимости степени поляризации флуоресценции от частот возбуждения и регистрации [129, 134, 141–143]. Рассмотрим, как влияет безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения на поляризационные характеристики флуоресценции твердых растворов красителей в условиях неоднородного уширения электронных уровней энергии.

Зависимость поляризации флуоресценции от частоты возбуждения и регистрации  $P(v_{ex}, v_{reg})$  можно представить в следующем виде:

$$P(v_{ex}, v_{reg}) = \frac{P_{ph}^0}{C_2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v_S^d) \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(v_{reg} - \Delta v_T^d) \cdot \Phi_{ph}^d(\Delta v_S^d, \Delta v_S^a) \times \\ \times \rho(\Delta v_S^d) \cdot \rho(\Delta v_S^a) \cdot d(\Delta v_S^d) \cdot d(\Delta v_S^a), \quad (3.34)$$

где  $C_2 = I_{ph}(v_{ex}, v_{reg}) \cdot C$  (см. 3.26);  $P_{ph}^0$  – значение степени поляризации флуоресценции в отсутствие переноса энергии электронного возбуждения.

Выражение (3.34) записано в предположении, что значение степени поляризации флуоресценции акцептора, в силу хаотичности его ориентации относительно молекулы донора, равно 0.

Для временных зависимостей степени поляризации флуоресценции можно записать:

$$P(v_{ex}, v_{reg}, t) = \frac{P^0}{C_3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v_S^d) \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(v_{reg} - \Delta v_T^d) \cdot \Phi_{ph}^d \cdot \exp\left\{-\frac{t}{\tau_D}\right\} \times \\ \times \rho(\Delta v_S^d) \cdot \rho(\Delta v_S^a) \cdot d(\Delta v_S^d) \cdot d(\Delta v_S^a), \quad (3.35)$$

где  $C_3 = I_{ph}(v_{ex}, v_{reg}) \cdot C_2$  (см. 3.34).

На рис. 3.14 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции (в единицах  $\frac{P}{P_0}$ ) от времени, прошедшего после импульса возбуждающего света. При возбуждении на высокочастотном крае спектра поглощения и регистрации на низкочастотном крае спектра флуоресценции (рис. 3.14, кривая  $I$ ) степень поляризации растет в

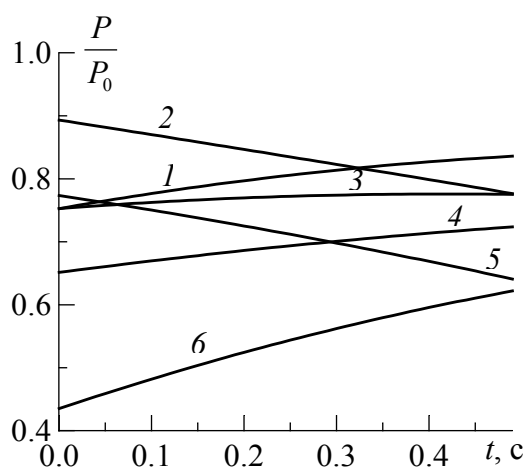


Рис. 3.14. Зависимости степени поляризации фосфоресценции от времени;  $\nu_{ex} = 31$  (1, 6),  $25$  (3, 4),  $22 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (2, 5);  $\nu_{reg} = 13$  (2, 4, 6) и  $22 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (1, 3, 5)

процессе затухания фосфоресценции. Эта зависимость обусловлена преимущественной направленностью переноса энергии от высокочастотных центров к низкочастотным. Поскольку излучение молекул, на которые была передана энергия в результате переноса, деполаризовано, степень поляризации фосфоресценции (в единицах  $\frac{P}{P_0}$ ) "крас-

ных" центров будет несколько ниже, чем "синих". Кроме того, время жизни триплетного состояния для низкочастотных цен-

тров меньше, чем для высокочастотных. В результате на поздних этапах затухания будет преобладать люминесценция "синих", долгоживущих центров, степень поляризации которых велика. По мере затухания фосфоресценции степень поляризации будет расти. При переходе к длинноволновому возбуждению этот эффект ослабевает (рис. 3.14, кривые 3, 4) в результате того, что уменьшается эффективность переноса энергии. При возбуждении на красном крае спектра поглощения наблюдается падение степени поляризации фосфоресценции с течением времени, которое обусловлено обратным переносом энергии от низкочастотных центров к высокочастотным (рис. 3.14, кривые 2, 5). Таким образом, S-S-перенос энергии сокращает время затухания фосфоресценции, а также приводит к зависимости степени поляризации от времени в процессе затухания фосфоресценции.

Если перенос энергии происходит между молекулами различного типа (гетероперенос), то наличие переноса энергии также приводит к снижению времени затухания замедленной флуоресценции донора. Например, для твердых растворов профлавина в матрице ПВС, когда в качестве акцептора использовался родамин 6G ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л), в результате S-S-переноса энергии время затухания замедленной флуоресценции профлавина сокращается с 0.33 до 0.25 с. Однако причины снижения времени затухания при гетеро- и гомопереносе энергии различны. Известно, что спектральная направленность индуктивно-

резонансного переноса энергии электронного возбуждения обусловлена различными значениями интеграла перекрытия спектров поглощения акцептора и испускания донора [128–130, 141]. В случае гомо-переноса, т. е. когда перенос энергии осуществляется между молекулами одного типа интеграл перекрытия спектров испускания и поглощения, в силу их асимметрии, сильно зависит от частот 0-0-перехода молекул донора и акцептора. В случае же гетеропереноса спектры поглощения родамина 6G (акцептора) и испускания профлавина (донора) практически полностью перекрыты, в результате интеграл перекрытия, а следовательно, и константа скорости индуктивно-резонансного переноса энергии слабо зависят от частот 0-0-перехода в молекулах донора и акцептора. Поэтому механизм, приводящий к уменьшению времени затухания замедленной флуоресценции профлавина, оказывается иной. Из выражения (3.13) следует, что при увеличении константы скорости безызлучательного перехода  $k_n$  из  $S_1$ -состояния время затухания замедленной флуоресценции уменьшается. Перенос энергии из  $S_1$ -состояния молекулы профлавина на молекулу родамина 6G можно рассматривать как дополнительный канал безызлучательной дезактивации  $S_1$ -состояния донора, и поэтому он должен приводить к снижению времени затухания замедленной флуоресценции профлавина.

На рис. 3.15, 3.16 приведены спектры флуоресценции (кривая 1) и замедленной флуоресценции (кривая 2) смеси профлавина и родамина 6G в пленке ПВХ при возбуждении в максимуме полосы поглощения профлавина [138]. Концентрации донора и акцептора подобраны таким образом, что люминесценция родамина обусловлена практически только переносом энергии профлавина (на рис. 3.17 приведены спектры поглощения пленок профлавина (кривая 1) и родамина (кривая 2)). Поскольку родамин 6G не обладает собственной замедленной флуоресценцией, под спектром замедленной флуоресценции смеси профлавина и родамина 6G будем понимать спектр, состоящий из полосы замедленной флуоресценции профлавина и полосы сенсibilизированной флуоресценции родамина, который переведен в возбужденное состояние за счет переноса энергии с молекул профлавина, находящихся в возбужденном  $S_1$ -состоянии после обратной интеркомбинационной конверсии из  $T_1$ -состояния. (Регистрация спектра замедленной флуоресценции проводилась путем отсечения по времени флуоресценции.) Кинетики замедленной флуоресценции, измеренные в полосе испускания родамина и профлавина, совпадают и характеризу-



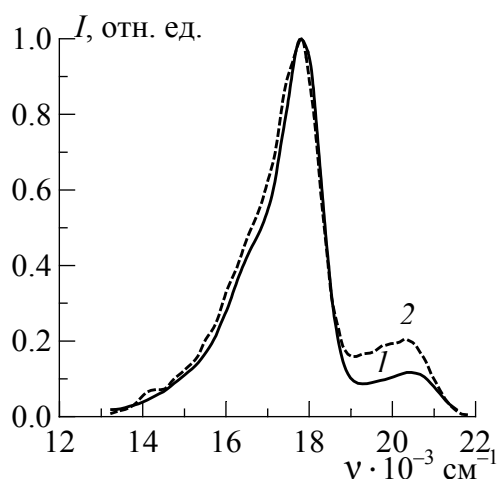


Рис. 3.15. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) профлавина ( $C = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и родамина 6G ( $C = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в пленке ПВХ при возбуждении в максимуме полосы поглощения профлавина

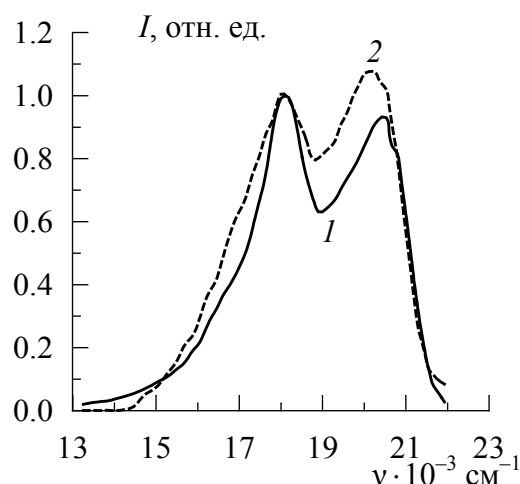


Рис. 3.16. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) профлавина ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и родамина 6G ( $C = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в пленке ПВХ при возбуждении в максимуме полосы поглощения профлавина

ются средним временем затухания 0.28 с. Из рис. 3.15, 3.16 видно, что относительная интенсивность в полосе профлавина при измерении спектра флуоресценции меньше, чем при измерении спектра замедленной флуоресценции. Такое различие объясняется исходя из пространственной неоднородности расположения молекул акцептора вокруг молекул донора и сильной зависимости вероятности индуктивно-резонансного переноса энергии от расстояния. Действительно, в силу конкуренции процессов переноса энергии и интеркомбинационной конверсии, в триплетное состояние переходят преимущественно молекулы донора, находящиеся в неблагоприятном для переноса энергии окружении. В результате в спектре замедленной флуоресценции интенсивность полосы донора (профлавина) по отношению к интенсивности полосы акцептора (родамина 6G) окажется большей, чем для спектра флуоресценции.

Проиллюстрируем полученные экспериментальные результаты на следующей теоретической модели. Рассмотрим раствор, состоящий из молекул двух типов, между которыми возможен безызлучательный синглет-синглетный перенос энергии. Вокруг молекулы донора опишем сферу радиуса  $R > 2R_0$ . Если в выделенном объеме находится  $N$  молекул акцептора, то для величин квантовых выходов флуоресценции и замедленной флуоресценции донора можно записать:

$$\varphi_f^d = \frac{k_f^d}{k_f^d + k_g + \sum_{i=1}^N k_{et}^i + k_n^d}, \quad (3.36)$$

$$\varphi_{df}^d = \varphi_f^d \cdot \frac{k_g k_e}{(k_m + k_e + k_{ph}) \cdot \left( k_f^d + k_g + \sum_{i=1}^N k_{et}^i + k_n^d \right) - k_g k_e}. \quad (3.37)$$

Здесь  $k_{et}^i = \frac{1}{\tau_0^d} \cdot \left( \frac{R_0}{r_i^{d-a}} \right)^6$  – константа скорости безызлучательного переноса энергии;  $r_i^{d-a}$  – расстояние между донором и  $i$ -й молекулой акцептора. Для сенсibilизированных флуоресценции и замедленной флуоресценции акцептора имеем:

$$\varphi_{f(df)}^a = \varphi_{f(df)}^d \cdot {}^0\varphi_f^a \cdot \frac{\sum_{i=1}^N k_{et}^i}{k_f^d + k_g + k_n^d + \sum_{i=1}^N k_{et}^i}. \quad (3.38)$$

Здесь  ${}^0\varphi_f^a$  – квантовый выход флуоресценции акцептора при его непосредственном оптическом возбуждении в отсутствие донора.

В качестве одного из критериев эффективности переноса воспользуемся отношением квантового выхода сенсibilизированного свечения к квантовому выходу люминесценции донора. Если не принимать во внимание статистическое распределение по расстояниям между молекулами донора и акцептора, существующее в реальном растворе, то, как видно из (3.37, 3.38), соответствующие отношения

$$\frac{\varphi_{df}^a}{\varphi_{df}^d} = \frac{\varphi_f^a}{\varphi_f^d}.$$

Однако пространственная неоднородность и сильная зависимость константы скорости индук-

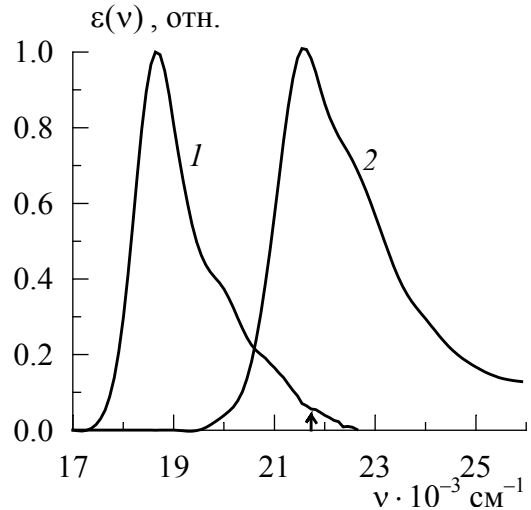


Рис. 3.17. Спектры поглощения родамина 6G (1) и профлавина (2) в пленке ПВХ. Стрелкой отмечена частота возбуждающего света

тивно-резонансного переноса от расстояния должны влиять на характеристики замедленной флуоресценции и фосфоресценции. Для количественного решения задачи необходимо провести конфигурационное усреднение выражений (3.37) и (3.38). Для простоты пренебрежем миграцией энергии по донору, т. е. будем считать, что его концентрация мала. Задача о нахождении квантового выхода флуоресценции донора при наличии переноса энергии на акцептор в ансамблях молекул решена аналитически [140]. Однако процедура аналитического определения усредненного по ансамблю значения  $\langle \Phi_{df}^d \rangle$  наталкивается на трудности. Поэтому мы ограничимся аналитическим решением для случая низких концентраций и параллельно проведем численный расчет для широкого диапазона концентраций.

Для аналитического вычисления усредненных по ансамблю значений квантовых выходов  $\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle$  ограничимся областью концентраций, для которых вероятность попадания в выделенный объем двух и более молекул акцептора мала. Тогда для величин  $\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle$  справедливости выражения:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{f(df)}^d \rangle &= \xi_0 \langle \Phi_{f(df)}^d \rangle_{N=0} + \xi_1 \langle \Phi_{f(df)}^d \rangle_{N=1}, \\ \langle \Phi_{f(df)}^a \rangle &= \xi_1 \langle \Phi_{f(df)}^a \rangle_{N=1}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Здесь  $\xi_0$  и  $\xi_1$  – определяемые распределением Пуассона вероятности, что в выделенном объеме находится 0 или 1 молекула акцептора соответственно;  $\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle_{N=1}$  – усредненные по расстояниям между молекулами донора и акцептора значения квантовых выходов флуоресценции (замедленной флуоресценции) донора (акцептора) при условии, что в выделенном объеме находится 1 молекула акцептора;  $\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle_{N=0}$  – значения квантовых выходов при условии, что в выделенном объеме отсутствует молекула акцептора (определяется из выражений (3.37, 3.38), если положить константу переноса равной нулю):

$$\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle_{N=1} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot \Phi_{f(df)}^{d(a)} \cdot dr. \quad (3.40)$$

Для низких концентраций акцептора  $C \ll C_0 = \frac{3}{4\pi R_0^3}$  и в предположе-

нии  $\frac{k_e}{k_m + k_e + k_{ph}} \ll 1$  и  $\frac{k_g}{k_f + k_g + k_n} \ll 1$  получаем:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_f^d \rangle &\approx {}^0\Phi_f^d \left( 1 - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{C}{C_0} \right), \\
\langle \Phi_f^a \rangle &\approx {}^0\Phi_f^a \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{C}{C_0}, \\
\langle \Phi_{df}^d \rangle &\approx {}^0\Phi_f^d \frac{k_e k_g}{(k_{ph} + k_e + k_m)(k_f + k_g + k_n)} \left( 1 - \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{C}{C_0} \right), \\
\langle \Phi_{df}^a \rangle &\approx {}^0\Phi_f^d \frac{\pi}{2} \frac{k_e k_g}{(k_{ph} + k_e + k_m)(k_f + k_g + k_n)}. \tag{3.41}
\end{aligned}$$

Здесь  ${}^0\Phi_f^d$  и  ${}^0\Phi_f^a$  – квантовые выходы флуоресценции донора и акцептора в отсутствие переноса энергии.

Из соотношения (3.41) получаем, что для малых  $C$ , когда  $\left(\frac{C}{C_0} \ll 1\right)$  отношение  $\frac{\langle \Phi_{df}^a \rangle}{\langle \Phi_{df}^d \rangle} / \frac{\langle \Phi_f^a \rangle}{\langle \Phi_f^d \rangle} = \beta$ , приблизительно равно

1/2. Напомним, что без учета статистического распределения расстояний между молекулами донора и акцептора  $\beta = 1$ .

Для области более высоких концентраций проведем численный расчет интенсивности флуоресценции и замедленной флуоресценции по следующей модели. Вокруг молекулы донора опишем куб с ребром  $200 \text{ \AA}$ , в центр которого поместим молекулу донора. Далее, исходя из выбранной средней концентрации акцептора, случайным образом (в соответствие с распределением Пуассона) определим число молекул

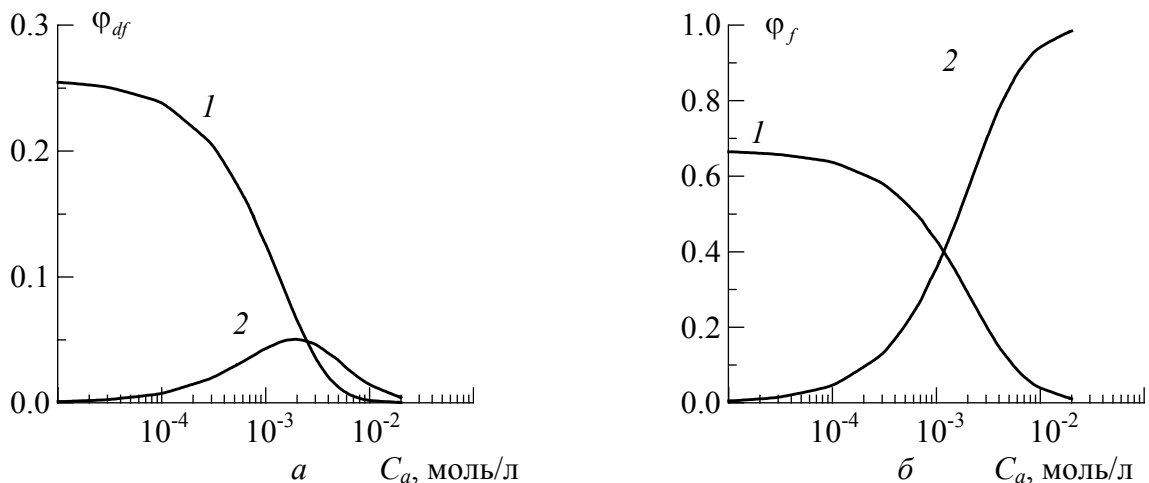


Рис. 3.18. Зависимости квантового выхода замедленной флуоресценции (а) и флуоресценции (б) от концентрации акцептора для донора (1) и акцептора (2)

акцептора, которые стохастически разместим в пределах выделенного кубического объема. Для полученной таким образом группы молекул, используя выражения (3.37, 3.38), вычислим для донора и акцептора значения квантовых выходов флуоресценции и замедленной флуоресценции (критический радиус переноса  $50 \text{ \AA}$ ). Далее, проводя указанную процедуру многократно, получим усредненные по ансамблю значения квантовых выходов  $\langle \Phi_{f(df)}^{d(a)} \rangle$ .

Результаты такого расчета представлены на рис. 3.18. Видно, что тушение замедленной флуоресценции донора при возрастании концентрации акцептора происходит более эффективно, чем флуоресценции. Зависимость квантового выхода сенсibilизированной замедленной флуоресценции акцептора от его концентрации является немонотонной (рис. 3.18 а, кривая 2). Значение величины  $\beta$  близко к 0.5 в области низких концентраций и снижается при повышении концентрации акцептора (рис. 3.19). Небольшое отличие значения  $\beta$  от 0.5 объяснимо, т. к. выражения (3.41) получены в предположении

$$\frac{k_e}{k_m + k_e + k_{ph}} \ll 1 \text{ и } \frac{k_g}{k_f + k_g + k_n} \ll 1.$$

Для подтверждения результатов расчета мы провели экспериментальное определение параметра  $\beta$ . В качестве донора был выбран профлавин ( $C_d = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л), а акцептора – родамин 6G ( $C_a = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). В результате проведенных измерений было определено значение

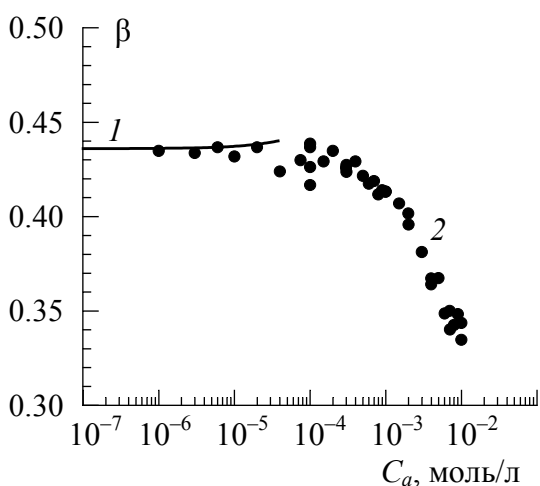


Рис. 3.19. Зависимости величины  $\beta$  от концентрации акцептора (1,2). Аналитический расчет (1), численное моделирование (2)

значений было определено значение  $\beta = 0.8 < 1$ , что свидетельствует о проявлении описанного эффекта. Полученная величина оказалась заметно выше расчетной, вследствие миграции энергии по молекулам донора, в результате которой происходит "перемешивание" конфигураций с различными расстояниями  $r^{d-a}$ . Использование в эксперименте высокой концентрации донора было вызвано необходимостью исключить влияние флуоресценции акцептора, обусловленной поглощением им возбуждающего излучения.

Таким образом, результатом синглет-синглетного индуктивно-резонансного переноса энергии является сокращение длительности затухания замедленной флуоресценции. Кроме того, соотношение интенсивностей флуоресценции донора и сенсibilизированной флуоресценции акцептора различны для флуоресценции и замедленной флуоресценции.

### 3.4. ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПРОФЛАВИНА В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В случае, когда молекула обладает долгоживущим триплетным состоянием, даже при относительно малых интенсивностях возбуждающего излучения может наблюдаться насыщение электронных переходов у последних. Например, замедленная флуоресценция профлавина в матрице поливинилового спирта характеризуется временем затухания порядка долей секунды, и поэтому при плотности мощности возбуждающего излучения порядка  $10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> могут протекать нелинейные фотофизические процессы в этих растворах.

На рис. 3.20 приведены зависимости от времени интенсивности люминесценции твердого раствора профлавина ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в матрице ПВС. Возбуждение люминесценции осуществлялось длительным световым импульсом ( $\tau_{imp} = 1.2$  с), попадающим в максимум полосы поглощения. Таким образом, первые 1.2 с этой кинетики определяются флуоресценцией и замедленной флуоресценцией при наличии возбуждающего излучения, а в дальнейшем, после прекращения действия возбуждающего излучения ( $t > 1.2$  с), свечение обусловлено только замедленной флуоресценцией, которая значительно менее интенсивная, чем флуоресценция. Из рис. 3.20 видно, что при разных плотностях мощности возбуждающего излучения кинетики люминесценции при  $t < 1.2$  с различаются в каче-

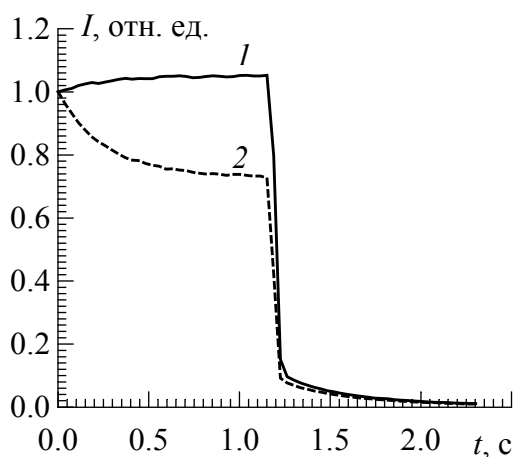


Рис. 3.20. Зависимости интенсивности люминесценции от времени для профлавина в ПВС.  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.  $I_{ex} = 2 \cdot 10^{-5}$  (1),  $2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> (2)

ственном плане: нарастающая – при малой интенсивности возбуждения ( $I_{ex} = 2 \cdot 10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup>) и убывающая – при высокой ( $I_{ex} = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>). Для детального анализа этих результатов проведем расчет. Кинетики флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции при прямоугольном временном профиле возбуждающего излучения могут быть описаны системой балансных уравнений (3.42). Отметим, что в момент действия возбуждающего излучения экспериментально разделить замедленную флуоресценцию и флуоресценцию невозможно, и следует говорить лишь об испускании света молекулами в результате электронного перехода из  $S_1$ - в  $S_0$ -состояние.

$$\begin{aligned}\frac{dX_1}{dt} &= (1 - X_1 - X_2) \cdot b - X_1(k_f + k_g) + X_2k_e, \\ \frac{dX_2}{dt} &= X_1k_g - X_2(k_e + k_{ph} + k_m).\end{aligned}\quad (3.42)$$

Здесь  $X_1$  и  $X_2$  – заселенности  $S_1$ -и  $T_1$ -уровней соответственно;  $b = \sigma I_{ex}$ ,  $\sigma$  – сечение поглощения,  $I_{ex}$  – плотность мощности возбуждающего излучения ( $\frac{\text{квант}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ ).

Для заселенностей уровней  $S_1$  и  $T_1$  к моменту времени  $t$  (время отсчитывается от начала действия возбуждающего импульса) на основании (3.42) можно записать:

$$\begin{aligned}X_1 &= A \left\{ -\frac{k_e - b}{k_f + k_g} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \left[ \frac{k_e + k_{ph} + k_m}{k_g} - \frac{k_e - b}{k_f + k_g} \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_e + k_{ph} + k_m}{k_g} \right\}, \\ X_2 &= A \left\{ \left[ \frac{k_g}{k_f + k_g} \cdot \left( \frac{k_e + k_{ph} + k_m}{k_g} - \frac{k_e - b}{k_f + k_g} \right) + 1 \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_g}{k_f + k_g} \cdot \left( \frac{k_e + k_{ph} + k_m}{k_g} - \frac{k_e - b}{k_f + k_g} \right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + 1 \right\}.\end{aligned}\quad (3.43)$$

Здесь  $A = \frac{b}{\frac{k_f + k_g}{k_g} \cdot (k_e + k_{ph} + k_m) + (b - k_e)}$ ,

$$\frac{1}{\tau_1} = (k_e + k_{ph} + k_m) + \frac{k_g}{k_f + k_g} \cdot (b - k_e), \quad \frac{1}{\tau_2} = k_f + k_g.$$

Интенсивность испускания с уровней  $S_1$  и  $T_1$  определяется следующим образом:

$$I_{S_1} = X_1 \cdot k_f, \quad I_{T_1} = X_2 \cdot k_{ph}. \quad (3.44)$$

Решение системы (3.42) получено в предположении, что  $k_f, k_g \gg k_{ph}, k_m, k_e$  (выполняется всегда), а также  $b \ll k_f, k_g$ , т. е. интенсивности возбуждающего излучения не достаточно для насыщения переходов между синглетными уровнями.

Стационарное решение системы (3.42) для интенсивности флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции можно представить в виде:

$$I_{fl} = \left( \frac{k_e + k_{ph} + k_m}{k_g} - \frac{k_e}{k_f + k_g} \right) \cdot k_f A, \quad (3.45)$$

$$I_{df} = A \frac{k_e k_f}{k_f + k_g}, \quad (3.46)$$

$$I_{ph} = A k_{ph}. \quad (3.47)$$

Из выражения (3.43) следует, что в момент действия возбуждающего излучения, в зависимости от его интенсивности может наблюдаться как нарастающая (при  $b < k_e$ ), так и затухающая кинетика люминесценции ( $b > k_e$ ). Люминесценция в этом случае складывается из двух процессов; условно назовем их флуоресценция и замедленная флуоресценция (еще раз отметим, что экспериментально разделить эти два вида свечения при наличии возбуждающего излучения невозможно). Итак, при небольшой интенсивности возбуждения, когда параметр  $b$  мал по сравнению с  $k_e$ , в возбужденном  $T_1$ -состоянии находится незначительная доля молекул, т. е.  $X_2 \ll 1$ . Поэтому с течением времени (после момента включения ступенчатого возбуждения) происходит рост интенсивности замедленной флуоресценции (растет заселенность уровня  $T_1$ ) на фоне практически неизменной интенсивно-



сти флуоресценции (число молекул, находящихся в основном состоянии практически не изменяется). Суммарно эти два процесса и приводят к наблюдаемому возрастанию интенсивности свечения. При больших интенсивностях возбуждения, когда  $\frac{1}{b}$  оказывается меньше, чем время жизни  $T_1$ -состояния, происходит накопление молекул в триплетном состоянии за счет опустошения основного. В этом случае разгорание замедленной флуоресценции не в состоянии компенсировать убыль интенсивности флуоресценции, обусловленной опустошением  $S_0$ -состояния, и суммарный процесс люминесценции характеризуется падением интенсивности свечения с течением времени.

Постоянная времени процесса нарастания интенсивности  $\tau_1$  (3.43) при  $b \ll k_e, k_{ph}, k_m$  должна совпадать со временем затухания замедленной флуоресценции  $\tau_{df}$  (3.13), а при больших значениях параметра  $b$  зависеть от интенсивности возбуждения и иметь тенденцию к уменьшению при его росте. Обратимся к эксперименту. На рис. 3.21 приведены кривые, характеризующие процесс изменения во времени интенсивности свечения профлавина после ступенчатого включения возбуждающего излучения,  $I_{ex} = 2 \cdot 10^{-5}$  (кривая 1) и  $2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> (кривая 2). Соответствующие времена этих процессов –  $\tau_1 = 0.35$  (кривая 1)

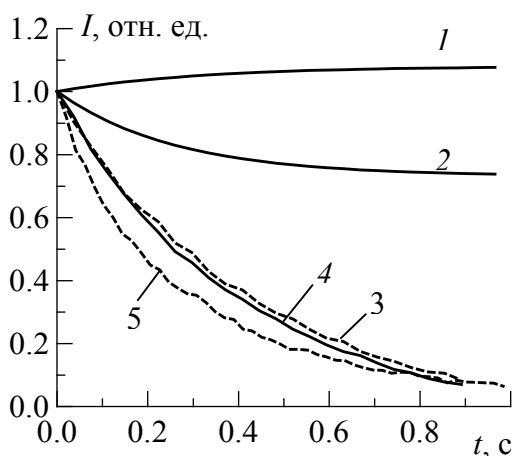


Рис. 3.21. Зависимости от времени интенсивности люминесценции профлавина в ПВХ (1, 2). Кинетики затухания замедленной флуоресценции (3–5).  $I_{ex} = 2 \cdot 10^{-5}$  (1, 3),  $2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> (2, 4).  $\tau_{ex} = 1.2$  (3, 4),  $0.05$  с (5)

и  $0.26$  с (кривая 2). На этом же рисунке приведены кинетики затухания замедленной флуоресценции профлавина после выключения возбуждающего излучения, которые характеризуются средними временами затухания  $\tau_{df} = 0.43$  для низкой интенсивности возбуждения (кривая 3) и  $0.39$  с для высокой (кривая 4). Для сравнения на рис. 3.21 (кривая 5) приведена кинетика затухания замедленной флуоресценции этого же раствора при возбуждении коротким ( $\tau_{ex} = 0.05$  с) световым импульсом ( $\tau_{df} = 0.36$  с). Таким образом, из

представленных экспериментальных результатов следует:

- Время нарастания интенсивности свечения  $\tau_1$  при включенном источнике возбуждающего излучения малой интенсивности ( $b \ll k_e, k_{ph}, k_m$ ) больше времени затухания замедленной флуоресценции  $\tau_{df}$  при импульсном режиме возбуждения и меньше времени затухания замедленной флуоресценции  $\tau_{df}^{long}$  при возбуждении продолжительным световым импульсом:  $\tau_{df} < \tau_1 < \tau_{df}^{long}$ . Согласно (3.43, 3.13), эти времена должны совпадать.

- Время процесса убывания интенсивности свечения профлавина при включенном источнике возбуждающего излучения большой интенсивности ( $b \sim k_e, k_{ph}, k_m$ ) меньше времени затухания замедленной флуоресценции. Соответствует (3.43, 3.13).

- Время затухания замедленной флуоресценции при длительном возбуждении больше, чем при возбуждении коротким импульсом  $\tau_{df} < \tau_{df}^{long}$ . Согласно (3.43, 3.13), эти времена должны совпадать.

- Время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длительным световым импульсом малой интенсивности больше, чем при возбуждении длительным световым импульсом большой интенсивности. Согласно (3.43, 3.13), эти времена должны совпадать.

Рассмотрим причины, приводящие к несовпадению экспериментальных результатов, представленных на рис. 3.21, и выводов, которые следуют из анализа выражений (3.43, 3.13). Для твердого раствора профлавина в матрице поливинилового спирта характерно неоднородное уширение уровней энергии электронного возбуждения. На основании детального анализа экспериментальных и теоретических результатов для производных акридина (профлавин относится к этому типу молекул) было показано, что в твердых полярных растворах в силу зависимости вероятностей безызлучательных переходов от величин соответствующих энергетических зазоров, которые в свою очередь определяются флуктуациями энергии межмолекулярных взаимодействий, кинетика затухания замедленной флуоресценции (фосфоресценции) является мультиэкспоненциальной (см. раздел 3.2). Проанализируем полученные экспериментальные результаты с этих позиций. Для этого воспользуемся следующей моделью. Зададим "элемен-

тарные" спектры поглощения  $\varepsilon^0(\nu)$  и испускания  $I_f^0$ ,  $I_{df}^0$  и  $I_{ph}^0$  молекул. Функцию распределения молекул по частотам 0-0-перехода зададим в виде Гауссова контура. Коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ , задающие связь между средней величиной сдвига  $\langle \Delta\nu_T \rangle$  в зависимости от  $\Delta\nu_S$  (3.9), выберем такими, чтобы они соответствовали варианту 1 (табл. 3.1), который характерен для акридиновых красителей. В целях упрощения задачи положим связь  $\langle \Delta\nu_T \rangle$  с  $\Delta\nu_S$  однозначной. Отметим, что это допущение не повлияет на качественные выводы, которые могут быть сделаны на основании результатов расчетов. Для вероятностей безызлучательных переходов в зависимости от величин соответствующих энергетических зазоров, определяемых сдвигами частот  $\Delta\nu_S$  и  $\Delta\nu_T$ , воспользуемся выражениями (3.16, 3.17, 3.19). Тогда для стационарных спектров флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции можно записать:

$$I_{fl}(\nu_a, \nu_p) = k_f \int_{-\infty}^{+\infty} I_{fl}^0(\nu_p - \Delta\nu) F(\Delta\nu) \times \\ \times \left[ \frac{(k_e(\Delta\nu) + k_{ph} + k_m(\Delta\nu))}{k_g(\Delta\nu)} - \frac{k_e(\Delta\nu)}{k_f + k_g(\Delta\nu)} \right] \cdot \rho(\Delta\nu) d(\Delta\nu), \quad (3.48)$$

$$I_{df}(\nu_{ex}, \nu_{reg}) = k_f \int_{-\infty}^{+\infty} I_{fl}^0(\nu_{reg} - \Delta\nu) \frac{k_e(\Delta\nu)}{k_f + k_g(\Delta\nu)} F(\Delta\nu) \rho(\Delta\nu) d(\Delta\nu), \quad (3.49)$$

$$I_{ph}(\nu_{ex}, \nu_{reg}) = k_{ph} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ph}^0(\nu_{reg} - \Delta\nu_T) F(\Delta\nu) \rho(\Delta\nu) d(\Delta\nu). \quad (3.50)$$

Здесь

$$F(\Delta\nu) = \frac{b^0(\nu_a - \Delta\nu)}{\frac{k_f + k_g(\Delta\nu)}{k_g(\Delta\nu)} \cdot (k_e(\Delta\nu) + k_{ph} + k_m(\Delta\nu)) + [b^0(\nu_a - \Delta\nu) - k_e(\Delta\nu)]};$$

$$b^0(\nu_{ex}) = \varepsilon^0(\nu_{ex}) b.$$

Для кинетических характеристик интенсивности испускания с уровней  $S_1$  и  $T_1$  и с учетом флуктуаций энергии межмолекулярных взаимодействий можно записать:

$$I_{(S_1)}(t, \nu_{ex}, \nu_{reg}) = k_f \int_{-\infty}^{+\infty} X_1(t, \nu_{ex} - \Delta\nu) I_{fl}^0(\nu_{reg} - \Delta\nu) \rho(\Delta\nu) d(\Delta\nu), \quad (3.51)$$

$$I_{(T_1)}(t, \nu_{ex}, \nu_{reg}) = k_{ph} \int_{-\infty}^{+\infty} X_2(t, \nu_{ex} - \Delta\nu) I_{ph}^0(\nu_{reg} - \Delta\nu) \rho(\Delta\nu) d(\Delta\nu). \quad (3.52)$$

Здесь  $X_1(t, \nu_{ex})$  и  $X_2(t, \nu_{ex})$  – зависящие от времени и частоты возбуждения заселенности уровней  $S_1$  и  $T_1$  соответственно, которые рассчитываются на основании (3.43). При этом параметр  $b$ , характеризующий интенсивность возбуждения, в выражениях (3.43) должен быть заменен на величину  $b^0(\nu_{ex}) = \varepsilon^0(\nu_{ex}) \cdot b$ , а для  $k_m(\Delta\nu)$ ,  $k_g(\Delta\nu)$  и  $k_e(\Delta\nu)$  следует воспользоваться выражениями (3.16, 3.17, 3.19). Динамика изменения величин  $X_1(t, \nu_{ex})$  и  $X_2(t, \nu_{ex})$  во времени после окончания возбуждающего излучения определяется из решения системы (3.42) с ненулевыми начальными условиями при  $b = 0$ :

$$X_1(t, \nu_{ex}) = \frac{k_e}{k_f + k_g} \cdot \left( X_2^0 + X_1^0 \cdot \frac{k_g}{k_f + k_g} \right) \cdot \exp\left\{ -\frac{t}{\tau_1} \right\} + \left( X_1^0 - X_2^0 \cdot \frac{k_e}{k_f + k_g} \right) \cdot \exp\left\{ -\frac{t}{\tau_2} \right\}, \quad (3.53)$$

$$X_2(t, \nu_{ex}) = \left( X_2^0 + X_1^0 \cdot \frac{k_g}{k_f + k_g} \right) \cdot \exp\left\{ -\frac{t}{\tau_1} \right\} - \left( \frac{k_g}{k_f + k_g} \cdot X_1^0 + X_2^0 \cdot \frac{k_e k_g}{(k_f + k_g)^2} \right) \cdot \exp\left\{ -\frac{t}{\tau_2} \right\}. \quad (3.54)$$

Здесь  $X_1^0$  и  $X_2^0$  – значения заселенностей  $S_1$  и  $T_1$ -уровней в момент времени выключения возбуждающего излучения.

Таким образом, для каждого подансамбля молекул, который характеризуется сдвигом частоты  $\Delta\nu_S$ , динамика изменения заселенности  $S_1$ -и  $T_1$ -уровней для  $t < \tau_{imp}$  определяется выражением (3.43), а при  $t > \tau_{imp}$  (3.53) и (3.54). Полученные таким образом кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции для каждого значения  $\Delta\nu_S$  должны быть усреднены с учетом функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода.

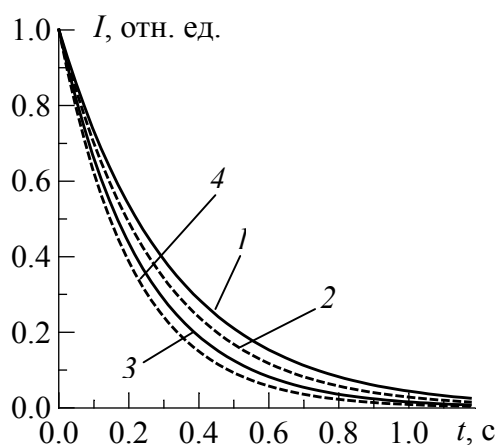


Рис. 3.22. Кинетики затухания замедленной флуоресценции.  $\nu_{reg} = 14\,000$  (1, 3),  $19\,000\text{ см}^{-1}$  (2, 4);  $\nu_{ex} = 23\,000\text{ см}^{-1}$ .  $\tau_{ex} = 23\,000\text{ см}^{-1}$ .  $\tau_{ex} = 1.2$  (1, 3),  $0.03\text{ с}$  (2, 4)

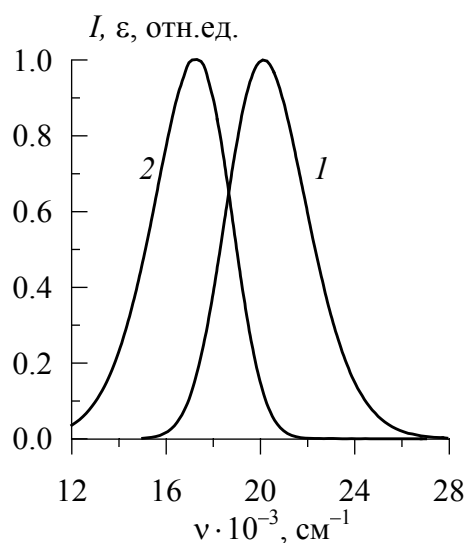


Рис. 3.23. Контуры спектров поглощения (1) и флуоресценции (2)

На рис. 3.22 приведены расчетные кинетики затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длинным ( $\tau_{ex} > \tau_{df}, \tau_{ph}$ ) и коротким ( $\tau_{ex} \ll \tau_{df}, \tau_{ph}$ ) световыми импульсами. Спектры поглощения и флуоресценции, используемые в расчете, представлены на рис. 3.23. Из рис. 3.22 видно, что время затухания замедленной флуоресценции оказывается больше при возбуждении длительным световым импульсом по сравнению с коротким. Отметим, что аналогичная зависимость наблюдалась и в эксперименте. Остановимся подробнее на причинах, приводящих к такому различию кинетик затухания замедленной флуоресценции. Как уже отмечалось ранее, кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции являются мультиэкспоненциальными. Поэтому, когда импульс возбуждающего света длиннее, чем время жизни  $T_1$ -состояния, в триплетном состоянии накапливаются больше (по сравнению с возбуждением коротким световым импульсом) долгоживущих центров. В результате суммарное время затухания замедленной флуоресценции возрастает.

Рассмотрим зависимости времени затухания замедленной флуоресценции от частоты и интенсивности возбуждающего света при  $\tau_{ex} > \tau_{df}$ . На рис. 3.24 а приведены зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции  $\langle \tau_{df} \rangle$  от частоты регистрации при возбуждении длительным (кривая 1) и коротким импульсом света (кривая 2). В расчетах принималось, что частота возбуждения попа-

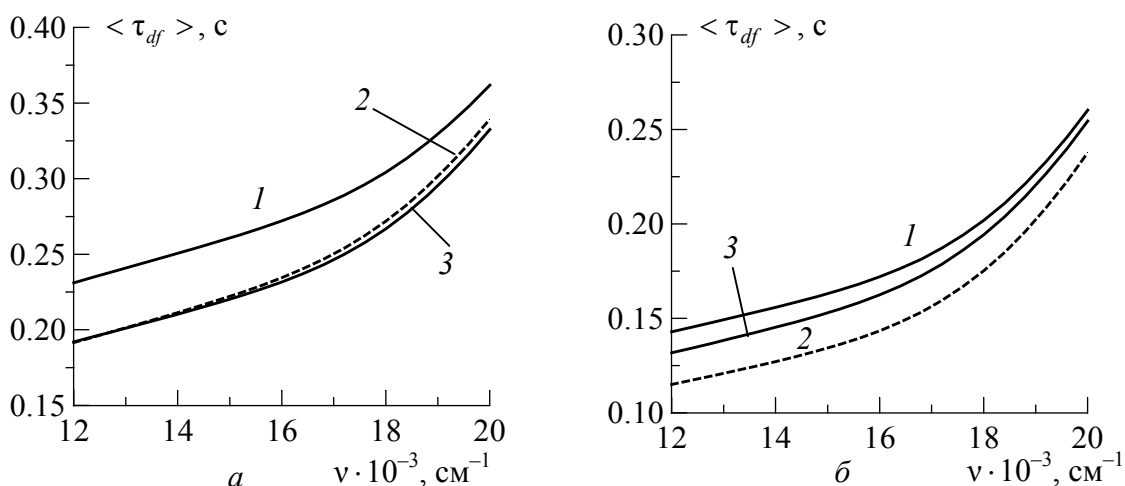


Рис. 3.24. Зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции от частоты регистрации при возбуждении длительным (1, 3) и коротким (2) световым импульсом.  $b = 0.01 \cdot k_{ph}$  (1, 2),  $b = 50 \cdot k_{ph}$  (3);  $\nu_{ex} = 23\,000$  (а) и  $18\,200$   $\text{cm}^{-1}$  (б)

дает в максимум полосы поглощения и мощность возбуждающего излучения мала ( $b = 0.01 \cdot k_{ph}$ ). Видно, что при любой частоте регистрации среднее время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длинным световым импульсом больше, чем при возбуждении коротким. Увеличение интенсивности возбуждения приводит к уменьшению времени затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длительным импульсом света (кривая 3, рис. 3.24а). Причем это различие меньше при регистрации на коротковолновом крае спектра испускания. Такое уменьшение среднего времени затухания замедленной флуоресценции при интенсивном возбуждении обусловлено следующими причинами. При большой интенсивности возбуждающего излучения происходит частичное насыщение заселенности триплетного уровня молекул. При этом более сильное насыщение возникает в ансамблях молекул с долгоживущими  $T_1$ -состояниями. Поэтому, начиная с некоторой интенсивности возбуждающего излучения, доля молекул в возбужденном состоянии с большим временем жизни  $T_1$ -состояния нарастает медленнее, чем с коротким, т. к. насыщение для ансамблей долгоживущих центров наступает при меньшей интенсивности возбуждения. В результате при интенсивном возбуждении в триплетном состоянии оказывается большая доля короткоживущих (по сравнению с долгоживущими) центров, чем при малой интенсивности возбуждения, что и приводит к уменьшению времени затухания замедленной флуоресценции. При возбуждении на

нии на красном крае спектра поглощения эти различия уменьшаются (см. рис. 3.24 б).

На рис. 3.25 приведены расчетные зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции  $\langle \tau_{df} \rangle$  от величины  $b$  для различных частот возбуждения и регистрации в максимуме спектра испускания. Видно, что при возбуждении длительным импульсом света, попадающим в максимум полосы поглощения, среднее время затухания замедленной флуоресценции уменьшается с ростом интенсивности возбуждения и стремится к величине, соответствующей времени затухания замедленной флуоресценции при возбуждении коротким импульсом (кривые 1, 1'). Если возбуждение люминесценции осуществляется на красном крае спектра поглощения, то время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длительным импульсом растет при увеличении интенсивности возбуждения и всегда больше, чем время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении коротким импульсом света (кривые 2, 2', рис. 3.25). Такой ход зависимости времени затухания замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждения объясняется следующими причинами. При уменьшении частоты возбуждения среднее время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении коротким импульсом света уменьшается (ср. кривые 1'–3', рис. 3.25), что связано с зависимостью вероятностей безызлучательных переходов от величин соответствующих энергетических зазоров. При увеличении интенсивности длительного светового импульса в возбужденном состоянии больше накапливается коротковолновых центров по сравнению с малоинтенсивным возбуждением. В результате время затухания замедленной флуоресценции увеличивается. Таким образом, при больших плотностях мощности возбуждающего излучения скрадывается селективность возбуждения, обусловленная неодинаковым поглощением света молекулами, имеющими различные частоты 0-0-перехода. Эта закономерность отражается на рис. 3.26, где приведены зависимости положения центра тяжести спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции от частоты возбуждения (возбуждение длительным световым импульсом). Из рис. 3.26 видно, что с увеличением интенсивности возбуждения зависимость положения центра тяжести спектра от частоты возбуждения становится менее выраженной. Уменьшение амплитуды этой зависимости и свидетельствует о снижении селективности возбуждения. Приведенные на рисунке различия положения центров тяжести спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции (спектр замедленной флуоресценции оказывается сдвинут в низкочастотную сторону) обусловлены большим квантовым выходом замед-

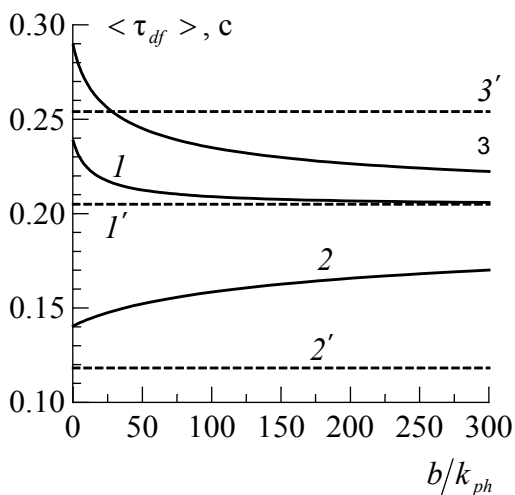


Рис. 3.25. Расчетные зависимости среднего времени затухания замедленной флуоресценции от  $b/k_{ph}$ .  $\nu_{ex} = 20\,000$  (1, 1'), 17 000 (2, 2'), 23 000  $\text{см}^{-1}$  (3, 3').  $\nu_{reg} = 17\,000$   $\text{см}^{-1}$ .  $\tau_{ex} = 1.2$  (1–3), 0.03 с (1'–3').

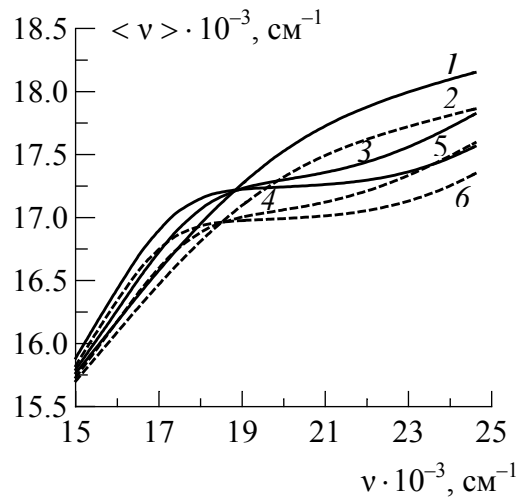


Рис. 3.26. Зависимости положения центра тяжести спектров флуоресценции (1,3,5) и замедленной флуоресценции (2,4,6) от частоты возбуждения.  $b/k_{ph} = 0.01$  (1,2), 50 (3,4), 500 (5,6)

ленной флуоресценции для длинноволновых центров по сравнению с коротковолновыми. При возбуждении на синем крае спектра поглощения время затухания замедленной флуоресценции при возбуждении длинным световым импульсом также оказывается большим по сравнению с коротким (см. рис. 3.26, кривые 3, 3'). Однако при увеличении интенсивности возбуждения время затухания замедленной флуоресценции, возбуждаемой длинным световым импульсом, уменьшается и становится короче, чем при возбуждении коротким. В этом случае уменьшение времени затухания замедленной флуоресценции с ростом интенсивности возбуждающего импульса обусловлено уменьшением селективности возбуждения. То есть с ростом интенсивности возбуждения время жизни и положение спектра замедленной флуоресценции при возбуждении на коротковолновом и длинноволновом краях спектра поглощения приближаются к аналогичным характеристикам для случая возбуждения в максимуме полосы спектра поглощения.

В заключении отметим, что при интерпритации экспериментальных результатов использовались только относительные изменения интенсивностей и времен затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции поэтому не рассматривалось возможное тушение кислородом люминесценции красителей в полимерной матрице.



## **Глава 4.**

### **НЕЛИНЕЙНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ И БИХРОМОФОРОВ ПРИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОМ ИНДУКТИВНО- РЕЗОНАНСНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ**

В этой главе рассмотрим нелинейную флуоресценцию растворов сложных молекул обусловленную, не тривиальными эффектами насыщения поглощения, а коллективным поведением ансамблей молекул с безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения. То есть рассмотрим особенности флуоресценции растворов сложных молекул с переносом энергии электронного возбуждения, когда имеет место насыщение заселенностей уровней акцепторного хромофора. В этом случае нелинейность флуоресценции донора обусловлена изменением параметров переноса энергии электронного возбуждения вследствие изменения концентрации акцепторов, находящихся в  $S_0$ -состоянии. Рассмотрение начнем с простейшей системы – растворов бихромофоров.

#### **4.1. НЕЛИНЕЙНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ БИХРОМОФОРОВ ПРИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОМ ИНДУКТИВНО- РЕЗОНАНСНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ**

Бихромофоры – это молекулы, состоящие из двух хромофорных групп. Бихромофорные молекулы по типу связи хромофоров можно разделить на бихромофоры с сопряженной и несопряженной связью. В первом случае хромофоры в молекуле нельзя рассматривать как независимые [140, 144]. В случае сопряженных хромофоров спектрально-люминесцентные свойства бихромофора формируются за счет делокализации электронов, и поэтому внутримолекулярный перенос энергии между хромофорами по индуктивно-резонансному механизму малоэффективен [145]. В случае бихромофоров с гибким мостиком,

где сопряжение уменьшается, перенос энергии происходит более эффективно [145, 146]. Несопряженные хромофоры в молекуле могут быть связаны  $-\text{CH}_2-$ ,  $(-\text{CH}_2)_n-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$  [147–150], а также общим ароматическим ядром [151]. Показано [152–156], что сечение поглощения бихромофора с  $-\text{CH}_2-$  мостиками равно сумме сечений составляющих его хромофоров. У объединенных в бихромофор молекул немного уменьшается вероятность двухфотонного перехода и увеличивается вероятность однофотонного [152, 155]. Взаимное влияние фрагментов, как правило, приводит к небольшому длинноволновому сдвигу полос поглощения и флуоресценции и слабому изменению сечения поглощения, если отсутствуют заметные структурные изменения исходных молекул при образовании бихромофора [153–155]. При этом диполь-дипольное резонансное взаимодействие между мономерами не изменяет вероятностей внутримолекулярных переходов, однако вызывает тушение флуоресценции одного из компонентов димера. Например, для димеров циклопентанпорфиринов эффективность тушения растет с увеличением температуры [157].

Перенос энергии в молекуле бихромофора может проходить как по Ферстеровскому механизму [158], так и по механизму внутренней конверсии [153, 159–161]. При этом механизм переноса определяется длиной мостика  $-(\text{CH}_2)_n-$ . Если  $n > 4$ , перенос энергии протекает по Ферстеровскому механизму [160], а при  $n = 1, 2, 3$  – по механизму внутренней конверсии [162]. Если бихромофоры состоят из одинаковых или близких по строению хромофоров, кинетика переноса энергии отличается от ферстеровской. В этом случае взаимодействие между хромофорами разделяют на две составляющие: динамическое и диссипативное, причем первое приводит к гармонической осцилляции энергии, а второе – к одиночному импульсу энергии, форма которого близка к гауссовому контуру. Форма и положение этого импульса на временной оси зависит от угла между дипольными моментами переходов в хромофорах [163]. При этом когерентный перенос энергии приводит к осцилляции флуоресценции, а некогерентный – к затуханию [164–167].

При уменьшении расстояния между хромофорными группами скорость внутримолекулярного переноса энергии растет и может становиться больше скорости внутри фрагментарной конверсии при безызлучательных переходах с высоких электронных состояний [168]. Например, авторами работы [169] исследован перенос энергии при прямом и двухступенчатом возбуждении высоких электронных состояний молекулы бихромофора (3-аминофталимид-стильбен) с различной длиной метиленового мостика между хромофорными группами. Из

полученных данных следует, что перенос энергии играет определяющую роль в дезактивации высоковозбужденных состояний. Предполагается [169], что высокая скорость безызлучательных переходов из высших электронных состояний сложных молекул ( $10^{14} - 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ) обусловлена сверхбыстрым внутримолекулярным переносом энергии между состояниями, локализованными на разных молекулярных фрагментах.

#### 4.1.1. Модель и процедура расчета

Рассмотрим раствор бихромофоров на основе двух различных органических красителей, соединенных несопряженной связью. На рис. 4.1 приведена схема энергетических уровней бихромофора, на которой обозначены все излучательные и безызлучательные переходы, включая и переходы, обусловленные индуктивно-резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения. На рис. 4.1

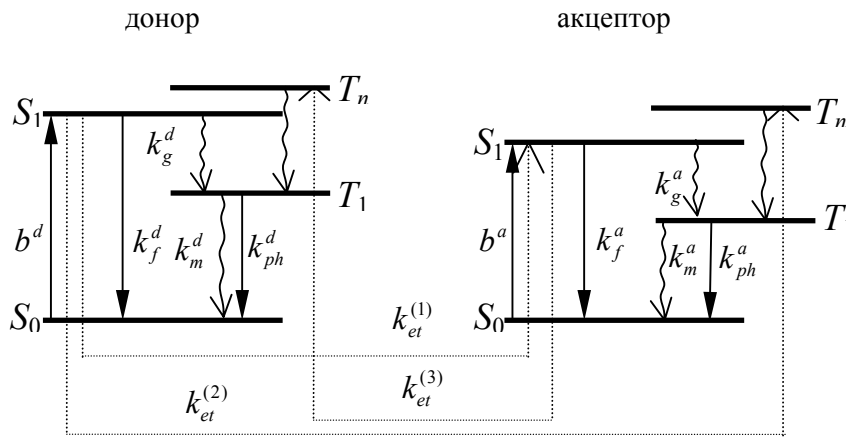


Рис. 4.1. Схема энергетических уровней бихромофора

приняты следующие обозначения: индексы "d" или "a" обозначают, что соответствующая величина относится к донору или акцептору.  $k_{et}^{(1)}$  и  $k_{et}^{(2)}$  – константы скоростей индуктивно-резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения с донора на акцептор, находящийся в основном или  $T_1$ -состояниях соответственно;  $k_{et}^{(3)}$  – константа скорости переноса энергии с акцептора (в  $S_1$ -состоянии) на донор (в  $T_1$ -состоянии).

$$b^{d(a)} = \frac{\sigma_{d(a)}(\nu_{ex}) \cdot I_{ex}^{d(a)}}{h\nu_{ex}^{d(a)}}, \quad (4.1)$$

где  $\sigma_{d(a)}$  – сечения поглощения,  $I_{ex}^{d(a)}$  – плотности мощности возбуждающего излучения,  $\nu_{ex}^{d(a)}$  – частоты возбуждения.

Вынужденные переходы с  $S_1$ -уровней донора и акцептора, а также безызлучательный перенос энергии на возбужденные синглеты учитывать не будем, т. к. в дальнейшем будем рассматривать только интенсивности возбуждения существенно меньшие, чем необходимо для сколько-нибудь заметного насыщения синглетных состояний донора или акцептора.

Остановимся более подробно на подходах, используемых для описания параметров флуоресценции бихромофоров при интенсивностях возбуждающего света, вызывающих насыщение электронных уровней энергии. На примере бихромофоров, по сравнению с растворами красителей, можно наиболее отчетливо продемонстрировать принципиальные отличия существующих подходов. Итак, для раствора бихромофоров, схема энергетических уровней которого представлена на рис. 4.1, можно записать систему балансных уравнений (стационарный вариант), используя подход [170, 171], в котором заселенности донора и акцептора рассматриваются как отдельные, "независимые" величины:

$$\begin{aligned} (1 - X^d)b^d - X^d(1 - X^a)k_{et}^{(1)} - X^dk_f^d &= 0, \\ (1 - X^a)X^dk_{et}^{(1)} - (k_{ph}^a + k_m^a)X^a &= 0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь  $X^d$  и  $X^a$  – заселенности  $S_1$ -состояния донора и  $T_1$ -состояния акцептора. Система уравнений (4.2) записана в предположении, что  $k_f^d \gg k_g^d$  и  $k_g^a \gg k_f^a$ . Кроме того, здесь не учитывается безызлучательный перенос энергии с донора на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии, который характеризуется константой скорости  $k_{et}^{(2)}$  (см. рис. 4.1), а также считается, что акцептор не поглощает возбуждающее излучение.

На рис. 4.2 приведены зависимости квантового выхода флуоресценции донора (кривая 1) и заселенности акцептора (кривая 2) от интенсивности возбуждения, рассчитанные на основании решения системы уравнений (4.2). При этом величина квантового выхода флуоресценции донора связана с его заселенностью следующим образом:

$$\Phi_d = \frac{X^dk_f^d}{(1 - X^d)b^d}. \quad (4.3)$$

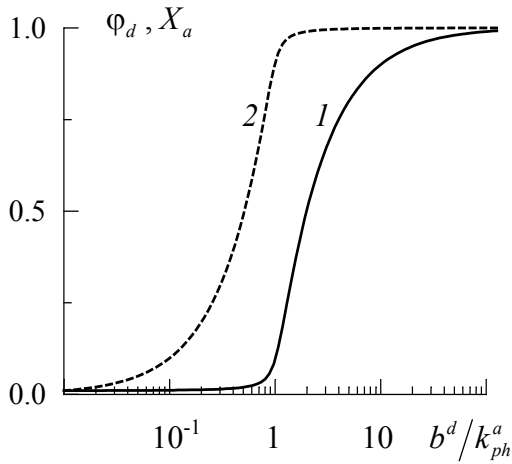


Рис. 4.2. Зависимости квантового выхода флуоресценции донора (1) и заселенности акцептора (2) от интенсивности возбуждения для раствора бихромофоров.  $k_{et}^1 = 100k_f^d$

Здесь и далее в качестве параметра, характеризующего плотность мощности возбуждающего излучения, будем использовать величину  $b^{d(a)}$  (4.1). Из рис. 4.2 видно, что квантовый выход флуоресценции донора начинает расти, когда практически все акцепторные хромофоры находятся в возбужденном состоянии. В то же время из самых общих соображений, для величины квантового выхода флуоресценции донора можно записать:

$$\varphi_d = \varphi_0 \cdot X^a + \varphi_a \cdot (1 - X^a), \quad (4.4)$$

где  $\varphi_0$  и  $\varphi_a$  – значения квантовых выходов донора, когда акцептор находится в возбужденном ( $T_1$ ) и основном состояниях соответственно.

Действительно, в растворе формируется два подансамбля бихромофоров с акцепторами, находящимися в основном и триплетном состояниях, различающихся значениями квантовых выходов донора. Если пренебречь переносом энергии электронного возбуждения с донора на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии (в таком приближении записана система уравнений (4.2)), то при условии, когда  $k_{et}^{(1)} \gg k_f^d$  и  $k_f^d \gg k_g^d$ , величина квантового выхода донора численно должна совпадать со значением заселенности акцепторного хромофора, так как в этом случае  $\varphi_0 = 1$ , а  $\varphi_a = 0$ . Таким образом, подход, основанный на независимом рассмотрении заселенностей донорного и акцепторного хромофоров бихромофора в общем случае не является корректным. Поэтому было предложено [172, 173] для учета корреляции между заселенностями обеих хромофоров записывать систему балансных уравнений для составной частицы – бихромофора. Продемонстрируем этот подход на примере бихромофора, схема энергетических уровней которого приведена на рис. 4.1. Возможные состояния бихромофора обозначим набором двух индексов  $\{i, j\}$ , характеризующих состояния  $S_1$  донора и  $T_1$  акцептора (для случая, когда  $k_g^a \gg k_f^a$  и  $k_f^d \gg k_g^d$ , следует

учитывать только следующие возбужденные состояния бихромофора:  $S_1$  для донора и  $T_1$  для акцептора). При этом индексы  $i, j$  могут принимать значения 0 или 1, в зависимости от того, в основном или возбужденном состоянии находятся донор и акцептор в бихромофоре. В условиях тех же допущений, которые использовались при записи системы (4.2), для расчета заселенности бихромофора  $Y_{ij}$  в различных состояниях  $\{i, j\}$  воспользуемся следующей системой балансных уравнений:

$$\begin{aligned} Y_{11}k_f^d + Y_{10}k_{et}^{(1)} - Y_{01} \cdot (k_{ph} + k_m + b^d) &= 0 \\ b^d \cdot (1 - Y_{01} - Y_{10} - Y_{11}) + Y_{11}(k_{ph} + k_m) - Y_{10} \cdot (k_f^d + k_{et}^{(1)}) &= 0 \\ Y_{01}b^d - Y_{11}k_f^d &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

При записи системы уравнений (4.5) использована нормировка:  $Y_{00} + Y_{01} + Y_{10} + Y_{11} = 1$ .

Заселенности  $S_1$ -состояния донора и  $T_1$ -состояния акцептора связаны с величинами  $Y_{ij}$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} X^d &= Y_{10} + Y_{11}, \\ X^a &= Y_{01} + Y_{11} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Расчет на основании (4.5), (4.6) показывает, что величина квантового выхода донора при условии  $k_{et}^{(1)} \gg k_f^d$  численно совпадает с заселенностью акцепторного хромофора. Отметим, что выражение (4.4) следует из (4.6).

Остановимся на принципиальном различии подходов, приводящих к системам уравнений (4.2) и (4.5). Для большей наглядности сравнения мы не рассматриваем перенос энергии электронного возбуждения с донора на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии, так как в этом приближении переход акцептора в возбужденное состояние можно отождествить с "убылью" данного акцептора из рассмотрения, поскольку на этот хромофор уже не может происходить перенос энергии. Данный процесс "убывания" акцепторных хромофоров в системе (4.2) записывается через уменьшение константы скорости переноса энергии с учетом изменения доли акцепторных хромофоров в основном состоянии, т. е. вместо величины  $k_{et}^{(1)}$  используется  $(1 - X^a)k_{et}^{(1)}$ . В этом случае не учитывается дискретность "убывания" акцепторов и, кроме того, теряется пространственная взаимосвязь донора с расположенными рядом (с данным донором) акцепторами, что особенно

существенно, когда насыщение переходов в акцепторе обусловлено переносом энергии электронного возбуждения с донора.

Идея, предложенная авторами работ [172, 173] для расчета заселенностей донорного и акцепторного хромофоров, когда следует учитывать насыщение электронных переходов в акцепторе, может быть реализована и для более сложных систем. Отметим лишь, что существенным недостатком данного подхода является быстрый рост размерности системы уравнений при увеличении числа акцепторов около донора, на которые может передаваться энергия электронного возбуждения.

Для расчета стационарных характеристик флуоресценции бихромофоров можно предложить методику, позволяющую избежать решения систем уравнений типа (4.5). Действительно, как уже отмечалось, квантовый выход донора в растворе бихромофоров выражается через квантовые выходы бихромофоров с акцепторами, находящимися в основном и возбужденном ( $T_1$ ) состояниях (4.4). Для величин  $\varphi_0$  и  $\varphi_a$  можно записать:

$$\varphi_a = \frac{k_f^d}{k_f^d + k_g^d + k_{et}^{(1)}}; \quad \varphi_0 = \frac{k_f^d}{k_f^d + k_g^d}. \quad (4.7)$$

Выражения (4.7) записаны при условии пренебрежения переносом энергии электронного возбуждения с донора на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии. Для нахождения заселенности  $T_1$ -состояния акцептора введем величину  $\varphi_{et}$ , которую назовем квантовым выходом переноса энергии на акцептор:

$$\varphi_{et} = \frac{k_{et}^{(1)}}{k_{et}^{(1)} + k_f^d + k_g^d}. \quad (4.8)$$

Тогда для заселенности акцептора можно записать:

$$X^a = \frac{b^d \cdot \varphi_{et}}{b^d \cdot \varphi_{et} + k_{ph}^a}. \quad (4.9)$$

В результате на основании (4.4), (4.7) – (4.9) можно найти значения квантового выхода бихромофора. В дальнейшем идея этого метода, предложенная для расчета параметров флуоресценции бихромофора при непрерывном возбуждении, будет обобщена на случай двухком-



понентных растворов красителей, между которыми возможен безызлучательный индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения.

#### 4.1.2. Кинетические и поляризационные характеристики флуоресценции твердых растворов бихромофоров

Рассмотрим кинетические параметры флуоресценции растворов несопряженных бихромофоров [202]. В качестве объекта исследования выберем твердый неупорядоченный раствор бихромофоров, состоящих из двух хромофоров на основе сложных органических молекул, между которыми возможен безызлучательный индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения. Положим, что донор в этом бихромофоре обладает высоким квантовым выходом люминесценции ( $k_f^d \gg k_g^d$ ), а акцептор имеет большую вероятность перехода в триплетное состояние ( $k_g^a \gg k_f^a$ ), т. е. его квантовый выход флуоресценции близок к 0. Таким образом, будем рассматривать характеристики люминесценции донора, а акцептор будет исполнять роль "тушителя люминесценции". В дальнейшем под флуоресценцией бихромофора будет подразумеваться именно флуоресценция донора.

Для расчета заселенности бихромофора  $Y_{ij}$  в различных состояниях воспользуемся следующей системой балансных уравнений:

$$\dot{Y}_{01} = b^a \cdot (1 - Y_{01} - Y_{10} - Y_{11}) - Y_{01} \cdot (k_{ph}^a + b^d) + Y_{10}k_{et}^{(1)} + Y_{11}(k_f^d + k_{et}^{(2)}),$$

$$\dot{Y}_{10} = b^d \cdot (1 - Y_{01} - Y_{10} - Y_{11}) - Y_{10} \cdot (b^a + k_f^d + k_{et}^{(1)}) + Y_{11}k_{ph},$$

$$\dot{Y}_{11} = Y_{01}b^d + Y_{10}b^a - Y_{11}(k_f^d + k_{ph}^a + k_{et}^{(2)}),$$

$$Y_{00} + Y_{01} + Y_{10} + Y_{11} = 1. \quad (4.10)$$

Заселенности  $S_1$ -состояния донора и  $T_1$ -состояния акцептора связаны с величинами  $Y_{ij}$  соотношением (4.6).

Остановимся на результатах расчетов, при этом рассмотрим два варианта возбуждения раствора бихромофоров. Первый – возбуждение коротким одиночным импульсом света, а второй – квазинепрерывное возбуждение последовательностью коротких импульсов. Длительность импульсов возбуждающего света  $\tau_{ex}$  зададим малой по сравнению со временем затухания флуоресценции донора, т. е.  $\tau_{ex} \ll \tau_f^d$ . Решение системы уравнений (4.10) с нулевыми начальными



условиями при возбуждении раствора бихромофора коротким оди-  
ночным импульсом света следует представить в два этапа. На первом  
этапе, во время действия импульса возбуждения ( $b^d \neq 0$ ), происходит  
увеличение заселенности соответствующих электронных состояний, а  
на втором, после прекращения действия импульса возбуждения  
( $b^d = 0$ ), затухание флуоресценции. Время жизни возбужденного со-  
стояния донора будем характеризовать средним временем затухания  
флуоресценции  $\langle \tau_f^d \rangle$ .

Вначале рассмотрим случай, когда переносом энергии на возбуж-  
денный триплетный  $T_1$ -уровень акцептора можно пренебречь. Это до-  
пущение не лишено смысла, т. к. можно подобрать в качестве акцеп-  
тора хромофоры, для которых спектр  $T_1-T_n$ -поглощения расположен в  
более длинноволновой области по сравнению со спектром  $S_0-S_1$ -  
поглощения и слабо перекрывается со спектром флуоресценции доно-  
ра. Более того, коэффициент экстинкции для триплет-триплетного по-  
глощения часто бывает ниже, чем для  $S_0-S_1$ -поглощения (см., напри-  
мер, [174]). Положим также, что возбуждающее излучение не погло-  
щается акцепторными хромофорами. В дальнейшем будет показано, в  
чем проявляются эти допущения.

На рис. 4.3 приведены зависимости среднего времени затухания

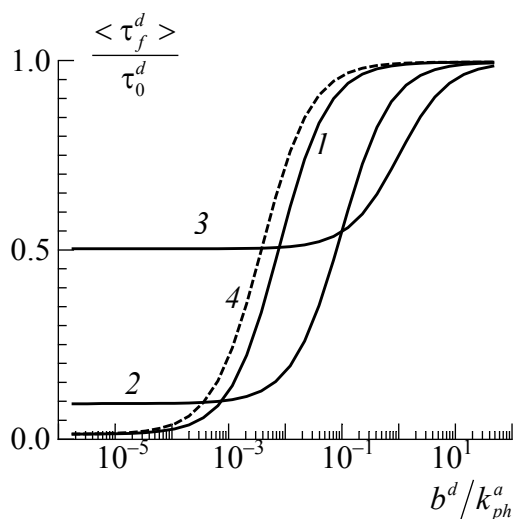


Рис. 4.3. Зависимости среднего време-  
ни затухания раствора бихромофоров  
от  $b^d$ .  $k_{et}^{(1)} = 10^{10}$  (1,4),  $10^9$ (2),  $10^8$  с $^{-1}$   
(3).  $b^a = 0$ (1-3),  $b_a = b_d$ (4).  $k_{et}^{(2)} = 0$ .  
 $k_f^d = 10^8$  с $^{-1}$

флуоресценции раствора бихро-  
мофоров от  $b^d$  для различных  
значений констант скоростей пе-  
реноса  $k_{et}^{(1)}$  (значения всех ис-  
пользуемых в расчете параметров  
приведены в подписи к рис. 4.3).  
Здесь и в дальнейшем в качестве  
параметра, характеризующего ин-  
тенсивность возбуждения, исполь-  
зуется безразмерная величина  
 $b^d / k_{ph}^a$ , которая связана с плот-  
ностью мощности возбуждаю-  
щего света выражением (4.1); а  
среднее время затухания флуо-  
ресценции выражается безраз-

мерной величиной  $\frac{\langle \tau_f^d \rangle}{\tau_0^d}$ , где  $\tau_0^d$  – время затухания флуоресценции

донора в отсутствие переноса энергии на акцептор. Видно, что увеличение интенсивности возбуждения в полосе поглощения донора приводит к росту времени затухания флуоресценции раствора бихромофора. Такая зависимость обусловлена следующими причинами. В растворе бихромофоров можно выделить два подансамбля: бихромофоры с акцепторами, находящимися в  $T_1$ -состоянии, и бихромофоры, у которых акцептор находится в основном,  $S_0$ -состоянии. Таким образом, бихромофоры в растворе характеризуются двумя значениями времен жизни  $S_1$ -состояния донора:  $\tau_1$  – для бихромофора с акцептором, находящимся в основном состоянии и  $\tau_2$  – в возбужденном  $T_1$ -состоянии (в этом случае безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения на акцептор в рамках принятых допущений невозможен). Очевидно, что  $\tau_1 < \tau_2$ . Поэтому при увеличении интенсивности возбуждения растет доля бихромофоров с акцепторами, находящимися в  $T_1$ -состоянии, а следовательно, увеличивается и  $\langle \tau_f^d \rangle$ . Поглощение акцептором возбуждающего излучения также приводит к увеличению количества бихромофоров с акцептором в  $T_1$ -состоянии, а следовательно, и к росту  $\tau_f^d$  (рис. 4.3, кривая 4). Таким образом, при дополнительном возбуждении в полосе поглощения акцептора возможно управление длительностью испускания донора (рис. 4.4).

Рассмотрим случай, когда константа скорости переноса энергии на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии, соизмерима с константой скорости переноса на акцептор в  $S_0$ -состоянии, т. е.  $k_{et}^{(1)} \sim k_{et}^{(2)}$ . На рис. 4.5 приведены зависимости квантового выхода флуоресценции раствора бихромофоров от  $b^d$  (кривые 1'–3'). Из рис. 4.5 видно, что наличие переноса энергии на  $T_1$ - $T_n$ -полосу поглощения акцептора снижает в целом квантовый выход бихромофора, однако ход зависимости квантового выхода флуоресценции от интенсивности возбуждения в качественном плане остается таким же, как и для случая, когда этим переносом энергии можно пренебречь. Характер зависимости среднего времени затухания флуоресценции от интенсивности при этом также не меняется (см. рис. 4.5, кривые 1–3).

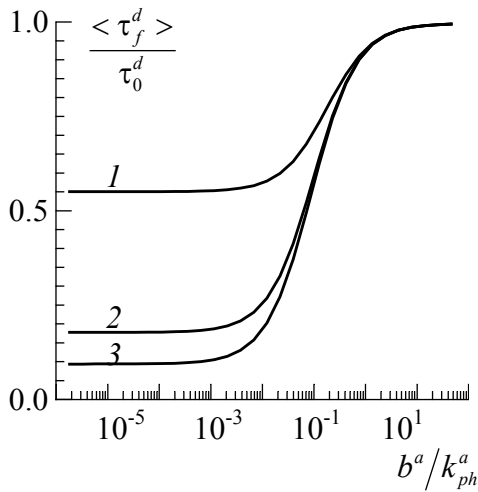


Рис. 4.4. Зависимости среднего времени затухания флуоресценции раствора бихромофоров от  $b^a$ .  $b^d/k_{ph}^a = 0$  (1), 0.01(2), 0.1(3).  $k_{et}^{(1)} = 10^9$ ,  $k_f^d = 10^8 \text{ c}^{-1}$

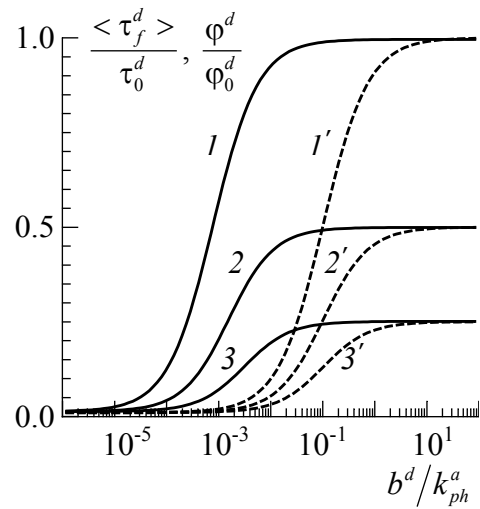


Рис. 4.5. Зависимости среднего времени затухания (1–3) и квантового выхода флуоресценции (1'–3') раствора бихромофоров от  $b^d$ .  $k_{et}^{(2)}/k_{et}^{(1)} = 0$  (1,1'), 0.01(2,2'), 0.03(3,3').  $k_{et}^{(1)} = 10^9$ ,  $k_f^d = 10^8 \text{ c}^{-1}$

#### 4.1.3. Динамика изменения поляризации флуоресценции твердых растворов бихромофоров при интенсивном импульсном возбуждении

Перейдем к рассмотрению поляризационных характеристик флуоресценции твердых растворов бихромофоров, описанных в предыдущем параграфе. Мы рассматриваем твердые растворы с целью выделить в "чистом" виде нелинейные эффекты и исключить эффекты, связанные с вращательной деполаризацией флуоресценции.

Для расчета степени поляризации флуоресценции бихромофоров поступим следующим образом. Заселенность донорных хромофоров  $X^d(\theta)$  определим при условии, что величина  $b^d$  зависит от угла  $\theta$  между направлением электрического вектора возбуждающего излучения и направлением дипольного момента перехода донорного хромофора:

$$b^d(\theta) = \frac{\sigma_d(\nu) \cdot I_{ex}^d}{h\nu_{ex}^d} \cdot \cos^2(\theta). \quad (4.11)$$

Тогда для параллельной и перпендикулярной компонент интенсивности флуоресценции можно записать:

$$I_{\parallel} = C \cdot 2\pi k_f^d \int_0^{\pi} X_d(\theta) \cos^2(\theta) \cdot \sin(\theta) d\theta,$$

$$I_{\perp} = C \cdot \pi k_f^d \int_0^{\pi} X_d(\theta) \sin^3(\theta) d\theta. \quad (4.12)$$

Здесь  $C$  – некоторая постоянная.

На рис. 4.6 (кривая 1) приведена расчетная зависимость степени поляризации флуоресценции твердого раствора бихромофоров от времени, прошедшего после момента возбуждения коротким одиночным импульсом. Видно, что степень поляризации флуоресценции растет во времени в процессе затухания флуоресценции. Остановимся подробнее на этом результате. Раствор бихромофоров обладает гетерогенностью по временам затухания флуоресценции. Действительно, как уже отмечалось ранее, кинетика флуоресценции может быть представлена двумя экспонентами со временами затухания  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .  $\tau_1$  – для бихромофоров с акцептором в основном, а  $\tau_2$  – в возбужденном  $T_1$ -состоянии. Если донор и акцептор бихромофора находились в основном ( $S_0$ ) состоянии, то состояния бихромофора  $\{1,0\}$  и  $\{1,1\}$  достигаются после поглощения донором одного и двух квантов света соответственно (при условии, что акцепторные хромофоры не поглощают излучение):

1.  $\{0,0\} \xrightarrow{h\nu_{ex}} \{1,0\} \xrightarrow{h\nu_f} \{0,0\}$  "одноквантовый" процесс.
2.  $\{0,0\} \xrightarrow{h\nu_{ex}} \{1,0\} \xrightarrow{k_{et}^S} \{0,1\} \xrightarrow{h\nu_{ex}} \{1,1\} \xrightarrow{h\nu_f} \{0,1\}$  "двухквантовый" процесс.

В двухквантовом процессе при поглощении первого кванта света бихромофор переходит в состояние  $\{1,0\}$ . Доля бихромофоров с ориентацией дипольного момента перехода донора, составляющих угол  $\theta$  относительно электрического вектора возбуждающего излучения, в этом состоянии будет пропорциональна  $\cos^2 \theta$ . Повторное поглощение кванта света за время жизни возбужденного  $T_1$ -состояния приведет к распределению вероятностей ориентаций дипольных моментов перехода донора в состоянии  $\{1,1\}$  пропорционально  $\cos^4 \theta$ . Следовательно, поляризация флуоресценции бихромофора из состояния  $\{1,1\}$  будет характеризоваться степенью поляризации, превышающей значение 0.5. Здесь прослеживается аналогия с поляризацией флуоресценции сложных молекул при двухфотонном возбуждении [[175–183](#)].

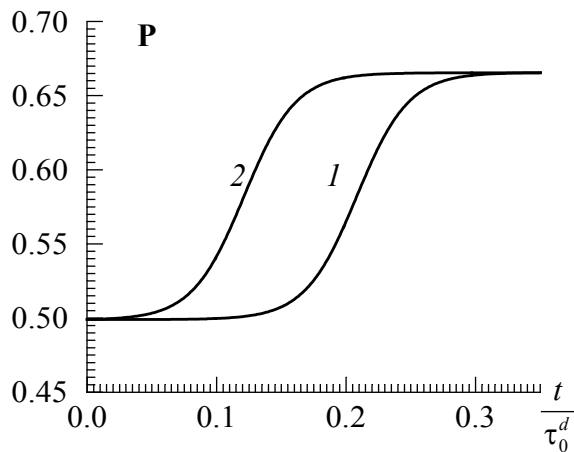


Рис. 4.6. Зависимости степени поляризации флуоресценции раствора бихромовых от времени, прошедшего после возбуждающего импульса.  $k_f^d = 10^8$ ,  $k_{ph}^a = 10^6$ ,  $k_{et}^{(1)} = 5 \cdot 10^9$ ,  $b^d = 5 \cdot 10^6$ ,  $b^a = 0 \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_{ex} = 10^{-10}$ ,  $\Delta t = 10^{-7} \text{ с}$ . Возбуждение одиночным импульсом (1) и цугом импульсов (2).

значение степени поляризации флуоресценции  $\sim 0.6$  при двухфотонном возбуждении [178].

Таким образом, флуоресценцию раствора бихромовых можно представить как флуоресценцию двух подсистем:

- 1) со степенью поляризации флуоресценции 0.5 и временем затухания флуоресценции  $\tau_1$ ;
- 2) со степенью поляризации  $2/3$  и временем затухания флуоресценции  $\tau_2$ .

Здесь мы не рассматриваем никаких деполяризующих факторов, которые могли бы привести к снижению степени поляризации хаотически ориентированного твердого раствора бихромовых, и полагаем, что значение предельной степени поляризации для донора, входящего в состав бихромовых, равно 0.5. Таким образом, с течением времени, прошедшего после акта возбуждения, вклад во флуоресценцию бихромовых, флуоресценция которых характеризуется степенью поляризации  $2/3$ , увеличивается ( $\tau_1 < \tau_2$ ), что приводит к возрастанию степени поляризации флуоресценции всего ансамбля во времени.

При квазинепрерывном режиме возбуждения (возбуждение цугом импульсов) время жизни триплетного состояния акцептора существ-

Так, для твердого раствора неориентированных молекул, описываемых двумя линейно поглощающими осцилляторами и совпадающим с ними линейным осциллятором испускания, предельное значение степени поляризации может достигать величины  $2/3$  [175]. Например, для раствора 4-формиламино-N-метилфталимида в глицерине получено значение степени поляризации при двухфотонном возбуждении  $P = 0.49$  и  $0.25$  при однофотонном [178]. Для глицеринового раствора 4-толуолпарасульфамино-N-метилфталимида с учетом вращательной деполяризации получено

венно превышает время между соседними возбуждающими импульсами. Поэтому к моменту прихода очередного возбуждающего импульса света некоторая доля бихромофоров уже находится в состоянии  $\{0,1\}$ . Увеличение доли бихромофоров с акцептором в триплетном состоянии после каждого импульса приводит к возрастанию степени поляризации флуоресценции (см. рис. 4.7). Следовательно, при квазинепрерывном режиме возбуждения рост степени поляризации флуоресценции донора начнется на более ранних этапах затухания флуоресценции, чем при возбуждении одиночным импульсом (см. рис. 4.6, кривая 2).

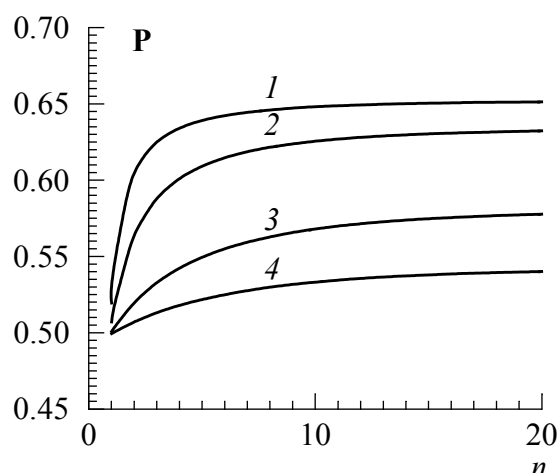


Рис. 4.7. Зависимости степени поляризации флуоресценции раствора бихромофоров от номера возбуждающего импульса в цуге. Время, прошедшее после очередного возбуждающего импульса  $1.7 \cdot 10^{-9}$  (1),  $1.5 \cdot 10^{-9}$  (2),  $1.2 \cdot 10^{-9}$  (3),  $10^{-9}$  (4) с

#### 4.2. НЕЛИНЕЙНЫЙ СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ОТКЛИК РАСТВОРОВ БИХРОМОФОРОВ С ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

В предыдущих параграфах было продемонстрировано, что растворы бихромофоров с переносом энергии электронного возбуждения, построенные на основе сложных органических хромофоров, демонстрируют нетривиальную зависимость параметров люминесценции от интенсивности возбуждающего света. Простота изменения и возможность выбора требуемых характеристик молекулярных сред позволяют рассчитывать на реализацию разнообразных нелинейно-оптических эффектов в широкой спектральной области и большом диапазоне изменения параметров лазерного излучения по интенсивности и длительности импульсов [184–190]. Приведем несколько из этих примеров, демонстрирующих возможность реализации сред со сложным нелинейным амплитудным и фазовым откликом на световое воздействие на основе растворов бихромофоров. С этой целью рассмотрим раствор бихромофоров, схема энергетических уровней которых представлена на рис. 4.1. Вынужденные переходы  $S_1 \rightarrow S_0$  не рассматриваются, т. к. при используемых в расчетах значениях интенсивности возбуждения

заселенность уровня  $S_1$  пренебрежимо мала. Концентрацию бихромофоров выберем такой, чтобы отсутствовал перенос энергии между хромофорами, принадлежащим различным бихромофорам.

Для расчета заселенности энергетических уровней бихромофора введем обозначения, аналогичные тем, что использовались в предыдущих параграфах. Состояния бихромофора обозначим набором двух индексов  $\{i, j\}$ , характеризующих донор ( $i$ ) и акцептор ( $j$ ). Причем индексы  $i$  и  $j$  могут принимать значения 0 или 1, в зависимости от того, в основном или в возбужденном ( $T_1$ ) состоянии находится данный хромофор. Тогда в случае стационарного возбуждения для расчета заселенностей бихромофора  $Y_{ij}$  воспользуемся следующей системой уравнений [189–190]:

$$\begin{aligned} (1 - Y_{01} - Y_{10} - Y_{11})\eta_0^a \left[ b^a + b^d \frac{k_{et}^{(1)}}{k_f^d + k_g^d + k_{et}^{(1)}} \right] + Y_{11}k_{ph}^d - Y_{01}(k_{ph}^a + b^d\eta_1^d) &= 0, \\ (1 - Y_{01} - Y_{10} - Y_{11}) \cdot b^d \cdot \eta_0^d - Y_{10}(k_{ph}^d + b^a\eta_1^a) + Y_{11}k_{ph}^a &= 0, \\ Y_{01}b^d\eta_1^d + Y_{10}b^a\eta_1^a - Y_{11}(k_{ph}^d + k_{ph}^a) &= 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Здесь  $\eta_0^d = \frac{k_g^d}{k_f^d + k_g^d + k_{et}^{(1)}}$ ,  $\eta_1^d = \frac{k_g^d}{k_f^d + k_g^d + k_{et}^{(2)}}$ ,  $\eta_0^a = \frac{k_g^a}{k_f^a + k_g^a}$ ,

$$\eta_1^a = \frac{k_g^a}{k_f^a + k_g^a + k_{et}^{(3)}}.$$

Заселенности  $T_1$ -состояния донора (акцептора) определяются из (4.6). Выражение (4.13) записано с учетом того, что  $k_{ph}^d \ll k_f^d$ ,  $k_{ph}^a \ll k_f^a$ , а также, что заселенности уровней  $S_1$  донора и акцептора малы (т. е.  $b^{d(a)} \ll k_f^{d(a)}$ ).

Для численного расчета зададим величину  $k_{et}^{(1)} = 1000 \cdot k_f^d$ . Такое значение величины  $k_{et}^{(1)}$  соответствует расстоянию между донором и акцептором в бихромофоре порядка  $R_0/3$ . Величина  $k_{et}^{(1)}$  может варьироваться в широких пределах за счет изменения длины полимерной цепочки, которой связаны хромофоры. Константу переноса энергии с донора (в  $S_1$ -состоянии) на акцептор (в  $T_1$ -состоянии)  $k_{et}^{(2)}$  положим равной  $100 k_f^d$ . Величину константы переноса с акцептора (в  $S_1$ -состоянии)

на донор (в  $T_1$ -состоянии) положим  $k_{et}^{(3)} = 1000 k_f^a$ . Для других констант выберем следующие значения:  $k_g^d = k_f^d / 10$ ,  $k_g^a = k_f^a$ ,  $k_{ph}^a = 1000 \cdot k_{ph}^d$ .

На рис. 4.8 приведены зависимости заселенностей  $T_1$ -состояний донора (кривая 1) и акцептора (кривая 2) от интенсивности возбуждения на частоте  $\nu_1$  (в полосе поглощения донора). Из рис. 4.8 видно, что с ростом интенсивности возбуждения (параметр  $b^d$ ) заселенность акцептора сначала растет, а потом начинает уменьшаться.

То есть имеет место немонотонный отклик на световое воздействие. В качественном плане такая зависимость заселенности акцептора от интенсивности возбуждения легко объяснима. Действительно, для данного бихромофора, при малой интенсивности возбуждения донора, энергия электронного возбуждения передается акцептору. Перейти же в триплетное состояние или остаться в  $S_1$ -состоянии донор может лишь в том случае, когда

при поглощении им кванта света акцептор находится уже в возбужденном состоянии (тогда дезактивация  $S_1$ -состояния донора за счет переноса энергии невозможна). Такой многоквантовый процесс возбуждения донора приводит, в частности, к резко нелинейному росту заселенности их  $S_1$ -и  $T_1$ -состояний. Многоквантовость заселения  $T_1$ -состояния донора обуславливает менее эффективное накопление донора в триплетном состоянии, чем это имело бы место при отсутствии переноса энергии, т. е. при малых интенсивностях возбуждения. В результате заселение триплетного состояния донора при стационарном возбуждении смещается в шкале интенсивностей возбуждения в область, определяемую насыщением  $T_1$ -состояния акцептора. С ростом интенсивности возбуждения сначала растет доля бихромофоров, в которых акцептор находится в возбужденном ( $T_1$ -состоянии). Падение же заселенности акцептора объясняется уменьшением поглощения возбуждающего излучения донором.

Приведенные расчеты заселенности акцептора от интенсивности

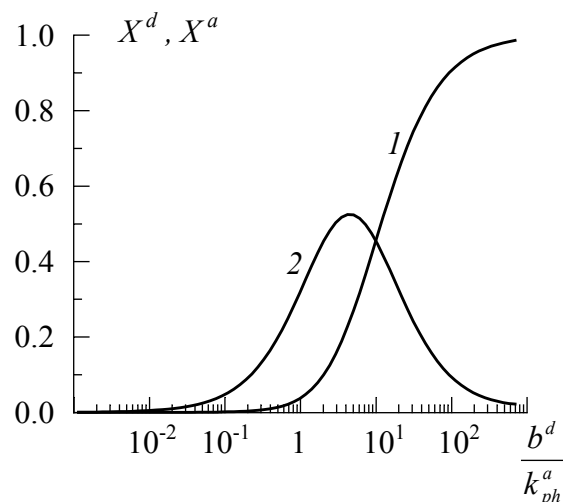


Рис. 4.8. Зависимости заселенностей  $T_1$ -состояний донора (1) и акцептора (2) от  $b^d$  в полосе поглощения донора



возбуждающего излучения выполнены для оптически тонкого слоя, т. е. оптическая плотность раствора была малой. Естественно, что для практических нужд требуются среды с высокой оптической плотностью, позволяющие изменять интенсивность прошедшего через них светового потока. Поэтому рассмотрим оптически толстый слой такого раствора. С этой целью оптически толстый слой разобьем на  $n$  слоев с низкой оптической плотностью. Тогда пропускание в тонком слое на частоте поглощения донора (акцептора) при условии, что все донорные и акцепторные хромофоры находятся в основном состоянии, можно записать в виде:

$$\delta T_0^{d(a)} = 10^{-\frac{D_0^{d(a)}}{n}}. \quad (4.14)$$

Здесь  $D_0^{d(a)}$  – величина оптической плотности образца в направлении распространения оптического возбуждения на частотах поглощения донора и акцептора соответственно при интенсивности возбуждающего излучения  $b^{d(a)} \rightarrow 0$ .

Если же в  $i$ -м слое часть доноров (акцепторов) находится в возбужденном состоянии, тогда для поглощения справедливо следующее выражение:

$$\delta q_i^{d(a)} = \delta q_0^{d(a)} \cdot (1 - X_i^{d(a)}). \quad (4.15)$$

Здесь  $\delta q_0^{d(a)} = 1 - \delta T_0^{d(a)}$ ;  $X_i^{d(a)}$  – заселенность донора (акцептора) в  $i$ -м слое.

Интенсивность возбуждающего излучения, падающего на  $i$ -й слой с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , попадающими в полосы поглощения донора и акцептора соответственно, будут характеризоваться параметрами  $b_i^d$  и  $b_i^a$ , которые вычисляются следующим образом:

$$b_i^{d(a)} = b_0^{d(a)} \cdot (1 - \delta q_1^{d(a)}) \cdot (1 - \delta q_2^{d(a)}) \cdot (1 - \delta q_3^{d(a)}) \dots (1 - \delta q_{i-1}^{d(a)}). \quad (4.16)$$

На основании решения системы уравнений (4.13) для  $i$ -го слоя ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) можно определить  $X_i^{d(a)}$ , используя вместо  $b^d$  и  $b^a$  величины  $b_i^d$  и  $b_i^a$ . Значение пропускания всего слоя на частотах поглощения донора и акцептора тогда может быть найдено исходя из следующего выражения:

$$T^{d(a)} = (1 - \delta q_1^{d(a)}) \cdot (1 - \delta q_2^{d(a)}) \cdot (1 - \delta q_3^{d(a)}) \dots (1 - \delta q_n^{d(a)}). \quad (4.17)$$

Помимо пропускания оптически толстого образца в направлении распространения возбуждающего излучения (вдоль оси  $Y$ ) рассчитаем пропускание в перпендикулярном направлении (вдоль оси  $Z$ ) (см. схему на рис. 4.9). При этом пропускание в перпендикулярном направлении в зависимости от номера слоя (номер слоя  $i = 1, 2, \dots, n$  отсчитывается в направлении оси  $Y$ ) на частоте поглощения  $\nu_2$  акцептора будет определяться следующим выражением:

$$T_i^\perp = \left[ 1 - \delta q_0^\perp \cdot (1 - X_i^a) \right]^m. \quad (4.18)$$

Здесь  $m$  – число слоев разбиения в перпендикулярном направлении, вдоль оси  $Z$  ( $J = 1, 2, 3, \dots, m$ );  $\delta q_0^\perp$  – поглощение в тонком слое на частоте поглощения акцептора в направлении, перпендикулярном направлению распространения возбуждающего излучения.

На рис. 4.10 (кривая 1) приведена зависимость пропускания образца (на частоте  $\nu_2$  поглощения молекул акцептора) в направлении оси  $Z$  в зависимости от толщины слоя ( $i$ ). Видно, что по мере проникновения возбуждающего излучения (на частоте поглощения молекул донора) пропускание образца в перпендикулярном направлении сначала растет, а затем начинает падать. Естественно было бы ожидать непрерывное падение пропускания образца с ростом  $i$ . Действительно, если интенсивности падающего излучения

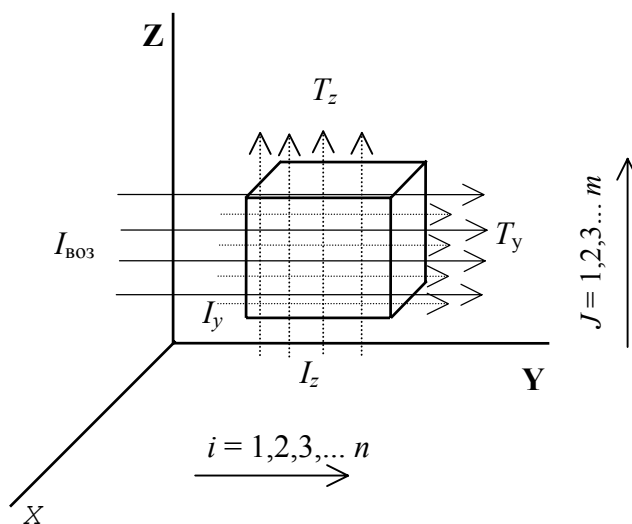


Рис. 4.9.

достаточно для частичного просветления раствора молекул, возбуждающее излучение, проникая в образец, будет затухать, и степень просветления будет ослабевать с ростом величины  $i$ . Для рассмотренной же нами системы по мере проникновения возбуждающего излучения вглубь образца также происходит ослабление возбуждающего излучения (рис. 4.10, кривая 2), однако с его уменьшением наблюдается рост заселенности акцептора, сопровождающийся увеличением просветления. То есть меньшая интенсивность возбуждающего излучения приводит к большему просветлению. При проникновении

возбуждающего излучения еще глубже в образец возбуждающее излучение ослабевает еще сильнее и просветление образца резко падает.

Рассмотрим эффект оптического фильтра, основанного на таком растворе бихромофоров. На рис. 4.11 приведена зависимость пропускания таким фильтром излучения на частоте  $\nu_2$  от интенсивности излучения на частоте  $\nu_1$  при параллельном распространении излучений на частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  (кривая 1) и перпендикулярном направлении (кривая 2). Видно, что слой такого раствора бихромофоров обладает резко нелинейным и немонотонным откликом на интенсивность светового воздействия.

Перейдем к расчету фазового отклика (нелинейного светоиндуцированного изменения показателя преломления) для раствора этих бихромофоров. Исходя из заселенностей энергетических уровней донора и акцептора и используя соотношения Крамерса-Кронига (по аналогии с [191, 192]), определим светоиндуцированное изменение показателя преломления (фазовый отклик), обусловленное изменением поглощения в полосе  $S_0 \rightarrow S_1$  донора и акцептора:

$$\Delta n(\nu) = -\left[ K_0^d X_T^d \vartheta_{12}^d(\nu) + K_0^a X_T^a \vartheta_{12}^a(\nu) \right]. \quad (4.19)$$

Здесь  $K_0^{d(a)} = \frac{\lambda_{\max} k^{d(a)}(\nu_0)}{4\pi}$  – линейные коэффициенты экстинкции

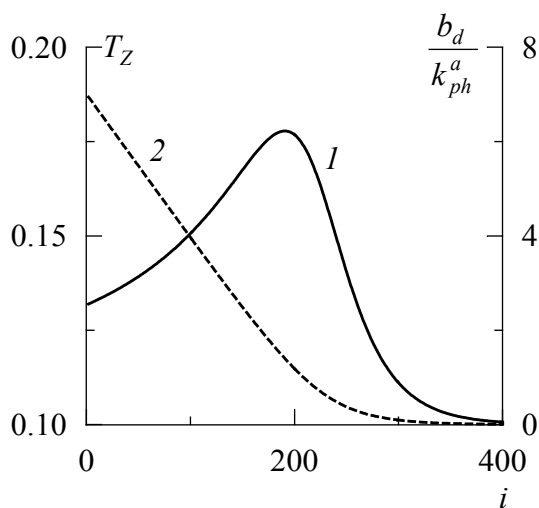


Рис. 4.10. Зависимости пропускания образца на частоте  $\nu_2$  (1) в направлении оси Z и затухание возбуждающего излучения (2) от толщины слоя

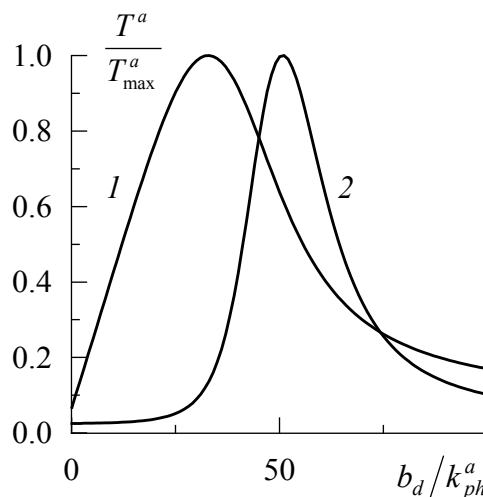


Рис. 4.11. Зависимости пропускания фильтром излучения на частоте  $\nu_2$  от  $b^d$  на частоте  $\nu_1$ . При параллельном распространении излучений (1) и при перпендикулярном (2)

донора и акцептора в максимумах контуров поглощения,  $k^{d(a)}(v_0)$  – коэффициент поглощения;  $X_T^{d(a)}$  – заселенности  $T_1$ -состояния донора и акцептора;  $\mathfrak{G}_{12}^{d(a)}(v)$  связаны соотношениями Крамерса-Кронига с коэффициентами Эйнштейна для вынужденных переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  в доноре и акцепторе:

$$\mathfrak{G}_{12}^{d(a)}(v) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\tilde{B}_{12}^{d(a)}(v')}{v' - v} dv', \quad (4.20)$$

где  $\tilde{B}_{12}^{d(a)}(v)$  – нормированные на 1 коэффициенты Эйнштейна для вынужденных переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  в доноре и акцепторе.

Выражение (4.19) записано в предположении, что заселенности  $S_1$ -состояния донора и акцептора малы, т. е.  $X_{S_1}^{d(a)} \ll 1$ . В (4.19) не учтено  $T_1 \rightarrow T_n$  поглощение донорного и акцепторного бихромофоров. Это допущение сделано не с целью упрощения теоретического описания, а для того, чтобы в "чистом" виде рассмотреть изменение фазового отклика среды, обусловленное изменением поглощения донора и акцептора в канале  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Ранее отмечалось, что в отличие от раствора "индивидуальных" молекул, заселенности возбужденных состояний донора и акцептора для раствора бихромофора могут немонотонно зависеть от интенсивности возбуждающего излучения. На рис. 4.12 (кривая 1) приведена зависимость заселенности  $T_1$ -состояния акцептора от интенсивности возбуждения в полосе поглощения донора ( $b^a = 0$ ). Однако ситуация, когда акцептор совсем не поглощает на частоте возбуждения донора, практически не реализуется из-за большой ширины электронных спектров сложных молекул. Рассмотрим вариант, когда поглощение акцептора на частоте возбуждающего излучения составляет некоторую долю от поглощения донора:  $b^a = 0.1 b^d$  (рис. 4.12, кривая 2). Из рисунка видно, что непосредственное поглощение акцептором возбуждающего излучения приводит к возрастанию заселенности его  $T_1$ -состояния. Наличие переноса энергии с акцептора (в  $S_1$ -состоянии) на донор (в  $T_1$ -состоянии) ( $k_{et}^{(3)} \neq 0$ ) "нейтрализует" эффект, связанный с этим поглощением (рис. 4.12, кривые 3, 4). Следует отметить, что в случае, когда акцептор не поглощает возбуждающее излучение и  $k_{ph}^a \gg k_{ph}^d$ , процесс

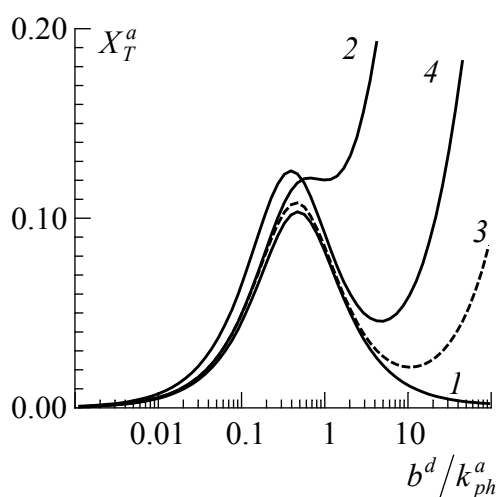


Рис. 4.12. Зависимости заселенности  $T_1$ -состояния акцептора от  $b^d$ .  
 $b^a = 0(1), 0.1(2, 3), 0.5 b^d(4)$ .  
 $k_{et}^{(3)} = 0(1, 2), 100 k_f^a(3, 4)$ .

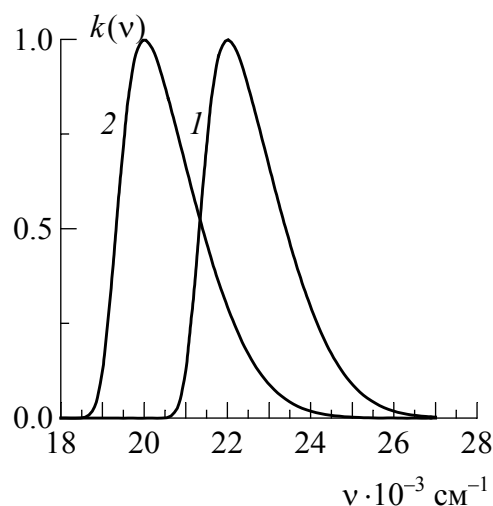


Рис. 4.13. Контуры полос поглощения донора (1) и акцептора (2).

переноса энергии, характеризуемый константой  $k_{et}^{(3)}$ , не влияет на ход зависимости, представленной на рис. 4.12 (кривая 1).

Для численного анализа фазового отклика раствора бихромофоров выберем расположение контуров поглощения донора и акцептора с формой, характерной для сложных органических соединений (рис. 4.13), причем  $K_0^d = K_0^a = K_0$ . На рис. 4.14 а приведена зависимость изменения показателя преломления  $\Delta n$  ( $\nu = 22\ 150\ \text{см}^{-1}$ ) от интенсивности возбуждения ( $\nu_{ex} = 26\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) для раствора бихромофора (кривая 1). Там же показаны вклады в величину  $\Delta n$  донора (кривая 2) и акцептора (кривая 3). Для сравнения представлены аналогичные зависимости для раствора тех же молекул, но не объединенных в бихромофоры (кривые 1'–3'). В последнем случае нелинейный отклик раствора формируется в результате эффекта насыщения поглощения в отдельных молекулах.

На рис. 4.14 б приведена зависимость  $\Delta n$  ( $\nu = 21\ 150\ \text{см}^{-1}$ ) для раствора бихромофоров от интенсивности возбуждения (в полосе поглощения акцептора,  $\nu_{ex} = 20\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) при постоянной интенсивности дополнительного возбуждения в полосе поглощения донора ( $\nu_{ex}^{ad} = 25\ 000\ \text{см}^{-1}$ ). Из рисунка видно, что изменение интенсивности возбуждения на частоте поглощения акцептора существенным обра-

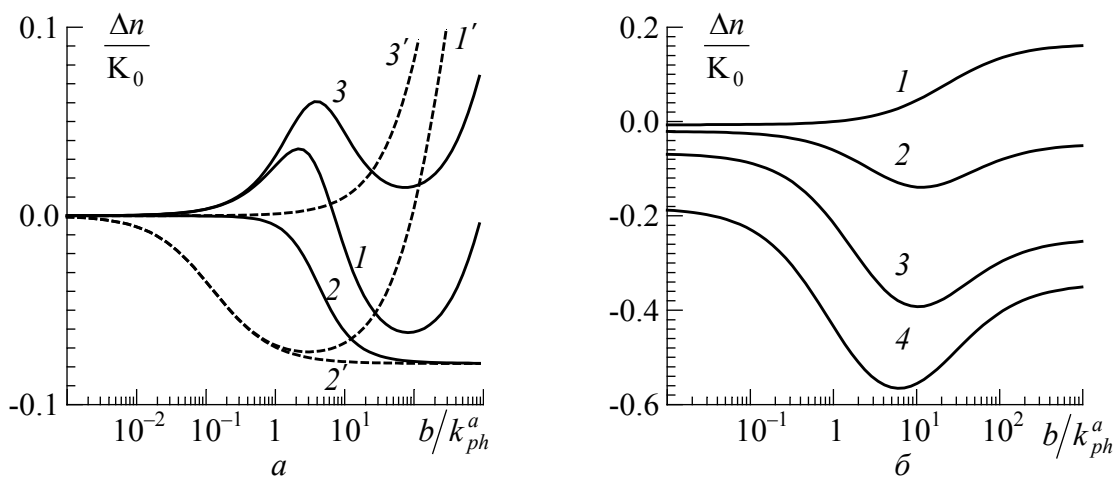


Рис. 4.14. Зависимости изменения показателя преломления  $\Delta n$  на частотах  $\nu = 22\ 150$  (а) и  $21\ 150$   $\text{см}^{-1}$  (б) для раствора бихромофоров (1–3, а; 1–4, б) и отдельных молекул (1'–3', а) от интенсивности возбуждения  $b/k_{ph}^a$ . Частота возбуждения  $\nu_{ex} = 26\ 000$  (а) и  $20\ 000$   $\text{см}^{-1}$  (б). Вклады в  $\Delta n$  донора (2–2', а) и акцептора (3–3', а).

$\nu_{ex}^{ad} = 25\ 000$   $\text{см}^{-1}$ .  $b^{ad}/k_{ph}^a = 0$  (а),  $10^{-3}$  (1, б),  $3 \cdot 10^{-3}$  (2, б),  $10^{-2}$  (3, б),  $3 \cdot 10^{-2}$  (4, б)

зом влияет на состояние донора (на частоте  $\nu_{ex}$  поглощение донора практически отсутствует). Действительно, как уже отмечалось, при сравнительно малой интенсивности возбуждения в полосе поглощения донора, заселение  $T_1$ -состояния донора не происходит из-за большой эффективности переноса энергии электронного возбуждения на акцептор. Возбуждение в области поглощения акцептора приводит к возрастанию доли бихромофоров с "уменьшенной" константой переноса энергии ( $k_{et}^{(2)} \ll k_{et}^{(1)}$ ). В результате, с ростом интенсивности возбуждения в полосе поглощения акцептора растет заселенность  $T_1$ -состояния донора.

Влияние возбуждения в полосе поглощения акцептора на состояние донора можно использовать для динамической записи пространственного распределения интенсивности светового поля. Если на раствор бихромофоров воздействует световой импульс в полосе поглощения акцептора ( $\nu_{ex} = 20\ 000$   $\text{см}^{-1}$ ), то изменение показателя преломления раствора  $\Delta n$  ( $\nu = 21\ 250$   $\text{см}^{-1}$ ) практически повторит временной ход интенсивности возбуждающего излучения (рис. 4.15, кривая 1). Однако если в момент воздействия импульса света раствор освещался дополнительным излучением ( $\nu_{ex}^{ad} = 25\ 000$   $\text{см}^{-1}$ ), то произойдет изменение величины  $\Delta n$ , которая не восстановится после прекращения

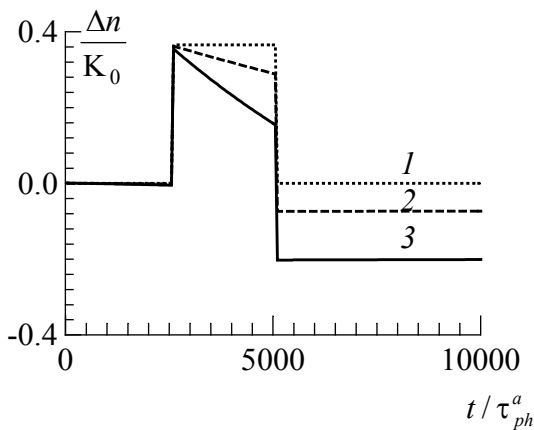


Рис. 4.15. Зависимости изменения показателя преломления раствора бихромофоров от времени при действии импульса возбуждающего света ( $\nu_{ex} = 20\,000\text{ см}^{-1}$ ;  $b/k_{ph}^a = 10$ ) и подсветки на частоте  $\nu_{ex}^{ad} = 25\,000\text{ см}^{-1}$ ;  $b^{ad}/k_{ph}^a = 0(1), 0.01(2), 0.03(3)$

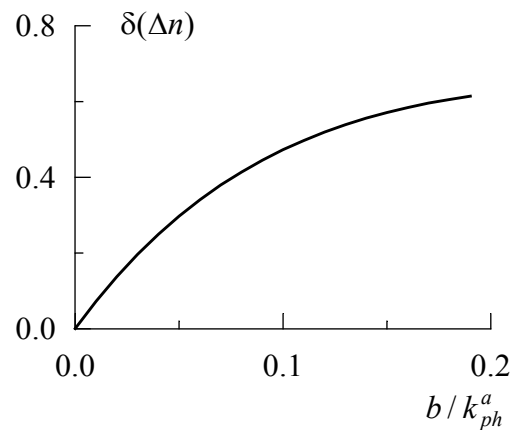


Рис. 4.16. Зависимость величины  $\delta(\Delta n)$  от интенсивности дополнительного излучения  $b^{ad}/k_{ph}^a$

воздействия импульса на частоте  $\nu_{ex}$  (рис. 4.15, кривые 2,3). Причем остаточное изменение величины  $\Delta n$  ( $\delta(\Delta n) = \Delta n_{end} - \Delta n_{start}$ ) пропорционально энергии поглощенного излучения на частоте  $\nu_{ex}^{ad}$  за временной интервал действия светового импульса на частоте  $\nu_{ex}$  (рис. 4.16). После выключения излучения светоиндуцированное изменение показателя преломления сохраняется в течение времени жизни донора в триплетном состоянии.

Таким образом, если на раствор бихромофоров падает излучение на частоте  $\nu_{ex}^{ad}$  с некоторым пространственным распределением интенсивности (интенсивность должна быть сравнительно мала), то изменение показателя преломления среды не существенно. После подачи светового импульса (пространственно однородного по интенсивности) на частоте  $\nu_{ex}$  происходит фиксация пространственного распределения светового воздействия на частоте  $\nu_{ex}^{ad}$ , заключающаяся в изменении показателя преломления среды. Причем пространственное распределение  $\Delta n$  будет соответствовать пространственному распределению интенсивности светового потока на частоте  $\nu_{ex}^{ad}$  в момент времени светового воздействия на частоте  $\nu_{ex}$ . Пространственное распределение  $\Delta n$  будет сохраняться в течение времени, соответствующего времени жизни триплетного состояния молекул донора.

#### 4.3. НЕЛИНЕЙНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОМ ИНДУКТИВНО-РЕЗОНАНСНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

К настоящему времени сформировалось несколько подходов для расчета параметров люминесценции растворов сложных молекул с переносом энергии электронного возбуждения при интенсивностях возбуждающего излучения, вызывающих насыщение соответствующих электронных переходов в акцепторном и (или) донорном подансамблях. При этом все эти подходы развивались в двух основных направлениях. Первое – учет насыщения переходов в молекулах путем усреднения констант переноса при условии зависимости концентраций молекул донора (акцептора), находящихся в основном ( $S_0$ ) состоянии, от интенсивности возбуждения [193–195]. Второе – рассмотрение хромофоров донора и акцепторов с обобщенными электронными состояниями и соответствующими правилами перехода между ними [173, 184, 185, 196–199]. Применимость первого подхода ограничивается случаем быстрого (за времена меньше, чем время жизни возбужденного состояния молекул донора) "перемешивания" акцепторов, т. е. когда можно применять усредненное значение константы переноса. Второй подход применим для твердых растворов, т. е. когда взаимное расположение доноров и акцепторов не меняется за времена, соизмеримые со временами жизни возбужденных состояний донора и акцептора. Впервые этот метод был предложен для описания переноса энергии в растворах бихромофоров [197]. Дальнейшее развитие этого подхода для расчета спектрально-кинетических и поляризационных характеристик люминесценции неупорядоченных растворов молекул с переносом энергии электронного возбуждения при интенсивном возбуждении требует решение очень больших систем уравнений [200, 201]. Действительно, если ансамбль состоит из одной молекулы донора и  $n$  молекул акцептора, между которыми возможен перенос энергии, то для его описания потребуется система линейных уравнений размерности  $2^n$ . Например, если рассматривать молекулы акцептора, находящиеся около донора в пределах сферы радиуса  $4R_0 = 200 \text{ \AA}$ , то при концентрации акцептора  $C_a = 10^{-2}$  моль/л  $2^n \sim 10^{60}$ . Поэтому представляет интерес построить теорию, позволяющую описывать перенос энергии электронного возбуждения в растворах сложных органических молекул при интенсивном возбуждении без ограничений на размерность ансамбля молекул, т. е., по существу, без ограничений на концентрацию акцептора в растворе.



### 4.3.1. Модель и процедура расчета

Рассмотрим раствор сложных органических молекул двух типов, между которыми возможен индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения. По спектральным характеристикам разделим эти молекулы на молекулы донора и акцептора. Положим, что молекулы донора в этом растворе обладают высоким квантовым выходом флуоресценции, а молекулы акцептора имеют большую вероятность перехода в триплетное состояние. Таким образом, будем рассматривать характеристики флуоресценции донора, а молекулы акцептора будут исполнять роль "тушителя флуоресценции". Зададим концентрацию донора в растворе малой, не допускающей переноса энергии между молекулами донора. Для расчета кинетических параметров флуоресценции раствора рассмотрим импульсное возбуждение. Длительность импульсов возбуждающего света  $\tau_{ex}$  зададим малой по сравнению с временем жизни  $S_1$ -состояния молекул донора, т. е.  $\tau_{ex} \ll \tau_f^d$ . Расстояние между импульсами возбуждающего света  $\Delta t$  выберем таким, чтобы выполнялось соотношение  $\tau_f^d \ll \Delta t \ll \tau_{ph}^a$  ( $\tau_{ph}^a$  – время жизни триплетного состояния акцептора), т. е. чтобы по отношению к  $\tau_{ph}^a$  возбуждение можно было считать непрерывным. Таким образом, результаты приведенных расчетов будут справедливы как для квазиимпульсного возбуждения (для расчета кинетики затухания флуоресценции донора), так и для непрерывного возбуждения (для расчета квантового выхода флуоресценции донора). Рассмотрим диапазон интенсивностей возбуждающего излучения, не вызывающего насыщения синглетных переходов в молекулах донора и акцептора.

Для расчета зависящих от времени параметров флуоресценции раствора воспользуемся следующей процедурой [203, 204]. Опишем вокруг молекулы донора сферу радиуса  $R$ . Величину  $R$  выберем с учетом того, чтобы вероятность переноса энергии с молекулы донора на молекулы акцептора, находящиеся за пределами этой сферы, была мала ( $R = 4R_0$ ). В силу малости концентрации донора, влияние отдельных молекул донора друг на друга будет отсутствовать. Выделенное шаровое пространство разобьем на  $n$  слоев  $(r_i - \Delta r) > r > (r_i + \Delta r)$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ), где  $r_i$  расстояние от молекулы донора до  $i$ -го слоя. Исходя из концентрации акцептора в растворе, определим среднее

число  $\xi_i$  молекул акцептора в  $i$ -м слое. Обозначим константы скорости переноса энергии с молекулы донора на молекулы акцептора, находящиеся в  $i$ -м слое, через  $k_i^{et}$ . Здесь мы пока не учитываем перенос энергии на возбужденный триплетный уровень акцептора. Величину  $dr$  выберем такой, чтобы изменением константы скорости переноса энергии в пределах одного слоя можно было пренебречь. Для расчета величин  $k_i^{et}$  в предположении, что все молекулы донора и акцептора обладают одинаковыми спектрами поглощения и флуоресценции на основании (3.23), можно записать:

$$k_i^{et} = \frac{1}{\tau_0^d} \left( \frac{R_0}{r_i} \right)^6, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (4.21)$$

Здесь  $\tau_0^d$  – время жизни  $S_1$ -состояния донора в отсутствие переноса энергии.

Для средних заселенности  $T_1$ -состояния молекул акцептора, находящихся в  $i$ -м слое, можно записать балансное уравнение:

$$(1 - \langle X_i \rangle) \cdot (b^d \cdot \langle \varphi_i^{et} \rangle + b^a) = \langle X_i \rangle \cdot (k_{ph}^a + k_m^a), \quad (4.22)$$

откуда

$$\langle X_i \rangle = \frac{b^d \cdot \langle \varphi_i^{et} \rangle + b^a}{(b^d \cdot \langle \varphi_i^{et} \rangle + b^a) + k_{ph}^a + k_m^a}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (4.23)$$

Здесь  $\varphi_i^{et}$  – среднее значение квантового выхода переноса энергии с молекулы донора на расположенные в  $i$ -м слое молекулы акцептора. Выражение (4.22) записано в предположении, что для молекул акцептора  $k_g^a \gg k_f^a$ .

Перенос энергии с молекулы донора на молекулы акцептора, находящиеся в пределах  $i$ -го слоя, конкурирует с процессом переноса энергии с молекулы донора на все остальные молекулы акцептора. Поэтому величина  $\varphi_i^{et}$  зависит от числа молекул акцептора, находящихся в основном состоянии, а следовательно, и от  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Для некоторой конкретной конфигурации молекул акцептора (с учетом их количества в пределах каждого слоя и их электронного состояния – возбужденное или основное) величина  $\varphi_i^{et}$  может быть определена:

$$\varphi_i^{et} = \frac{k_i^{et}}{k_f^d + k_i^{et} + \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^{m_l} k_l^{et} \delta_{lj}}, \quad i=1,2,3,\dots,n, \quad l \neq i. \quad (4.24)$$

Здесь  $m_l$  – число молекул акцептора в  $l$ -м слое,  $N$  – полное число молекул в пределах выделенной сферы вокруг молекулы донора  $N = \sum_{i=1}^n m_i$ . Величина  $\delta_{lj} = 1$ , если  $j$ -я молекула акцептора из  $l$ -го слоя находится в основном состоянии, т. е. перенос энергии электронного возбуждения на эту молекулу донора возможен, и  $\delta_{lj} = 0$ , если данная молекула акцептора находится в  $T_1$ -состоянии.

Аналогично для времени жизни  $S_1$ -состояния донора  $\tau_f^d$  с некоторой конкретной конфигурацией молекул акцептора можно записать:

$$\tau_f^d = \frac{1}{k_f^d + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} k_i^{et} \delta_{ij}}. \quad (4.25)$$

Для вычисления величин  $\varphi_i^{et}$ ,  $X_i$  и  $\tau_f^d$ , усредненных по всем  $2^N$  комбинациям состояний молекул акцептора, поступим следующим образом. Определим  $m_i$  для каждого слоя, задав его случайной величиной с распределением вероятности по Пуассону, исходя из среднего числа  $\xi_i$ . В качестве начального приближения величин  $\varphi_i^{et}$  воспользуемся их значениями, рассчитанными в предположении, что все молекулы акцептора находятся в основном состоянии, т. е.  $\delta_{ij} = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, n, j = 0, 1, 2, \dots, m_i$ ). Далее из (4.23), (4.24) найдем  $X_i$  и  $\varphi_i^{et}$ . На следующем этапе расчета, после определения  $m_i$ , зададим случайные числа  $\delta_{ij}$ , которые принимают значение 1 или 0 с вероятностями  $(1 - X_i)$  и  $X_i$  соответственно. Повторяя данную процедуру многократно, определим значения величин  $\langle \varphi_i^{et} \rangle$  и  $\langle X_i \rangle$ , усредненные по всем состояниям молекул акцептора в пределах сферы с учетом флуктуаций их числа в слоях. При этом в выражении (4.23) будем использовать  $\langle \varphi_i^{et} \rangle$ , а случайную величину  $\delta_{ij}$  определять исходя из  $\langle X_i \rangle$  – средних значений заселенностей молекул акцептора в каждом слое. Таким образом, после нахождения  $\langle \varphi_i^{et} \rangle$  и  $\langle X_i \rangle$ , согласно (3.4), рассчита-

ем величины  $\tau_f^d$  для различных конфигураций молекул акцептора и на основании этих расчетов построим функцию распределения молекул донора по временам жизни  $S_1$ -состояния  $\psi(\tau_f^d, b^d, b^a)$ , зависящую от величин  $b^d$  и  $b^a$ , характеризующих интенсивность возбуждения донора и акцептора. Для определенности численные значения величин  $b^d$  и  $b^a$  будем приводить в предположении непрерывного режима возбуждения. Для случая возбуждения периодическими световыми импульсами величины  $b^d$  и  $b^a$  могут быть пересчитаны исходя из значений энергии импульсов, их длительности и скважности.

#### 4.3.2. Расчет квантовых выходов флуоресценции донора

В рамках принятой нами модели величина квантового выхода флуоресценции донора  $\Phi^d$  может быть определена, исходя из функции распределения  $\psi(\tau_f^d, b^d, b^a)$ , следующим образом:

$$\frac{\Phi^d}{\Phi_0^d} = \frac{\int_0^{\infty} \tau^d \psi(\tau^d, b^d, b^a) d\tau}{\tau_0^d \int_0^{\infty} \psi(\tau^d, b^d, b^a) d\tau}. \quad (4.26)$$

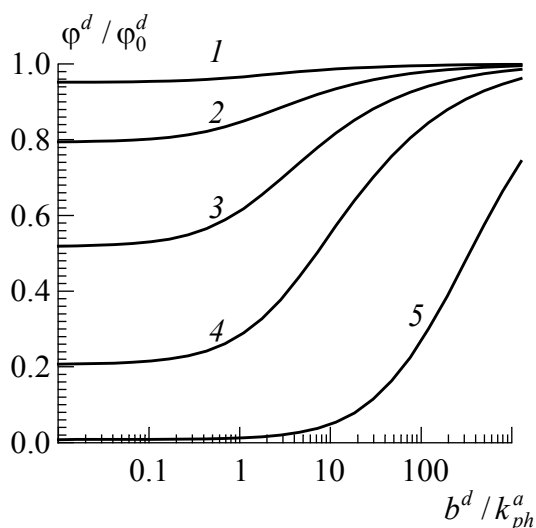


Рис. 4.17. Зависимости квантового выхода флуоресценции донора от  $b^d$ .  $C_a = 10^{-4}$  (1),  $5 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1.5 \cdot 10^{-3}$  (3),  $4.2 \cdot 10^{-3}$  (4),  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (5)

Здесь  $\Phi_0^d$  и  $\tau_0^d$  – значения квантового выхода и времени затухания флуоресценции донора в отсутствие переноса энергии.

Положим, что спектры поглощения донора и акцептора в растворе позволяют проводить их независимое возбуждение, т. е. будем считать, что возбуждающее излучение не поглощается молекулами акцептора ( $b^a = 0$ ). Для численного расчета зададим следующие значения параметров: критический радиус переноса  $R_0 = 50 \text{ \AA}$ , радиус сферы  $R = 200 \text{ \AA}$ , минимальное сближение между молекулами донора и ак-

цептора – 6 Å. На рис. 4.17 приведены зависимости квантового выхода флуоресценции донора от величины  $b^d$  для различных концентраций акцептора. Видно, что с ростом плотности мощности возбуждающего излучения квантовый выход флуоресценции раствора растет, что обусловлено уменьшением числа молекул акцептора в основном состоянии, т. е. снижением эффективности тушения донора за счет переноса энергии на акцептор. По существу, здесь имеет место  $n$ -квантовый механизм возбуждения флуоресценции: первые кванты уменьшают вероятность безызлучательной дезактивации молекул донора, а лишь последующий приводит к появлению флуоресценции. Здесь можно провести аналогию и с другими многоквантовыми процессами испускания света молекулами, например, двухфотонно возбуждаемая флуоресценция в растворах сложных молекул [175–183, 205]. Часто к двухфотонно возбуждаемой флуоресценции приводят и более сложные процессы в растворах сложных молекул. Например, нелинейная зависимость интенсивности флуоресценции от интенсивности возбуждения была экспериментально получена авторами работы [206–209], где исследовался раствор флуоресцеина в полимерной пленке с концентрацией до  $10^{-3}$  моль/л. В этих условиях часть молекул флуоресцеина образуют димеры. При интенсивности возбуждения  $0–2 \cdot 10^{24}$  фот./( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) наблюдается квадратичная зависимость интенсивности флуоресценции от плотности мощности возбуждения, т. е. двухфотонно возбуждаемая флуоресценция. Предполагается, что димеры не флуоресцируют и первый фотон расходуется на разрушение димера.

Для диапазона концентраций акцептора  $10^{-4} – 10^{-2}$  моль/л введем аппроксимационные формулы, описывающие зависимости, приведенные на рис. 4.17. Мы ограничились верхним пределом концентрации акцептора  $10^{-2}$  моль/л, т. к. при более высоких концентрациях на результатах расчета начинают сказываться геометрические параметры молекул и, кроме того, многие красители образуют ассоциаты в растворе. При построении аппроксимационных формул за основу целесообразно взять выражение, область применения которого ограничена интенсивностью возбуждающего излучения, не вызывающего насыщения переходов в молекулах акцептора [140]:

$$1 - \frac{\Phi^d}{\Phi_0^d} = \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) \{1 - \phi(\beta)\}, \quad (4.27)$$

$$\text{где } \beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{C_a^{\text{эф}}}{C_0}, \quad \frac{1}{C_0} = \frac{4\pi}{3} R_0^3, \quad \phi(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-x^2) dx.$$

В выражении (4.27) в отличие от выражения, приведенного в [140], вместо концентрации акцептора  $C_a$  используется величина  $C_a^{\text{эф}}$ . Действительно, при больших интенсивностях возбуждения вблизи молекул донора уменьшается число молекул акцептора, находящихся в основном состоянии. Поэтому для описания тушения флуоресценции донора за счет переноса энергии электронного возбуждения на акцептор введем некоторую "эффективную концентрацию" акцептора в растворе  $C_a^{\text{эф}}$ , для которой при  $b^d \rightarrow 0$  значение квантового выхода донора оказывается таким же, как и при  $b_d \neq 0$  и истинной концентрации акцептора в растворе  $C_a$ . На основании результатов численных расчетов взаимосвязь  $C_a^{\text{эф}}$  и  $C_a$  зададим в виде следующего аппроксимационного выражения:

$$C_a^{\text{эф}} = C_a \cdot \left( a_1 + a_2 \cdot \arctg(a_3 \ln(b^d) + a_4) \right), \quad (4.28)$$

где  $a_1 = 0.518536$ ;  $a_2 = 0.407771$ ;  $a_3 = -0.495768$ ,  $a_4 = 0.781215$ .

В приведенной процедуре расчета константа скорости переноса энергии электронного возбуждения задавалась независимой от взаимной ориентации молекул донора и акцептора. Такое допущение пригодно для жидких растворов, в которых вращение молекул происходит быстро и в выражении (3.23) для  $k_{et}$  следует использовать усредненное значение ориентационного фактора  $\langle \Phi^2 \rangle = \frac{2}{3}$ . В случае

твердых растворов, в которых заторможено вращательное движение молекул, для описания тушения флуоресценции донора можно использовать выражение (3.6), однако значение концентрации акцептора следует домножать на величину 0.845 (для хаотической ориентации дипольных моментов переходов молекул донора и акцептора в растворе и низкой интенсивности возбуждения) [140]. Для интенсивного возбуждения, способного приводить к насыщению соответствующих переходов в акцепторе, использование множителя 0.845 не является очевидным. Действительно, в силу того, что возбуждение акцептора происходит за счет переноса энергии с донора (здесь мы пока рассматриваем случай, когда акцептор не поглощает возбуждающего излучения), уменьшение доли молекул акцептора, находящихся в основном состоянии, происходит не равномерно по всему объему раствора, а в зависимости от взаимного расположения и ориентации молекул донора и акцептора. Поэтому для твердых растворов константы скорости переноса

на молекулы акцептора в пределах одного слоя ( $r_i - \Delta r > r > r_i + \Delta r$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ )) различаются. Вследствие этого разбиение молекул акцептора на группы следует проводить в координатах  $\{r, \vartheta_{da}, \vartheta_{dr}, \vartheta_{ar}\}$  с учетом постоянства в пределах каждой группы констант скорости переноса  $(k_i^{et} - \delta k^{et}) < k^{et} < (k_i^{et} + \delta k^{et})$ ,  $\frac{\delta k^{et}}{k_i^{et}} \ll 1$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ). Дальнейшая

процедура расчета функции распределения  $\Psi(\tau^d, b^d, b^a)$  и величин квантового выхода может проводиться так же, как и для жидких растворов. Из результатов расчета следует, что в случае твердых растворов увеличивается доля молекул акцептора с малыми константами переноса и уменьшается с большими

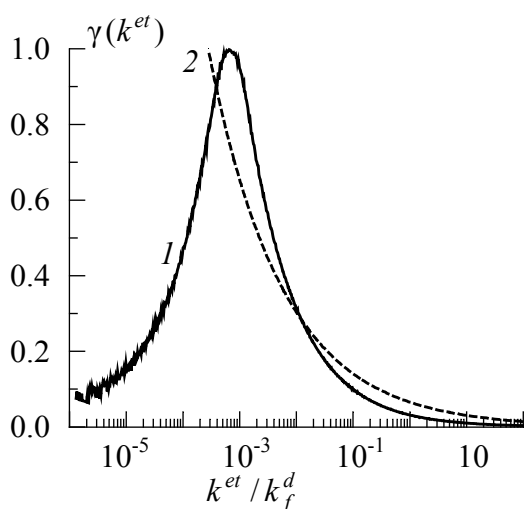


Рис. 4.18. Функции распределения числа молекул акцептора по значениям константы переноса энергии электронного возбуждения для твердых (1) и жидких (2) растворов.

по сравнению с жидкими растворами (см. рис. 4.18). Однако функции распределения молекул донора по временам жизни возбужденного  $S_1$ -состояния, рассчитанные для твердых растворов при хаотической ориентации дипольных моментов переходов молекул донора и акцептора, и распределение по временам жизни, рассчитанное для жидких растворов, при домножении концентрации на 0.845 полностью совпадают. Следовательно, для твердых растворов, в которых заторможено вращательное движение молекул, в случае насыщающего

акцептора при описании тушения флуоресценции донора можно использовать те же выражения, что и для жидких растворов, но значение концентрации следует домножать на величину 0.845.

#### 4.3.3. Кинетические параметры флуоресценции донора

Перейдем к кинетическим параметрам флуоресценции донора в растворе. На рис. 4.19 приведены распределения молекул донора по временам жизни  $S_1$ -состояния для низкой (кривая 1) и высокой интенсивностей возбуждающего излучения (кривая 2). Видно, что при увеличении интенсивности возбуждения в растворе убывает доля моле-

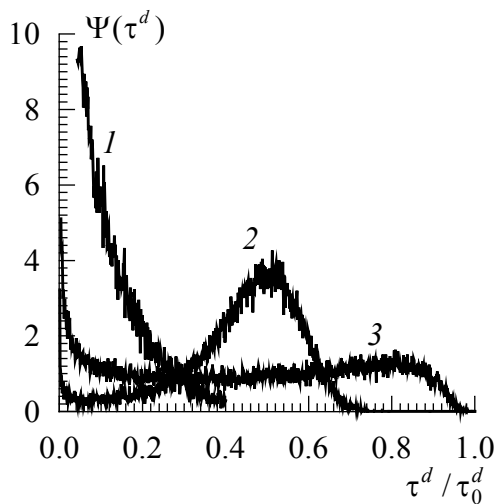


Рис. 4.19. Функции распределения донора по временам жизни  $S_1$ -состояния.  $b^d/k_{ph}^a = 0.01(1,3)$  и  $30(2)$ ;  $C_a = 10^{-2}(1,2)$  и  $1.93 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3)

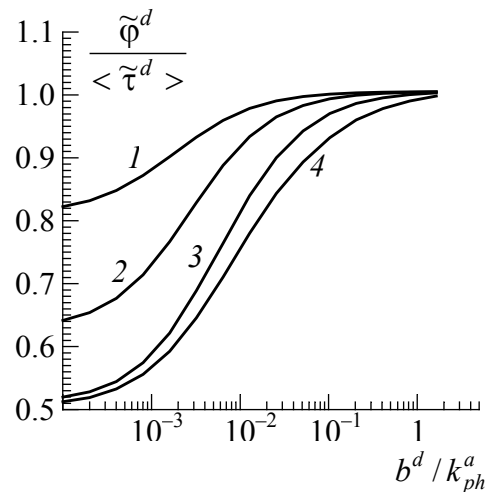


Рис. 4.20. Зависимости отношения квантового выхода к среднему времени затухания флуоресценции донора от  $b^d$ .  $C_a = 10^{-3}(1)$ ,  $3 \cdot 10^{-3}(2)$ ,  $10^{-2}(3)$  и  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4)

кул с малыми временами жизни  $S_1$ -состояния донора  $\tau^d$ . Действительно, при увеличении интенсивности возбуждения часть молекул акцептора (как правило, расположенных ближе к молекуле донора) переходит в возбужденное состояние. В результате уменьшается количество молекул акцептора в  $S_1$ -состоянии и возрастает  $\tau^d$ .

Из приведенных на рис. 4.17 зависимостей следует, что при увеличении интенсивности возбуждения (рост параметра  $b^d$ ) квантовый выход флуоресценции молекул донора возрастает и его значение может оказаться равным значению квантового выхода флуоресценции при меньшей концентрации молекул акцептора и малой интенсивности возбуждения. Так, например, при значениях  $b^d/k_{ph}^a = 30$  и  $C_a = 10^{-2}$  моль/л, а также при  $b^d/k_{ph}^a = 0.01$  и  $C_a = 1.93 \cdot 10^{-3}$  моль/л величина квантового выхода молекул донора  $\phi^d = 0.437$ . Однако распределения по временам жизни  $S_1$ -состояния молекул донора в растворе при этих параметрах будут различаться (ср. кривые 2, 3, рис. 4.19). Кроме того, несмотря на равенство квантовых выходов флуоресценции для этих двух случаев, средние длительности затухания флуоресценции донора  $\langle \tau_f^d \rangle$  не будут совпадать. Так, в первом случае  $\langle \tau_f^d \rangle = 0.482$ , а во втором —  $\langle \tau_f^d \rangle = 0.623$ . Величина средней дли-



тельности затухания флуоресценции донора определялась по формуле (2.9), где интенсивность флуоресценции есть:

$$I_f^d(t) = \frac{\int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{t}{\tau^d}\right\} \cdot \psi(\tau^d) d\tau^d}{\int_0^{\infty} \psi(\tau^d) d\tau^d}. \quad (4.29)$$

На рис. 4.20 приведены зависимости отношений  $\frac{\tilde{\varphi}^d}{\langle \tilde{\tau}^d \rangle}$  квантовых выходов к средней длительности затухания флуоресценции донора от  $b^d$ . Здесь  $\tilde{\varphi}^d = \frac{\varphi^d}{\varphi_0^d}$ ,  $\langle \tilde{\tau}^d \rangle = \frac{\langle \tau^d \rangle}{\langle \tau_0^d \rangle}$ , где  $\varphi_0^d$  и  $\langle \tau_0^d \rangle$  – квантовый выход и время затухания флуоресценции донора в отсутствие переноса энергии на акцептор. Видно, что с ростом концентрации акцепторов отношение  $\frac{\tilde{\varphi}^d}{\langle \tilde{\tau}^d \rangle}$  уменьшается.

Мы предполагали, что возбуждающее излучение не поглощается акцептором, однако для сложных молекул, обладающих широкими спектрами поглощения и флуоресценции, такая ситуация маловероятна. Рассмотрим, к каким результатам может привести частичное поглощение возбуждающего излучения непосредственно молекулами акцептора. На рис. 4.21 приведены зависимости  $\varphi^d$  от  $b^d$  для различных величин  $b^a$  (кривые 1–3). С увеличением  $b^a$  величина  $\varphi^d$  растет, что объясняется уменьшением числа молекул акцептора, находящихся в  $S_0$ -состоянии.

Для случая, когда акцептор поглощает возбуждающее излучение, целесообразно результаты расчетов, выполненных методом Монте-Карло, также представить в виде некоторых приближенных аналитических выражений. Возбуждение, приходящееся в полосу поглощения акцептора, может быть формально учтено как уменьшение концентрации акцептора:

$$C'_a = C_a \cdot \left(1 - \frac{b^a}{b^a + k_{ph}^a}\right). \quad (4.30)$$

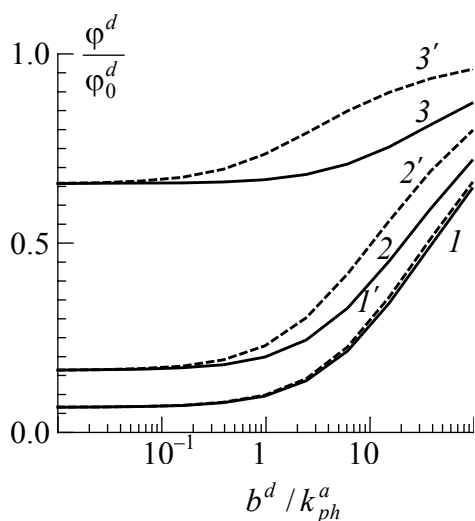


Рис. 4.21. Зависимости квантового выхода флуоресценции донора от  $b^d$ .  $b^a/k_{ph}^a = 10^{-1}$  (1, 1'), 1 (2, 2') и 10 (3, 3'). Расчет проведен методом Монте-Карло (1–3) и с использованием аппроксимационных выражений (1'–3');  $C_a = 10^{-2}$  моль/л

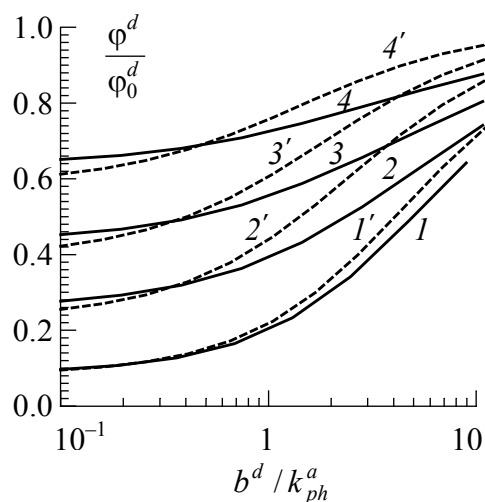


Рис. 4.22. Зависимости квантового выхода флуоресценции донора от  $b^a$ .  $b^d/k_{ph}^a = 1$  (1, 1'), 10 (2, 2'), 30 (3, 3') и 100 (4, 4'). Расчет проведен методом Монте-Карло (1–4) и с использованием аппроксимационных выражений (1'–4');  $C_a = 10^{-2}$  моль/л

Рассчитанная таким образом концентрация  $C'_a$  может быть использована для определения значения квантового выхода путем подставления в аппроксимационные выражения (4.27, 4.28). Результаты такого расчета представлены на рис. 4.21 (кривые 1'–3'). Из сравнения этих кривых и рассчитанных методом Монте-Карло (кривые 1–3 рис. 4.21) видно, что для малых величин  $b^d$  и  $b^a$  данная приближенная процедура приводит к правильным результатам. При увеличении же интенсивности возбуждения в полосе поглощения акцептора использование выражения (4.30) для "коррекции" концентрации молекул акцептора уже не дает точных результатов (см. рис. 4.22). Эти различия обусловлены следующими причинами. Перенос энергии на акцептор и собственное поглощение акцептора – конкурирующие процессы. Для молекул акцептора, близко расположенных к молекуле донора, вероятность перейти в возбужденное состояние за счет переноса энергии больше, чем для удаленных. Следовательно, эти акцепторы с меньшей вероятностью поглощают возбуждающее излучение (часть их них уже находится в возбужденном состоянии). В выражении (4.30) этот эффект не учитывается, что и приводит к завышенному значению квантового выхода флуоресценции.

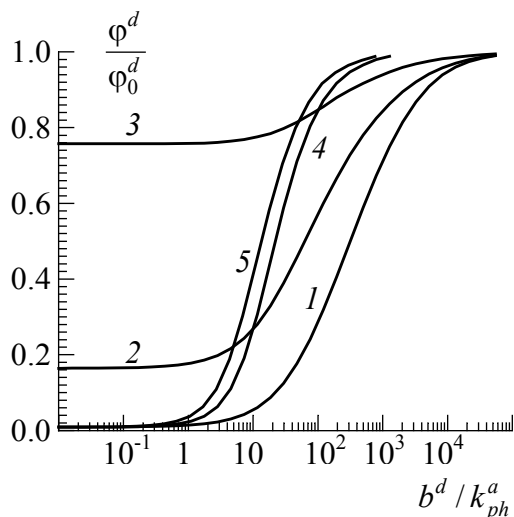


Рис. 4.23. Зависимости квантового выхода флуоресценции донора от величины  $b^d$ .  $b^a/k_{ph}^a = 0(1), 5(2), 50(3)$ .  $b^a/b^d = 0.5(4), 2(5)$

Для растворов красителей, как правило, величины  $b^d$  и  $b^a$  не являются независимыми. Поэтому положим, что они пропорциональны  $b^a \sim b^d$ . Результаты расчета зависимости квантового выхода от интенсивности возбуждения для этого случая приведены на рис. 4.23.

До сих пор мы не рассматривали тушение флуоресценции донора за счет безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на молекулы акцептора, находящиеся в  $T_1$ -состоянии. Принципиально такой процесс возможен, причем константы скорости переноса энергии на молекулы

акцептора, находящиеся в  $S_0$ -и  $T_1$ -состояниях, могут быть как соизмеримы, так и различаться на несколько порядков. Для учета этого процесса воспользуемся приближенной процедурой, позволяющей избежать требующих больших затрат времени расчетов с использованием методов Монте-Карло. Положим, что возбуждение осуществляется в полосе поглощения молекул донора и не поглощается акцептором. В таком случае в растворе действуют два механизма тушения флуоресценции молекул донора. Первый обусловлен переносом энергии на акцептор, находящийся в  $S_0$ -, а второй – в  $T_1$ -состоянии (константы скоростей переноса энергии  $k_{et}^{(1)}$  и  $k_{et}^{(2)}$  соответственно). Поскольку эти два процесса можно рассматривать как независимые, квантовый выход флуоресценции молекул донора представим в виде произведения величин, которые условно назовем квантовыми выходами флуоресценции доноров при тушении молекулами акцептора, находящимися в  $S_0$ -и  $T_1$ -состояниях:

$$\Phi^d = \Phi_S^d \cdot \Phi_T^d. \quad (4.31)$$

Величины  $\Phi_S^d$  и  $\Phi_T^d$  могут быть рассчитаны на основании аппроксимационных выражений (4.27, 4.28) исходя из концентраций акцептора  $C_a$  в основном и  $C_a^T$  в  $T_1$ -состояниях. Для концентрации акцептора в  $T_1$ -состоянии запишем:

$$C_a^T = C_a - C_a^{\text{эф}}, \quad (4.32)$$

где  $C_a^{\text{эф}}$  – рассчитывается по формуле (4.28).

Следует обратить внимание, что величины  $\varphi_S^d$  и  $\varphi_T^d$  изменяются в противоположных направлениях при увеличении интенсивности возбуждения:  $\varphi_S^d$  растет (рис. 4.17), а  $\varphi_T^d$  убывает (рис. 4. 24). Поэтому, вследствие конкуренции этих двух процессов, квантовый выход флуоресценции донора может, как увеличиваться, так и уменьшаться при возрастании интенсивности возбуждающего света (рис. 4.25).

Для проверки данной приближенной процедуры расчета квантового выхода донора с учетом переноса энергии электронного возбуждения на акцептор, находящийся в  $T_1$ -состоянии, мы провели расчеты, используя методику, аналогичную той, которая была описана в 4.3.1. Из проведенных расчетов следует, что при  $k_{et}^{(2)} < k_{et}^{(1)}$  приближенная процедура для расчета квантовых выходов флуоресценции донора дает удовлетворительные результаты (рис. 4.26), а при  $k_{et}^{(2)} > k_{et}^{(1)}$  – неудовлетворительные (рис. 4.27). Действительно, при  $k_{et}^{(2)} < k_{et}^{(1)}$  в результате переноса энергии на акцепторы, находящиеся в  $S_0$ -состоянии, формируется распределение молекул донора по временам жизни возбужденного состояния, а перенос энергии на акцепторы в  $T_1$ -состоянии лишь слегка изменяет это распределение. В случае, когда  $k_{et}^{(2)} > k_{et}^{(1)}$ , из-за конкуренции этих двух процессов снижается эффективность переноса энергии на акцепторы в  $S_0$ -состоянии, т. е.

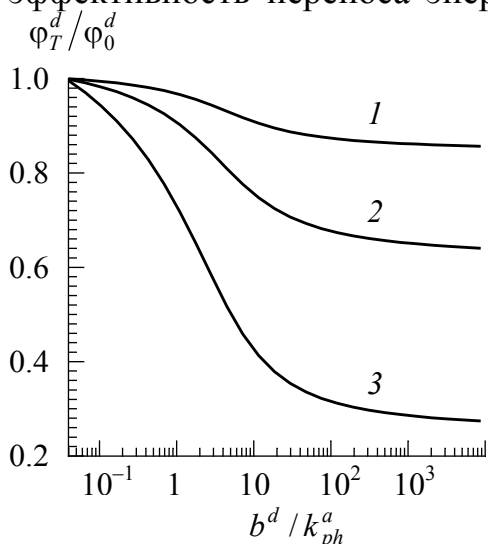


Рис. 4.24. Зависимости  $\varphi_T^d$  от  $b^d$ .  
 $C_a = 10^{-3}$  (1),  $10^{-2}$  (2, 3) моль/л,  
 $k_{et}^{(2)} / k_{et}^{(1)} = 0.1$  (1, 3),  $0.01$  (2)

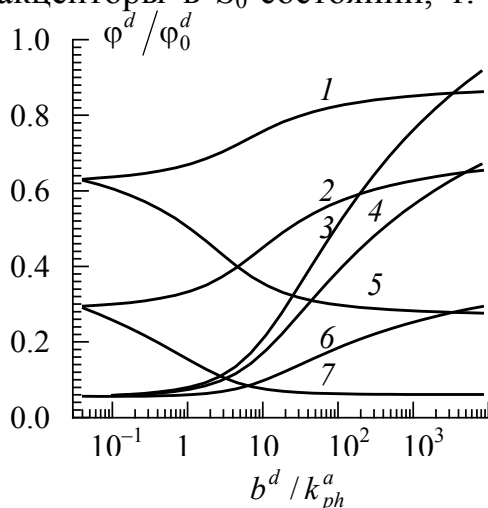


Рис. 4.25. Зависимости  $\varphi^d$  от  $b^d$ .  
 $C_a = 10^{-3}$  (1,5),  $3 \cdot 10^{-3}$  (2, 7),  $10^{-2}$  (3,  
4, 6) моль/л,  $k_{et}^{(2)} / k_{et}^{(1)} = 10$  (5, 7),  
 $10^{-1}$  (1, 2, 6),  $10^{-2}$  (4),  $10^{-3}$  (3)

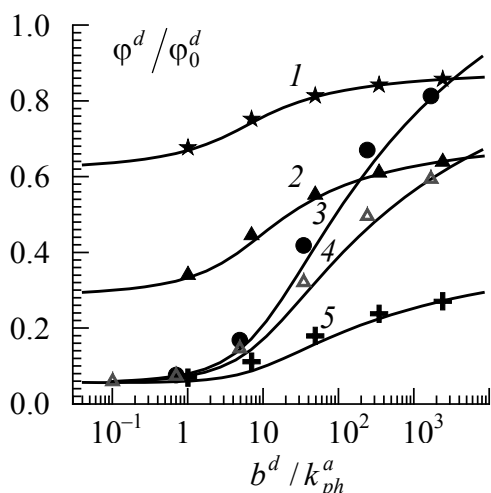


Рис. 4.26. Зависимости  $\Phi^d$  от  $b^d$ .  
 $C_a = 10^{-3}(1), 3 \cdot 10^{-3}(2), 10^{-2}(3, 4, 5)$   
 моль/л,  $k_{et}^{(2)}/k_{et}^{(1)} = 10^{-1}(1, 2, 4), 10^{-2}(4),$   
 $10^{-3}(3)$ . Точками показаны значения  
 квантового выхода, рассчитанные мето-  
 дом Монте-Карло

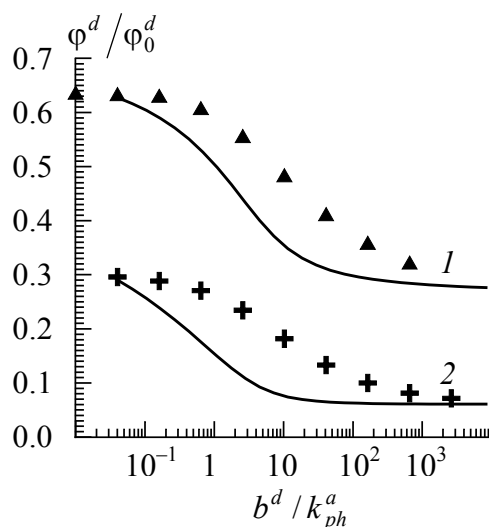


Рис. 4.27. Зависимости  $\Phi^d$  от  $b^d$ .  
 $C_a = 10^{-3}(1), 3 \cdot 10^{-3}(2)$  моль/л,  
 $k_{et}^{(2)}/k_{et}^{(1)} = 10$ . Точками показаны  
 значения квантового выхода рас-  
 считанные методом Монте-Карло

тивность переноса энергии на акцепторы в  $S_0$ -состоянии, т. е. уменьшается заселенность  $T_1$ -состояний акцептора. Поэтому процедура, основанная на приближенных формулах (4.31, 4.32), дает заниженные значения квантовых выходов флуоресценции для молекул донора (рис. 4.27).

#### 4.3.4 Спектрально-кинетические и поляризационные характеристики флуоресценции и твердых растворов сложных молекул в условиях неоднородного уширения электронных уровней энергии

Непосредственным проявлением флуктуационного характера межмолекулярных взаимодействий может служить наблюдаемая на опыте [26–31] зависимость спектров люминесценции твердых растворов органических молекул от длины волны возбуждения [26, 28], обусловленная наличием в растворе ансамблей молекул, различающихся по частотам чисто электронного перехода [26]. Таким образом, для растворов с неоднородным уширением электронных уровней энергии интенсивность возбуждающего света будет различной для молекул с разными частотами 0-0-перехода. С другой стороны, как было показано в предыдущем разделе, квантовый выход и время затухания флуоресценции доноров в растворах с переносом энергии электронного

возбуждения на насыщающийся акцептор зависят от интенсивности возбуждающего света. Поэтому следует ожидать появления нетривиальных зависимостей параметров люминесценции таких растворов от интенсивности и частоты возбуждающего излучения. Рассмотрение спектральных характеристик флуоресценции твердых растворов бихромофоров будем проводить при  $b^a = 0$ . С этой целью зададим контуры "элементарных" спектров поглощения  $\varepsilon^0(\nu)$  и флуоресценции  $I_f^0(\nu)$  для донора (рис. 4.28). Функцию распределения молекул по частотам 0-0-перехода  $\rho(\Delta\nu)$  зададим в виде гауссового контура.

Зависимости интенсивностей флуоресценции донора от частоты возбуждения  $\nu_{ex}$  и регистрации  $\nu_r$  представим соотношением:

$$I(\nu_{ex}, \nu_r, b^d) = \frac{b^d}{C} \int_0^{\tau_0^d} \int_{-\infty}^{\infty} I_f^0(\nu_r - \Delta\nu) \cdot \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu) \cdot \rho(\Delta\nu) \times \\ \times \tau^d \psi(\tau^d, b'_d) d(\Delta\nu) d\tau^d, \\ C = \tau_0^d \int_0^{\tau_0^d} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\Delta\nu) \cdot \psi(\tau^d, b'_d) d(\Delta\nu) d\tau^d, \quad b'_d = b^d \cdot \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu). \quad (4.33)$$

На рис. 4.29 приведены рассчитанные зависимости смещения центра тяжести спектров флуоресценции донора  $\delta \langle \nu \rangle$  от  $b^d$  при различных частотах возбуждения. Величина  $\delta \langle \nu \rangle$  определяется следующим образом:

$$\delta \langle \nu \rangle = \left( \frac{\int_0^{\infty} I(\nu_{ex}, \nu_r) \nu_r d\nu_r}{\int_0^{\infty} I(\nu_{ex}, \nu_r) d\nu_r} \right)_{b^d} - \left( \frac{\int_0^{\infty} I(\nu_{ex}, \nu_r) \nu_r d\nu_r}{\int_0^{\infty} I(\nu_{ex}, \nu_r) d\nu_r} \right)_{b^d \rightarrow 0}. \quad (4.34)$$

Видно, что с ростом интенсивности возбуждения происходит немонотонный сдвиг спектра флуоресценции донора. Немонотонность сдвига спектра флуоресценции донора объясняется следующим образом. При возбуждении на высокочастотном крае спектра поглощения величина  $b'_d$ , которая характеризует интенсивность возбуждения, больше для центров с более высокими частотами 0-0-перехода, чем для центров с меньшими частотами 0-0-перехода. Поэтому при возрастании  $b^d$  интенсивность флуоресценции для высокочастотных центров растет бы-

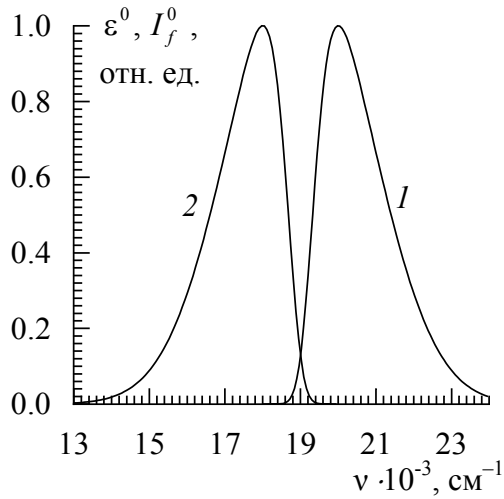


Рис. 4.28. Контуры "элементарных" спектров поглощения (1) и флуоресценции (2) донора

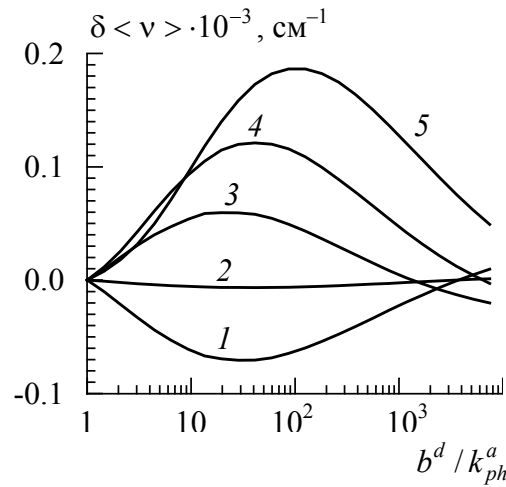


Рис. 4.29. Зависимости  $\delta \langle \nu \rangle$  донора от  $b^d$ .  $\nu_{ex} = 19(1), 20(2), 21(3), 22(4), 23 \cdot 10^3(5)$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\sigma = 500 \text{ см}^{-1}$

стрее, чем для низкочастотных. В результате спектр в целом сдвигается в высокочастотную область. При очень больших интенсивностях возбуждения квантовый выход перестает зависеть от интенсивности возбуждения (см. рис. 4.17) и спектр флуоресценции донора приближается к форме, характерной для низкоинтенсивного возбуждения, поэтому значение  $\delta \langle \nu \rangle$  уменьшается по абсолютной величине. Аналогично объясняется зависимость  $\delta \langle \nu \rangle$  от  $b^d$  при возбуждении на низкочастотном крае спектра поглощения (рис. 4.29, кривая 1).

Перейдем к кинетическим параметрам флуоресценции. Согласно принятой нами модели для кинетики затухания флуоресценции донора, зависящей от интенсивности возбуждения, а также от частот возбуждения и регистрации, можно записать:

$$I(\nu_{ex}, \nu_r, b^d, t) = \frac{b^d}{C} \int_0^{\tau_0^d} \int_{-\infty}^{\infty} I_f^0(\nu_r - \Delta\nu) \cdot \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu) \cdot \rho(\Delta\nu) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}} \times \\ \times \psi(\tau^d, b_d') d(\Delta\nu) d\tau^d \\ C = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\tau_0^d} \rho(\Delta\nu) \cdot \psi(\tau^d, b_d') d\tau^d d(\Delta\nu). \quad (4.35)$$

Зависимость  $\langle \tau^d \rangle$  от частоты возбуждения качественно повторяет форму спектра поглощения донора (максимальное время затухания флуоресценции при возбуждении в максимуме спектра поглощения). Зависимости  $\langle \tau^d \rangle$  от частоты регистрации, представленные на рис.

4.30, также обусловлены зависимостью времени затухания флуоресценции донора от интенсивности возбуждения. Действительно, при возбуждении на низкочастотном крае для центров с меньшими частотами 0-0-перехода (рис. 4.30, кривая 2) время затухания флуоресценции уменьшается с ростом частоты регистрации, т. к. величина  $b^d$  для низкочастотных центров больше, чем для высокочастотных. При увеличении частоты регистрации вклад в кинетику затухания дают более высокочастотные центры с меньшим временем жизни возбужденного  $S_1$ -состояния. Такая зависимость времени затухания флуоресценции донора от частоты регистрации приводит к смещению мгновенных спектров флуоресценции во времени (рис. 4.31). Причем в зависимости от частоты возбуждения сдвиг мгновенного спектра с течением времени может происходить как в высокочастотную сторону (кривая 1), так и в низкочастотную (кривая 3).

Для расчета степени поляризации флуоресценции донора, зависящей от частот возбуждения и регистрации, а также от интенсивности возбуждения воспользуемся следующей процедурой. Для интенсивности флуоресценции параллельной и перпендикулярной компоненты (в предположении, что предельная степень поляризации флуоресценции донора  $P_0 = 0.5$ ) можно записать:

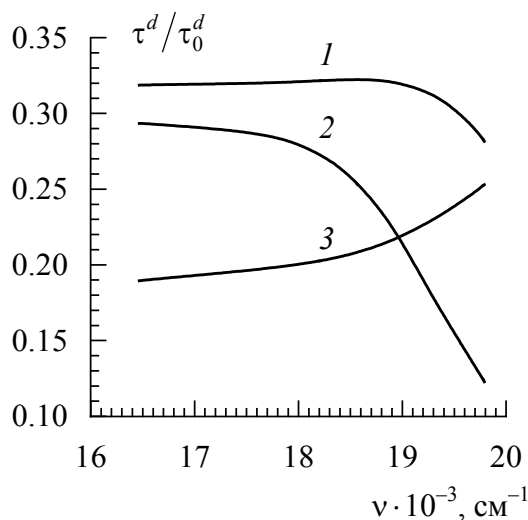


Рис. 4.30. Зависимости среднего времени затухания флуоресценции от частоты регистрации.  $\nu_{ex} = 20(1), 19(2), 22 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}(3), \sigma = 500 \text{cm}^{-1}$

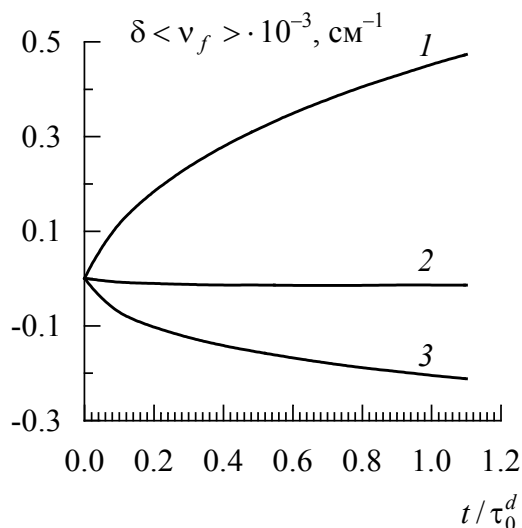


Рис. 4.31. Зависимость  $\delta < \nu_f >$  от времени  $\nu_{ex} = 22(1), 20(2), 19 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}(3), \sigma = 500 \text{cm}^{-1}$



$$\begin{aligned}
I_{\parallel}(v_{ex}, v_r, b^d) &= C_1 \cdot 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_f^0(v_r - \Delta v) \cdot X^d(\theta, \Delta v) \cdot \rho(\Delta v) \cdot \cos^2(\theta) \cdot \sin(\theta) \times \\
&\quad \times d(\Delta v) d\theta, \\
I_{\perp}(v_{ex}, v_r, b^d) &= C_1 \cdot \pi \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_f^0(v_r - \Delta v) \cdot X^d(\theta, \Delta v) \cdot \rho(\Delta v) \cdot \sin^3(\theta) d(\Delta v) d\theta, \\
X^d(\theta, \Delta v, b^d) &= \frac{\int_0^{\tau_0^d} \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v) \cdot \tau^d \psi(\tau^d, b_d'') d\tau^d}{\tau_0^d \int_0^{\tau_0^d} \psi(\tau^d, b_d'') d\tau^d}, \\
C_1 &= \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\Delta v) d(\Delta v)}, \quad b_d'' = b^d \cdot \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v) \cos^2(\theta). \quad (4.36)
\end{aligned}$$

Здесь  $\theta$  – угол между направлением поляризации возбуждающего излучения и направлением дипольного момента перехода молекулы донора,  $X^d(\theta, \Delta v)$  – заселенность молекул донора для соответствующих углов  $\theta$  и величин сдвига частоты 0-0-перехода.

Из выражений (4.36) следует, что значение степени поляризации флуоресценции донора будет определяться заселенностью  $S_1$ -состояния молекул доноров, зависящей от угла  $\theta$ . Из расчетов следует, что зависимости  $X^d(\theta, \Delta v)$  от угла  $\theta$  являются более резкими, чем  $\cos^2 \theta$ , и поэтому значение степени поляризации флуоресценции превышает величину 0.5. Действительно, вероятность безызлучательной потери энергии возбуждения молекулой донора (за счет переноса энергии) будет меньше для тех молекул донора, которые в своем окружении имеют меньше молекул акцептора в  $S_0$ -состоянии. Следовательно, количество квантов света, необходимое для перевода молекулы донора в  $S_1$ -состояние, зависит от числа и расположения молекул акцептора. При концентрации акцептора  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л на расстоянии меньше критического радиуса переноса от молекулы донора находится в среднем 18 молекул акцептора (при  $R_0 = 50 \text{ \AA}$ ), поэтому процесс пе-

ревода молекул донора в возбужденное состояние можно условно назвать  $n$ -фотонным. Вероятность излучательного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  будет больше для тех молекул донора, которые поглотят больше квантов света за время порядка времени жизни  $T_1$ -состояния молекул акцептора. В результате зависимость заселенности  $S_1$ -состояния молекул донора от угла  $\theta$  оказывается более резкой, чем  $\cos^2 \theta$ , а степень поляризации таких растворов будет превышать значение 0.5 и зависеть от интенсивности возбуждения.

Вследствие того, что для молекул донора с различными частотами 0-0-перехода (различные  $\Delta\nu$ ), при прочих равных условиях, значения величин  $b'_d = b^d \cdot \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu) \cos^2(\theta)$  оказываются разными. В результате степень поляризации флуоресценции донора будет зависеть от частот возбуждения и регистрации. На рис. 4.32 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции донора от частоты регистрации для разных значений интенсивности возбуждающего излучения, попадающего на высокочастотный край спектра поглощения. Из рис. 4.32 видно, что степень поляризации при увеличении частоты регистрации может как возрастать (при малых интенсивностях возбуждения, кривые 1–2), так и убывать (при больших интенсивностях возбуждения, кривая 3). Эти зависимости степени поляризации флуоресценции

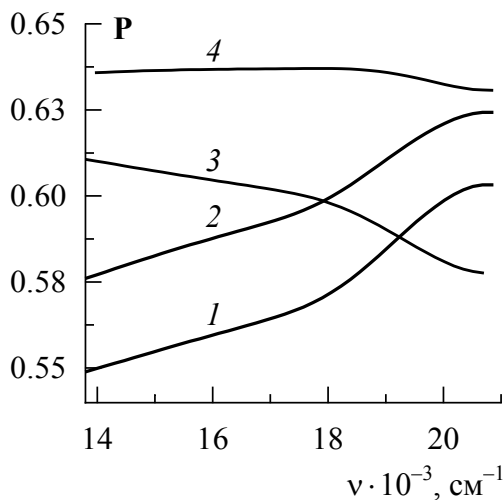


Рис. 4.32. Зависимости поляризации флуоресценции по спектру испускания.  $b^d/k_{ph}^a = 5(1), 10(2), 10^2(3), 10^3(4)$ ;  $\nu_{ex} = 22 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 700 \text{ см}^{-1}$

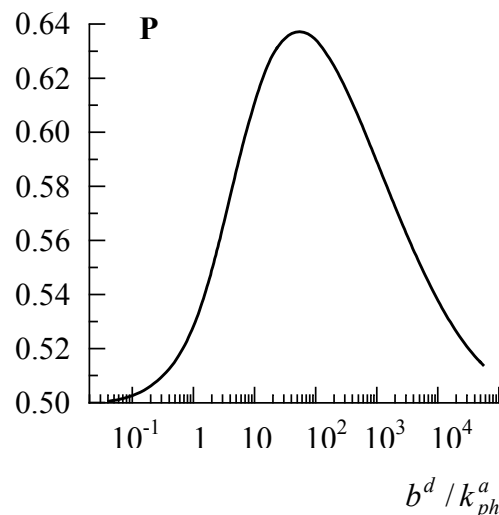


Рис. 4.33. Зависимость поляризации флуоресценции донора от  $b^d$ .  $C_a = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

от частоты регистрации можно объяснить исходя из следующих соображений. При малых и очень больших интенсивностях возбуждения квантовый выход флуоресценции практически не зависит от интенсивности возбуждающего света (см. рис. 4.17). Поэтому значение степени поляризации флуоресценции в этих двух крайних случаях окажется равным 0.5. То есть зависимости степени поляризации от интенсивности возбуждения будет иметь максимум при некоторой промежуточной интенсивности возбуждающего света (рис. 4.33). Таким образом, зависимости  $P$  от  $\nu_r$ , приведенные на рис. 4.32, обусловлены следующей причиной. При изменении частоты регистрации изменяется вклад в суммарное свечение молекул донора с разными частотами 0-0-перехода. То есть при увеличении частоты регистрации возрастает вклад в суммарное свечение молекул донора с большими частотами 0-0-перехода, для которых интенсивность возбуждения больше (возбуждение на высокочастотном крае спектра поглощения), а следовательно, и степень поляризации больше (меньше) при малых (больших) интенсивностях возбуждения.

Рассмотрим динамику изменения степени поляризации флуоресценции донора во времени. Как уже отмечалось, с увеличением интенсивности возбуждения, возрастает время жизни возбужденного состояния молекул донора. Следовательно, распределение заселенности молекул донора по углам  $\theta$ , зависящее от частоты и интенсивности возбуждения, будет изменяться по мере затухания флуоресценции:

$$X^d(\theta, \nu_{ex}, b^d, t) = \frac{\int_0^{\tau_0^d} \varepsilon^0(\nu_{ex} - \Delta\nu) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_d}} \cdot \psi(\tau^d, b_d'') d\tau^d}{\int_0^{\tau_0^d} \psi(\tau^d, b_d'') d\tau^d}. \quad (4.37)$$

Из рис. 4.34 видно, что с течением времени увеличивается доля молекул донора в  $S_1$ -состоянии с ориентациями дипольного момента перехода, составляющей малые углы с направлением электрического вектора возбуждающей световой волны, что приводит к росту степени поляризации флуоресценции во времени. Такое изменение функции  $X^d(\theta, \nu_{ex})$  обусловлено следующей причиной. Молекулы донора, ди-

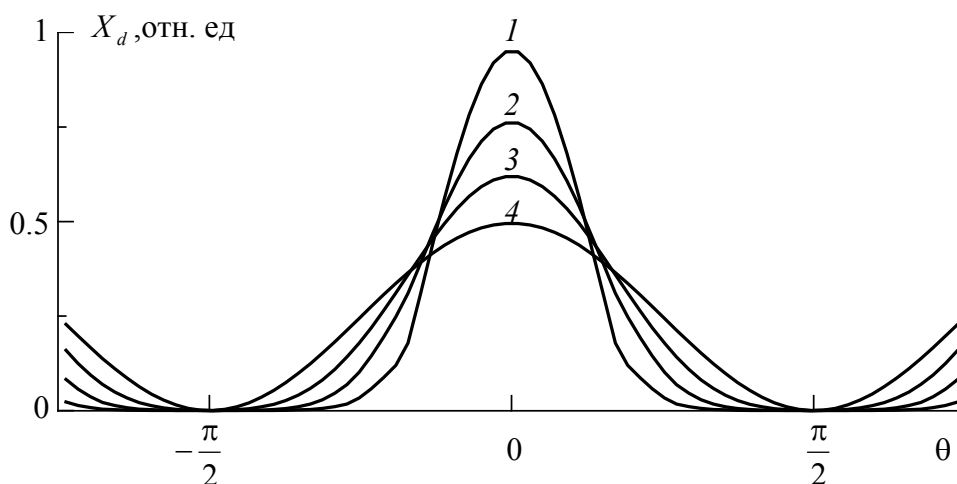


Рис. 4.34. Зависимости заселенности донора от угла между направлением поляризации возбуждающего излучения и его дипольного момента перехода.  $t/\tau_0^d = 0(2), 0.5(3), 1(4)$ .  $C_a = 3 \cdot 10^{-2} (2-4), 0$  моль/л (1)

польные моменты перехода которых ориентированы преимущественно вдоль направления электрического вектора световой волны, обладают большим временем жизни  $S_1$ -состояния, а следовательно, они дают большой вклад в интенсивность флуоресценции на поздних этапах затухания.

На основании (4.36) и (4.37) для параллельной и перпендикулярной компоненты кинетики затухания флуоресценции донора можно записать:

$$I_{\parallel}(v_{ex}, v_r, b^d, t) = 2\pi \cdot C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} b^d \cdot \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v) \cdot \rho(\Delta v) \cdot I_f^0(v_r - \Delta v) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}} \times \\ \times \psi(\tau^d, b_d'') \cos^4(\theta) \cdot \sin(\theta) d(\Delta v) d\tau^d d\theta, \\ I_{\perp}(v_{ex}, v_r, b^d, t) = \pi \cdot C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} b^d \cdot \varepsilon^0(v_{ex} - \Delta v) \cdot \rho(\Delta v) \cdot I_f^0(v_r - \Delta v) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}} \times \\ \times \psi(\tau^d, b_d'') \cdot \cos^2(\theta) \cdot \sin^3(\theta) d(\Delta v) d\tau^d d\theta, \quad (4.38)$$

где  $C_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho(\Delta v) \cdot \psi(\tau^d, b_d'') d(\Delta v) d\tau^d$ .

На рис. 4.35, 4.36 приведены зависимости степени поляризации

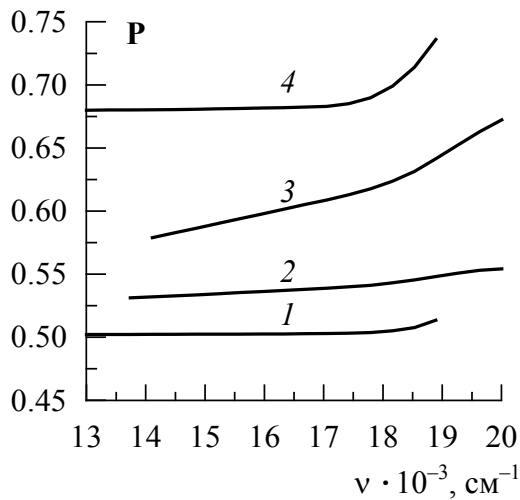


Рис. 4.35. Зависимости поляризации флуоресценции донора по спектру испускания в начальный момент времени (1, 2) и в момент времени, когда интенсивность люминесценции уменьшится в 100 раз (3, 4).

$\nu_{ex} = 19 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $b^d/k_{ph}^a = 10^3(1,4)$  и  
 $\nu_{ex} = 23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,  $b^d/k_{ph}^a = 10(2,3)$ ,  
 $\sigma = 700 \text{ см}^{-1}$

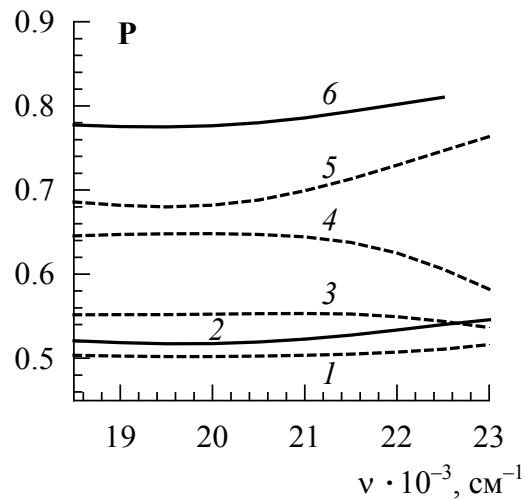


Рис. 4.36. Зависимости поляризации флуоресценции донора по спектру возбуждения в начальный момент времени (1–3) и в момент времени, когда интенсивность флуоресценции уменьшилась в 100 раз (4–6).  $\nu_{reg} = 16 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ,

$b^d/k_{ph}^a = 10(3, 4)$ ,  $10^2(2, 6)$  и  
 $10^3(1, 5)$ ,  $\sigma = 700 \text{ см}^{-1}$

флуоресценции донора по спектрам испускания и поглощения на разных стадиях затухания флуоресценции. Из рисунка видно, что степень поляризации флуоресценции возрастает с течением времени. Причем этот рост сопровождается незначительным изменением формы зависимости поляризации как по спектру флуоресценции, так и по спектру поглощения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.
2. Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. *Н.Г. Бахшиева* Л.: ЛГУ, 1989. 319 с.
3. *Непорент Б.С., Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1960. Т. 8, № 6. С. 777–786.
4. *Гильшфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Межмолекулярная теория газов и жидкостей. М.: Иностран. лит. 1961. 305 с.
5. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1961. Т. 10, № 6. С. 717–726.
6. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1964. Т. 16, № 5. С. 821–832.
7. *Lipsteу W.* // Z. Naturforsch., 1965. V. 20a, № 11. P. 1441–1471.
8. *Липтей В.* // Современная квантовая химия. М.: Мир, 1968. С. 179–206.
9. *Бахшиев Н.Г., Гирин О.П., Питерская И.В.* // Опт. и спектр. 1968. Т. 24, № 6. С. 901–909.
10. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Иностран. лит. 1960, 250 с.
11. *Михайлов Г.П., Буриштейн Л.Л.* // УФН, 1961. Т. 74, № 1. С. 3–30.
12. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 12, № 5. С. 557–564.
13. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1965. Т. 19, № 3, С. 345–353.
14. *Бахшиев Н.Г., Непорент Б.С.* // Опт. и спектр. 1964. Т. 16, № 2. С. 351–359.
15. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 12, № 3. С. 350–358.
16. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 12, № 4. С. 473–478.
17. *Бахшиев Н.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24, № 5. С. 587–590.
18. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 13, № 2. С. 192–199.
19. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 13, № 1. С. 43–51.
20. *Бахшиев Н.Г.* // Укр. физ. ж. 1962. Т. 7., № 8. С. 920–298.
21. *Abe T.* // Bull Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38, № 8. P. 1314–1318.
22. *Перов А.Н., Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1973. Т. 34, № 5. С. 902–906.
23. *Перов А.Н.* // Опт. и спектр. 1975. Т. 38, № 4. С. 803–805.
24. *Перов А.Н.* // Опт. и спектр. 1975. Т. 38, № 5. С. 1034–1035.
25. *Бахшиев Н.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37, № 2. С. 284–289.
26. *Рубинов А.Н., Томин В.И.* // Опт. и спектр. 1970. Т. 29, № 6. С. 1082–1086.
27. *Рудик К.И., Пикулик Л.Г.* // Опт. и спектр. 1971. Т. 30, № 2. С. 275–278.
28. *Томин В.И., Рубинов А.Н.* // Опт. и спектр. 1971. Т. 32, № 2. С. 424–427.
29. *Адамушко А.В., Гулис И.М., Рубинов А.Н., Степанов Б.И., Томин В.И.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 46, № 1. С. 64–69.
30. *Galley W.C., Purkey R.M.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1970. V. 67, № 3. P. 1116–1121.
31. *Павлович В.С., Пикулик Л.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 16, № 6. С. 1017–1022.
32. *Павлович В.С.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25, № 3. С. 480–487.
33. *Мазуренко Ю. Т.* // Опт. и спектр. 1972. Т. 33, № 1. С. 42–50.
34. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 240 с.
35. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Иностран. лит. 1967. 276 с.
36. *Мазуренко Ю. Т.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 40, № 5. С. 940–942.
37. *Мазуренко Ю.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37, № 3. С. 615–618.

38. *Мазуренко Ю.Т.* // Опт. и спектр. 1980. Т. 48, № 4. С. 704–711.
39. *Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43, № 4. P. 1261–1274.
40. *Каулакис Ю.П., Ионайтис Г.П., Казлаускаене А.Т.* // Лит. физ. сборник. 1972. Т. 12, № 6. С. 1025–1038.
41. *Бахшиев Н.Г., Питерская И.В., Алтайская А.В.* // Опт. и спектр. 1970. Т. 28, № 5. С. 897–904.
42. *Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1970. Т. 28, № 6. С. 905–913.
43. *Бахшиев Н.Г., Мазуренко Ю.Т., Питерская И.В.* // Опт. и спектр. 1966. Т. 21, № 5. С. 550–554.
44. *Бахшиев Н.Г., Мазуренко Ю.Т., Питерская И.В.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т. 32, № 8. С. 1360–1365.
45. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1972. Т. 32, № 6. С. 1151–1158.
46. *Бушук Б.А., Рубинов А.Н., Ступак А.П.* // Acta Phys. et Chem. Szeged 1980. V. 24, № 3. P. 387–390.
47. *Пикулик Л.Г., Соломахо М.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22, № 11. С. 1391–1394.
48. *Пикулик Л.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24, № 5. С. 572–576.
49. *Пикулик Л.Г., Соломахо М.А.* // Опт. и спектр. 1960. Т. 8, № 3. С. 338–341.
50. *Черкасов А.С., Драгнев Г.И.* // Опт. и спектр. 1961. Т. 10, № 4. С. 848–851.
51. *Дрейцер Ф.Ф., Пикулик Л.Г.* // Докл. АН БССР. 1962. Т. 6, № 9. С. 560–562.
52. *Бахшиев Н.Г., Питерская И.В.* // Опт. и спектр. 1966. Т. 20, № 5. С. 783–792.
53. *Веселова Т.В., Лимарев Л.А., Черкасов А.С., Широков В.И.* // Опт. и спектр. 1965. Т. 19, № 1. С. 78–85.
54. *Черкасов А.С.* // Опт. и спектр. 1962. Т. 12, № 1. С. 73–80.
55. *Пикулик Л.Г., Павлович В.С.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 18, № 4. С. 660–670.
56. *Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г., Питерская И.В.* // Опт. и спектр. 1968. Т. 25, № 1. С. 92–97.
57. *Бахшиев Н.Г., Питерская И.В.* // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12, № 1. С. 155–159.
58. *Браун В.* Диэлектрики. М.: Иностран. лит. 1961. 326 с.
59. *Дебай П.* Полярные молекулы. М.; Л.: ГНТИ, 1931. 326 с.
60. *Ware W.R., Cow P., Lee S.K.* // Chem. Phys. Letters. 1968. V.2, № 6. P. 356–358.
61. *Egawa K., Nakashima N., Mataga N., Yamanaka Ch.* // Chem. Phys. Letters. 1971. V. 8, № 1. P. 108–110.
62. *Charkabarti S.K., Ware W.R.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55, № 12. P. 5494–5498.
63. *Мазуренко Ю.Т.* // Опт. и спектр. 1973. Т. 34, № 5. С. 917–920.
64. *Мазуренко Ю.Т.* // Опт. и спектр. 1974. Т. 36, № 3. С. 491–496.
65. *Мазуренко Ю.Т., Удальцов В.С.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 44, № 4. С. 714–719.
66. *Коул Роберт Х.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24, № 1. С. 4–9.
67. *Мага М., Бро К.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24, № 1. С. 10–18.

68. *Смайз Чарлз Ф.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24, № 1. С. 25–31.
69. *Garg S.K., Smyth C.P.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, № 4. P. 1294–1301.
70. *Davidson D.M.* // Canad. J. Chem. 1961. V. 39, № 3. P. 571–594.
71. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей / Справочник. М: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
72. *Мазуренко Ю.Т., Удальцов В.С.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 45, № 5. С. 903–913.
73. *Мазуренко Ю.Т., Удальцов В.С.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44, № 4. С. 716–721.
74. *Перов А.Н.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 40, № 1. С. 31–37.
75. *Коява В.Т., Павлович В.С., Попечиц В.И., Саржевский А.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34, № 6. С. 1017–1022.
76. *Коява В.Т., Павлович В.С., Пикулик Л.Г., Попечиц В.И., Саржевский А.М.* // Опт. и спектр. 1980. Т. 49, № 2. С. 298–302.
77. *Горбацевич С.К., Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36, № 3. С. 460–466.
78. *Ермаков С.М.* Метод Монте-Карло и смежные вопросы. М.: Наука, 1975. 471 с.
79. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 402 с.
80. *Горбацевич С.К., Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40, № 4. С. 583–588.
81. *Кикас Я.* // Изв. АН ЭССР. Сер. физ. 1976. Т. 25, № 4. С. 374–379.
82. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука. 1979. 285 с.
83. *Каулакис Ю.П., Ионайтис Г.П., Казлаускаене А.Т.* // Опт. и спектр. 1972. Т. 33, № 2. С. 254–257.
84. *Каулакис Ю.П., Жеконите С.К., Ионайтис Г.П.* // Лит. физ. сборник. 1974. Т. 24, № 1. С. 145–151.
85. *Алберг Дж., Нильсон Э., Уоли Дж.* Теория сплайнов и ее приложения. М.: Мир, 1972. 316 с.
86. *Морозов В.А.* // В сб.: Выч. методы и программирование. М.: МГУ, 1970. Вып. 14. С. 46–62.
87. *Рогов Ю.Е., Перетько В.Н.* // Завод. лаб. 1982. Т. 48, № 5. С. 57–60.
88. *Гайсенек В.А., Коява В.Т., Попечиц В.И., Саржевский А.М.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.1. 1982, № 1. С. 5–8.
89. *Мельников Г.В., Горячева И.Ю., Штыков С.Н.* // Докл. АН РАН. 1998. Т. 361, № 1. С. 72–73.
90. *Бахшиев Н.Г., Питерская И.В., Студенов В.И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207, № 6. С. 1308–1310.
91. *Бакушкин А.Б.* // В сб.: Выч. методы и программирование. М.: МГУ, 1966. № 5. С. 99–106.
92. *Арсенин В.А., Иванов В.В.* // Журн. выч. мат. и мат. физ. 1968, № 2. С. 310–321.
93. *Гласко В.Б., Заикин П.Н.* // В сб.: Выч. методы и программирование. М.: МГУ, 1966, № 5. С. 61–73.



94. *Молоденкова И.В., Ковалева И.Ф.* // Опт. и спектр. 1974. Т. 36, № 2. С. 288–291.
95. *Горбацевич С.К., Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40, № 5. С. 773–780.
96. *Быстряк С.М., Лихтенштейн Г.И., Котельников А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52, № 3. С. 394–400
97. *Павлович В.С., Пикулик Л.Г., Перишкевич П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39, № 11. С. 2373–2377.
98. *Немкович М.А., Мацейко В.И., Томин В.И.* // Опт. и спектр. 1980. Т. 49, № 2. С. 274–282.
99. *Павлович В.С.* // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25, № 2. С. 120–123.
100. *В.Т.Коява, В.И.Попечец, А.М.Саржевский.* // Опт. и спектр. 1980. Т. 48, № 5. С. 896–902.
101. *Бахшиев Н.Г.* // Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Тр. Гос. оптич. института. 1979. Т. 45, № 179. С. 3–46.
102. *Гири́н О.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42, № 3. С. 550–553.
103. *Гири́н О.П., Бахшиев Н.Г.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим. 1978, №16. С. 141–142.
104. *Аристов А.В., Бахшиев Н.Г., Кузин В.А., Питерская И.В.* // Опт. и спектр. 1971. Т. 30, № 1. С. 143–147.
105. *Аристов А.В., Маслюков Ю.С.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 45, № 6. С. 1102–1105.
106. *Бутько А.И., Воропай Е.С., Жолнеревич И.И., Саечников В.А., Саржевский А.М.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42, № 3. С. 626–630.
107. *Богданов В.Л., Клочков В.П.* // Опт. и спектр. 1979. Т. 46, № 1. С. 188–190.
108. *Гири́н О.П., Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 1986. Т. 60, № 2. С. 418–420.
109. *Бахшиев Н.Г., Воропай Е.С., Гайсенюк В.А., Гири́н О.П., Саржевский А.М.* // Опт. и спектр. 1981. Т. 50, № 6. С. 1117–1123.
110. *Бахшиев Н.Г., Гири́н О.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46, № 2. С. 318–322.
111. *Дасько А.Д., Пикулик Л.Г., Гладченко Л.Ф., Слапенин В.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20, № 5. С. 649–654.
112. *Алексеев М.Н., Гореленко А.Я., Зенкевич Э.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49, № 3. С. 480–485.
113. *Сахарук С.А., Горбацевич С.К.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1994. № 3. С. 7–10.
114. *Бахшиев Н.Г., Гири́н О.П.* // Опт. и спектр. 1982. Т. 52, № 1. С. 12–14.
115. *Горбацевич С.К., Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37, № 2. С. 306–316.
116. *Альшиц Е.И., Персонов Р.И., Харламов Б.М.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 41, № 5. С. 803–811.
117. *Лоуэр С., Эль-Сайед М.* // УФН. 1968. Т. 94, № 2. С. 289–351.
118. *Генри Б., Кауа М.* // УФН. 1972. Т. 108, № 1. С. 113–141.
119. *Englman R., Jortner J.* // Mol. Phys. 1970. V. 18, № 2. P. 145–164.
120. *Fukumura Hiroshi* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92, № 1. P. 29–32.
121. *Eisinger J., Navon G.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50, № 5. P. 2069–2077.

122. *Викторова Е.Н., Зелинский В.В., Козловский Д.А.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 23, № 5. С. 820–830.
123. *Гладченко Л.Ф., Костко М.Я., Пикулик Л.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 8, № 1, С. 87–90.
124. *Аристов А.В., Викторова Е.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36, № 5, С. 1074–1077.
125. *Kearvell Alan, Wilkinson Francis.* // J. Chem. Phys. Chem. Biol. 1970. V. 67, № 3. P. 125–131.
126. *Krau Hans-Joachim, Niken Bernard.* // Chem. Phys. 1980. V. 85, № 1–2. P. 235–241.
127. *Горбацевич С.К., Гулис И.М., Комяк А.И., Миксюк Ю.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37, № 1. С. 92–97.
128. *Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 27, № 5. С. 841–845.
129. *Гулис И. М., Комяк А. И., Томин В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1978. Т. 42, № 2. С. 307–312.
130. *Бодунов Е.Н., Малышев В.А.* // Оптика и спектр. 1979. Т. 46, № 3. С. 487–494.
131. *Бодунов Е.Н., Малышев В.А., Яковлев С.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32, № 5. С. 839–845.
132. *Немкович Н.А., Гулис И.М., Томин В.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33, № 6. С. 1080–1084.
133. *Гулис И.М., Комяк А.И., Демчук М.И., Дмитриев С.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 29, № 5. С. 817–819.
134. *Гулис И.М., Комяк А.И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1980. № 2. С. 3–6.
135. *Немкович Н.А., Гулис И.М., Томин В.И.* // Опт. и спектр. 1982. Т. 53, № 2. С. 239–244.
136. *Гулис И.М., Комяк А.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32, № 5. С. 897–902.
137. *Горбацевич С.К., Комяк А.И.* // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. 1989. № 6. С. 84–89.
138. *Горбацевич С.К., Гулис И.М. Рамма Яшвантрао.* // Вест. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1992. № 2. С. 28–33.
139. *Немкович Н.А., Рубинов А.Н., Томин В.И.* // Письма в ЖТФ 1980. Т. 6, № 5. С. 270–273.
140. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 312 с.
141. *Бодунов Е.Н., Колобкова Е.В., Ермолаев В.Л.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 44, № 2. С. 252–255.
142. *Коява В.Т., Попечиц В.И., Саржевский А.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32, № 6, С. 1023–1028.
143. *Гайсенек В.А., Грузинский В.В., Сицко Г.Н., Афанасиади Л.Ш.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1989. № 1. С. 18–20.
144. *Wagner P.J., Klan P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121, № 41. P. 9626–9635.

145. *Грачев А.В., Лозинская Е.И., Симин С.А., Южаков В.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62, № 3. С. 87–91.
146. *Valeur Bernard* // J.Luminescence 1992. V. 52, № 5-6. P. 345–347.
147. *Schafer F.P., Bor Zc., Luttke W., Liphardt B.* // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56, № 3. P. 455–457.
148. *Liphardt Bodo, Liphardt Bernd, Luttke W.* // Opt.Comm. 1981. Vol. 38, № 3. P. 207–210.
149. *Бахшиев Н.Г.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 88, № 2. С. 224–229.
150. *Korainsky B., Kaiser W., Schefer F. P.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 56, № 3. P. 458–462.
151. *Морина В.Ф., Щербак Л.Д., Григорьева В.И., Красовицкий Б.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21, № 4. С. 653–657.
152. *Богданов В.Л., Верховский Е.Б., Викторова Е.Н., Клочков В.П.* // Опт. и спектр, 1996. Т. 80, № 2. С. 203–207.
153. *Свинаярев Н.В., Копылова Т.Н., Галева А.И. и др.* // Опт. и спектр. 1990. Т. 68, № 2. С. 349–353.
154. *Грузинский В.В., Копылова Т.Н., Свинаярев Н.В., Соколова И.В. Лобода Л.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55, № 5. С. 745–751.
155. *Богданов В.Л., Клочков В.П., Корсакова Е.Г.* // Опт. и спектр. 1991. Т. 70, № 1. С. 31–36.
156. *Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др.* // Опт. и спектр. 1994. Т. 77, № 3. С. 402–404.
157. *Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Гуринович Г.П.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45, № 6. С. 984–991.
158. *Грачев А.В., Силинг С.А., Цыганова О.Ю., Южаков В.И.* // Опт. и спектр. 1999. Т. 87, № 6. С. 956–962.
159. *Соколова И.В., Васильева Н.Ю., Вылегжанина Я.О., Майер Г.В.* // Опт. и спектр. 1995. Т. 79, № 3. С. 460–464.
160. *Майер Г.В., Копылова Т.Н., Артюхов В.Я. и др.* // Опт. и спектр. 1993. Т.75, № 2, С. 337–343.
161. *Артюхов В.Я., Майер Г.В., Риб Н.Р.* // Опт. и спектр. 1977. Т. 83, № 5. С. 743–748.
162. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Риб Н.Р.* // Изв. Вузов по физике. 1993. Т. 36, № 10. С. 69–75.
163. *Морозов В.А.* // Опт. и спектр. 1997. Т. 83, № 2. С. 227–231.
164. *Грузинский В.В., Давыдов С.В., Копылова Т.Н. и др.* // Квантовая электроника. 1988. Т. 15, № 7. С. 1390–1394.
165. *Грузинский В.В., Копылова Т.Н., Левин М.Б., Свинаярев Н.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 51, № 4. С. 579–584.
166. *Грузинский В.В., Данилова В.И., Копылова Т.Н. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49, № 6. С. 915–920.
167. *Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н. Дегтяренко К.М. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42, № 6. С. 910–915.
168. *Богданов В.Л., Клочков В.П., Корсакова Е.Г.* // Опт. и спектр. 1991. Т.71, № 5. С. 798–803.

169. *Богданов В.Л., Клочков В.П., Корсакова Е.Г.* // Опт. и спектр. 1992. Т. 72, № 1. С. 115–120.
170. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* В кн. Нелинейная оптика. Новосибирск. 1968. С. 293.
171. *Овсянкин В.В.* // Опт. и спектр. 1970. Т. 28, № 1. С. 20–208.
172. *Маркель В.А., Штокман М.И.* Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах: двухфотонное и кооперативное возбуждение, нелинейное тушение и коррелированные флуктуации / Ин-т автом. и электроники СО АН СССР / Пре-принт 1987. № 353. С. 4–29.
173. *Маркель В.А., Штокман М.И.* // Оптика и спектр. 1988. Т. 65, № 6. С. 1231–1237.
174. *Bieltner A.V.* // J. of Phys. Chem. 1964. V. 68, № 11. P. 3256–3258.
175. *Феофилов П. П.* // Оптика и спектр. 1969. Т. 26, № 4. С. 554–563.
176. *Мазуренко Ю. Т.* // Оптика и спектр. 1971. Т. 31, № 5. С. 769–771.
177. *Воропай Е. С., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М.* // Журн. прикл. спек-троскопии. 1973. Т. 19, № 4. С. 730–732.
178. *Буров Л.И., Воропай Е.С., Клищенко А.П., Саржевский А.М.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36, № 5. С. 951–955.
179. *Peticolas W.L., Rieckhoff K.E.* // Phys. Lett. 1965. V. 15, № 3. P. 230–231.
180. *Воропай Е.С., Жолнеревич И.И., Саржевский А.М.* // Журн. прикл. спектро-скопии. 1972. Т. 17, № 3. С. 421–423.
181. *Воропай Е.С., Клищенко А.П., Саржевский А.М.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1974. № 1. С. 32–35.
182. *Воропай Е.С., Дударев И.А., Клищенко А.П., Саржевский А.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 23, № 2. С. 273–277.
183. *Гайсенюк В.А., Дударев И.А., Кадум М. и др.* // Докл. АН БССР. 1979. Т. 23, № 1. С. 35–38.
184. *Сахарук С.А., Горбацевич С.К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 60, № 5–6. С. 416–420.
185. *Сахарук С.А., Горбацевич С.К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61, № 5–6. С. 409–414.
186. *Горбацевич С.К., Гулис И.М.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1991. № 3. С. 26–30.
187. *Sokharuk S.A., Gorbatsевич S.K.* // Optical Memory: Proc SPIE. 1994. V. 2429, P. 41-49.
188. *Буров Л.И., Горбацевич С.К., Томин В.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1997. Т. 64, № 3. С. 353–356.
189. *Горбацевич С.К., Рубанов А.С., Толстик А.Л.* // Опт. и спектр. 1999. Т. 87, № 5. С. 813–817.
190. *Горбацевич С.К., Михневич С.Ю., Смирнова О.Ю.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2001. № 1. С. 19–23.
191. *Кабанов В.В., Рубанов А.С.* // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 1. С. 34–37.
192. *Кабанов В.В., Рубанов А.С., Толстик А.Л.* // Квант. электрон. 1988. Т. 15, № 8. С. 1681–1686.
193. *Сергеев С.В.* // Опт. и спектр. 1990. Т. 68, № 6. С. 1316–1219.

194. *Гайсенок В.А., Сергеев С.В., Слободянюк А.И.* // Опт. и спектр. 1988. Т. 65, № 5. С. 1252–1257.
195. *Аванесов А.Г., Писаренко В.Ф., Туманов Е.Н.* // Опт. и спектр. 1987. Т. 62, № 3. С. 565–570
196. *Штокман М.И.* // Ж. эксп. и теор. физ. 1984. Т. 87, № 1. С. 84–99.
197. *Маркель В.А., Штокман М.И.* // Оптика и спектр. 1988. Т. 65, № 6. С. 1258–1262.
198. *Малашкевич Г.Е., Пятосин В.Е., Цвирко М.П.* // Оптика и спектр. 1984. Т. 57, № 1. С. 50–54.
199. *Горбацевич С.К., Сахарук С.А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1995. № 2. С. 13–16.
200. *Горбацевич С.К., Сахарук С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1996. Т. 63, № 1. С. 113–119.
201. *Горбацевич С.К., Сахарук С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1997. Т. 64, № 2. С. 164–168.
202. *Горбацевич С.К., Михневич С.Ю.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1998. Т. 65, № 4. С. 546–550.
203. *Горбацевич С.К., Михневич С.Ю.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66, № 5. С. 648–652.
204. *С.К.Горбацевич, С.Ю.Михневич* "Нелинейная флуоресценция растворов сложных молекул с переносом энергии электронного возбуждения на насыщающийся акцептор" // Оптика и спектроскопия молекулярных и надмолекулярных функциональных систем: Сб. науч. тр. по респ. программе фундаментальных исслед. "Фотон-БГУ". Мн., 2000. С. 173–186.
205. *Воропай Е.С., Клиценко А.П., Саржевский А.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17, № 4. С. 646–650.
206. *Speiser S., Chisena F.L.* // Appl. Phys. B. 1988. V. 45, № 3. P. 137–144.
207. *Speiser S., Chisena F.L.* // J. Chem Phys. 1988. V. 89, № 12. P. 7259–7267.
208. *Orenstein M., Katriel J., Speiser S.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 35, № 5. P. 2175–2183.
209. *Speiser S., Houlding V. H., Yardley J. T.* // Appl. Phys. B. 1988. V. 45, № 4. P. 237–243.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. Основные закономерности влияния универсальных межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры сложных полярных молекул в полярных растворителях (линейное приближение) .....</b>	<b>5</b>
1.1. Сдвиги электронных спектров .....	5
1.2. Флуктуации энергии межмолекулярных взаимодействий .....	10
1.3. Влияние релаксационных процессов на характеристики люминесценции растворов сложных молекул .....	11
<b>Глава 2. Проявление диэлектрического насыщения во влиянии универсальных межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры сложных полярных молекул в полярных растворителях ...</b>	<b>14</b>
2.1. Расчет функции распределения молекул по частотам 0-0-перехода ..	14
2.2. Насыщение реактивного поля и особенности уширения электронных спектров .....	20
2.3. Экспериментальное исследование уширения электронных спектров растворов сложных молекул .....	26
2.4. Кинетика релаксации спектров люминесценции полярных растворов сложных молекул .....	33
2.5. Кинетика релаксации спектров люминесценции растворов сложных молекул при интенсивном возбуждении .....	46
<b>Глава 3. Влияние ММВ на спектрально-кинетические характеристики фосфоресценции и замедленной флуоресценции .....</b>	<b>51</b>
3.1. Связь между энергиями ориентационных подуровней различных электронных состояний .....	51
3.2. Характеристики замедленной флуоресценции и фосфоресценции сложных молекул в условиях неоднородного уширения уровней энергии .....	55
3.3. Влияние безызлучательного синглет-синглетного индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения на спектрально-кинетические характеристики замедленной флуоресценции и фосфоресценции твердых растворов сложных молекул .....	71
3.4. Замедленная флуоресценция профлавина в матрице поливинилового спирта при интенсивном возбуждении .....	85

<b>Глава 4. Нелинейная флуоресценция растворов красителей и бихромофоров при безызлучательном индуктивно-резонансном переносе энергии электронного возбуждения . . . . .</b>	<b>96</b>
4.1. Нелинейная флуоресценция растворов бихромофоров при безызлучательном индуктивно-резонансном переносе энергии электронного возбуждения . . . . .	96
4.1.1. Модель и процедура расчета . . . . .	98
4.1.2. Кинетические и поляризационные характеристики флуоресценции твердых растворов бихромофоров. . . . .	103
4.1.3. Динамика изменения поляризации флуоресценции твердых растворов бихромофоров при интенсивном импульсном возбуждении . . . . .	106
4.2. Нелинейный светоиндуцированный отклик растворов бихромофоров с переносом энергии электронного возбуждения . . . . .	109
4.3. Нелинейная флуоресценция растворов красителей при безызлучательном индуктивно-резонансном переносе энергии электронного возбуждения . . . . .	119
4.3.1. Модель и процедура расчета . . . . .	120
4.3.2. Расчет квантовых выходов флуоресценции донора. . . . .	123
4.3.3. Кинетические параметры флуоресценции донора . . . . .	126
4.3.4. Спектрально-кинетические и поляризационные характеристики флуоресценции твердых растворов сложных молекул в условиях неоднородного уширения электронных уровней энергии . . . . .	132
<b>Литература . . . . .</b>	<b>141</b>

Научное издание

**Горбацевич** Сергей Константинович

**СПЕКТРОСКОПИЯ  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.**

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

В авторской редакции

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Корректор *О. А. Тарадейко*

Ответственный за выпуск *С. К. Горбацевич*

Подписано в печать 16.08.2002. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,84. Уч-изд. л. 7,42. Тираж 100 экз. Зак. 1062.

Белорусский государственный университет.

Лицензия ЛВ № 315 от 14.07.98.

220050, Минск, проспект Франциска Скорины, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

Лицензия ЛП № 461 от 14.08.2001.

220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.