

07

Кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных центров люминесценции в нанопорах с ЖК-наполнителем

© М.Г. Кучеренко, А.А. Палем

Оренбургский государственный университет
E-mail: rphys@mail.osu.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2007 г.

Исследована кинетика изменения анизотропии сенсibilизированной люминесценции молекулярных центров, внедренных в сферические нанопоры, заполненные нематическим жидким кристаллом с гомеотропной текстурой, при селективной импульсной активации донорной подсистемы линейно поляризованным светом. Рассматривался случай, когда дистанционная безызлучательная передача энергии электронного возбуждения к акцепторным молекулам осуществлялась в радиально выстроенной двухкомпонентной системе люминофоров. Предложена теоретическая модель, учитывающая миграцию возбуждений по донорным центрам. Получены зависимости кинетики анизотропии акцепторной люминесценции от радиуса нанопор, скорости ферстеровского переноса и других параметров. Зарегистрировано изменение знака поляризации в сигнале сенсibilизированного свечения.

PACS: 42.70.Df

При введении в нанопористые материалы окрашенных жидкокристаллических (ЖК) наполнителей образуется дисперсная фаза ЖК, которая может иметь гомеотропную текстуру [1,2]. Характеристики сигналов люминесцентных зондов-красителей связаны с особенностями структурной организации молекул ЖК в нанопорах, поэтому некоторые представления о важных деталях межмолекулярного взаимодействия как в самой ЖК-фазе, так и на межфазной границе со средой, образующей каркас пористой структуры, могут дать измерения поляризационных параметров свечения бинарных (двухцентровых) зондов [3].

Молекулы ЖК, ориентируясь вдоль вектора нормали к поверхности [1,4], будут выстраивать и молекулы люминофоров. Будем полагать поле поверхности сферической нанопоры центральным. В результате векторы дипольных моментов перехода молекул зонда окажутся преимущественно направленными по радиусу сферы. Распределение центров по поверхности поры предполагаем однородным. Собственное время жизни возбужденных состояний молекул донора τ_D , а дезактивация возбужденного акцептора принимается происходящей практически мгновенно в масштабе рассматриваемых времен задачи.

Для проведения люминесцентных измерений система подвергается дельта-импульсному возбуждению линейно поляризованным светом, который производит селективную (по ориентации) активацию молекул донора. После этого в нанопорах осуществляется дистанционный перенос энергии электронного возбуждения от донора к акцептору по индуктивно-резонансному механизму [5,6]. Вначале рассмотрим более простой для анализа случай, исключая миграцию энергии по односортым молекулам донора. Затем учтем возможность переноса по донорным центрам, при условии, что такой процесс на некоторой фазе своего развития складывается в обычную диффузию с коэффициентом D_M [7,8]. Миграция возбуждений по акцепторам считается невозможной в силу принятого допущения о быстром распаде активированного состояния этих молекул.

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

Скорость $U(\rho, \chi)$ переноса энергии электронного возбуждения является дистанционно (ρ) и ориентационно (χ) зависящей функцией. В соответствии с теорией Фёрстера–Галанина [5]: $U(\rho, \chi) = (3/2)\chi^2\tau_D^{-1}(R_F/\rho)^6$, где R_F — радиус Фёрстера; χ — ориентационный фактор, определяющий взаимную ориентацию векторов дипольных моментов молекул донора и акцептора $\chi = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2$. В силу высокой ориентационной упорядоченности рассматриваемой молекулярной системы и ориентационный фактор $\chi(\vartheta) = (3 \cos \vartheta - 1)/2$, и радиус

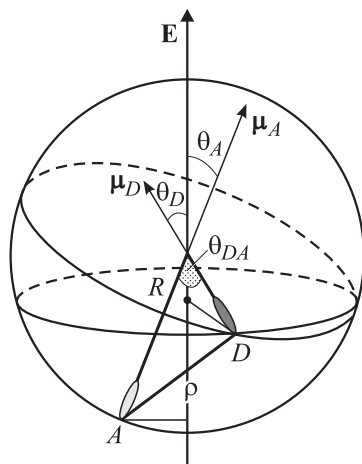


Рис. 1. К расчету ориентационного распределения возбужденных молекул донора в сферической нанопоре: \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля световой волны возбуждения; R — радиус поры; D — молекула донора энергии; A — молекула акцептора энергии; ρ — расстояние между молекулами донора и акцептора; $\boldsymbol{\mu}_D, \boldsymbol{\mu}_A$ — векторы дипольных моментов перехода молекул донора и акцептора; углы между векторами: $\theta_D = \angle(\mathbf{E}, \boldsymbol{\mu}_D)$; $\theta = \theta_A = \angle(\mathbf{E}, \boldsymbol{\mu}_A)$; $\vartheta = \theta_{DA} = \angle(\boldsymbol{\mu}_D, \boldsymbol{\mu}_A)$.

$\rho = \rho(\vartheta) = 2R \sin(\vartheta/2)$ зависят от единственного угла $\theta_{DA} = \vartheta$. В результате для скорости переноса получаем

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

В отсутствие миграции возбуждений угловое распределение $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ выражается через среднюю по углам поверхностную плотность $\tilde{n}_D(t) = \langle \tilde{n}_D(\theta_D, t) \rangle$ возбужденных доноров: $\tilde{n}_D(\theta_D, t) = 3\tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D$. Таким образом, в процессе статического тушения возбуждений степень поляризации люминесценции доноров не изменяется и подчиняется закону Малюса. Условия тушения произвольного донорного центра всеми акцепторами наноячейки идентичны, поэтому плотность $\tilde{n}_D(t)$

удовлетворяет следующему кинетическому уравнению

$$\frac{d}{dt} \tilde{n}_D(t) = -\frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(t) - k(t) \tilde{n}_D(t), \quad (2)$$

$$k(t) = \tilde{n}_A^0 R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^\pi U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (3)$$

где $k(t)$ — квазимономолекулярная скорость тушения доноров в ЖК-капле.

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

$$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^\pi U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D \sin \vartheta d\vartheta. \quad (4)$$

Тогда кинетическое уравнение для плотности $\tilde{n}_A(\theta, t)$ возбужденных акцепторов может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_A(\theta, t) = -\frac{1}{\tau_A} \tilde{n}_A(\theta, t) + K(\theta, t) \tilde{n}_A^0, \quad (5)$$

причем форма (5) универсальна, в том плане, что остается неизменной и в случае миграции энергии по донорам. Время жизни τ_A возбужденных акцепторов в (5) принимается конечным. Последнее слагаемое в (5) дает скорость заселения возбужденных состояний акцептора, а с принятыми допущениями о малости τ_A — и кинетику его высвечивания.

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

$$I_{\parallel(\perp)} = \tilde{n}_A^0 R^2 \phi \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_A}{2\pi} \int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \left\{ \begin{array}{c} \cos^2 \theta \\ \sin^2 \theta \sin^2 \varphi_A \end{array} \right\} \sin \theta d\theta. \quad (6)$$

Для выполнения интегрирования по ϑ в (4) необходимо выразить угол θ_D через углы θ , ϑ и φ_D посредством соотношения $\cos \theta_D = \sin \vartheta \sin \theta \cos \varphi_D + \cos \vartheta \cos \theta$.

Анизотропия сенсбилизированной люминесценции акцептора имеет вид

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} = \frac{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \sin \theta d\theta}, \quad (7)$$

где $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра второго порядка. Выполняя интегрирование в (7), приходим к следующему результату:

$$r(t) = \frac{2}{5} \frac{\int_{\delta}^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{\delta}^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta}, \quad (8)$$

где $\delta = R_0/R$, а R_0 — наименьший размер донор-акцепторной пары.

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

С увеличением фёрстеровского радиуса R_F от 4 до 6 нм наблюдается увеличение скорости изменения анизотропии $r(t)$ с изменением знака величины $r(t)$ и достижением экстремального отрицательного значения -0.16 при больших временах. На рис. 2, *b* показано поведение анизотропии $r(t)$ на начальном этапе и в асимптотике для типичного диапазона изменения R_F от 4 до 6 нм. Обращают на себя внимание резкие различия в кинетике на второй фазе процесса — при выходе кривых на предельную величину -0.16 . Этот факт имеет простое объяснение: вклад в сигнал свечения с отрицательной анизотропией дают возбужденные акцепторы, размещенные на „экваторе“ сферы. При малых константах скорости переноса заселение их активированных состояний осуществляется на более позднем этапе.

Если в системе получает развитие диффузионная миграция возбуждений по донорным центрам, их парная функция распределения $F(\theta_D, \vartheta, t)$ удовлетворяет следующему интегродифференциальному

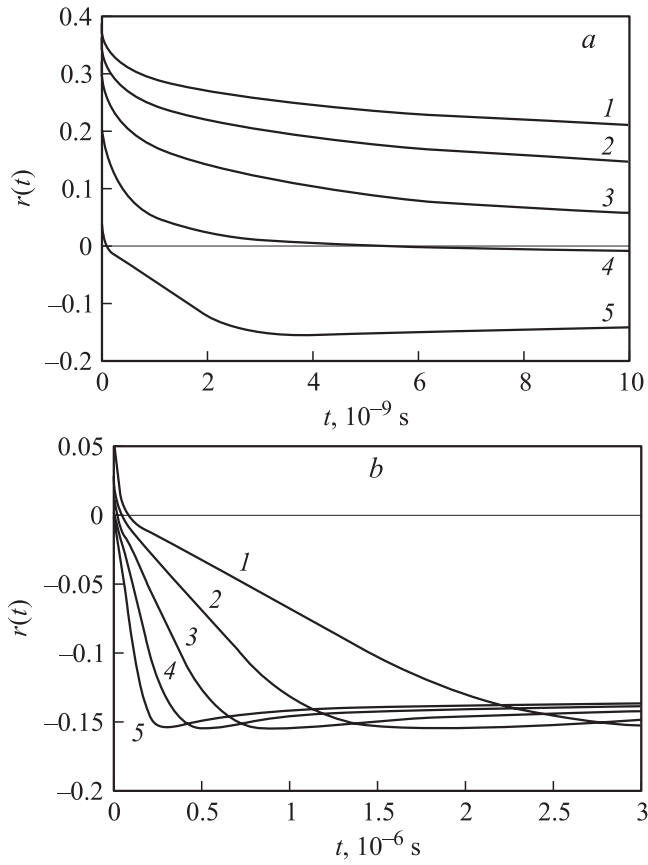


Рис. 2. Графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения: *a* — акцепторов в сферической нанопоре при различных значениях радиуса нанопоры R : 1 — 10, 2 — 8, 3 — 6, 4 — 4, 5 — 2 nm, $\tau_D = 10^{-8} \text{ s}$, $R_F = 5 \text{ nm}$, $R_0 = 0.2 \text{ nm}$. *b* — при различных значениях радиуса Фёрстера R_F : 1 — 4, 2 — 4.5, 3 — 5, 4 — 5.5, 5 — 6 nm, $\tau_D = 10^{-8} \text{ s}$, $R_0 = 0.2$, $R = 20 \text{ nm}$.

уравнению [9]

$$\frac{\partial}{\partial t} F_2(\theta_D, \vartheta, t) = (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - R^2 \iint U(\vartheta') F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) \sin \theta' d\theta' d\varphi'. \quad (9)$$

Функция $F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t)$ в (9) — трехчастичная функция распределения вида D–A–A'. Штрихованные углы под интегралом в (9) относятся к третьей — акцепторной частице. Использование суперпозиционного приближения Кирквуда

$$F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) = \frac{F_2(\theta_D, \vartheta, t)F_2(\theta_D, \vartheta', t)F_2(\theta, \theta', t)}{(\tilde{n}_A^0)^2 \tilde{n}_D(\theta_D, t)}, \quad (10)$$

позволяет представить уравнение (9) в замкнутом виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} D_2(\theta_D, \vartheta, t) &= (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) \\ &- \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) \\ &- R^2 \tilde{n}_A^0 F_2(\theta_D, \vartheta, t) \iint U(\vartheta') f_2(\vartheta', t) \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi'. \end{aligned} \quad (11)$$

Парный коррелятор $f_2(\vartheta, t)$ в (11) вводится соотношением $F_2(\theta_D, \vartheta, t) = \tilde{n}_D(\theta_D, t) \tilde{n}_A^0 f_2(\vartheta, t)$. Для функции $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ можем записать следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_D(\theta_D, t) = D_R \nabla_{\theta_D}^2 \tilde{n}_D(\theta_D, t) - \frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(\theta_D, t) - k(t) \tilde{n}_A^0 \tilde{n}_D(\theta_D, t), \quad (12)$$

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

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

приходим к обычному уравнению диффузии в угловом пространстве для $n(\theta_D, t)$. Начальное условие для плотности $n(\theta_D, 0)$ определяется законом Малюса $n(\theta_D, 0) = 3n_0 \cos^2 \theta_D$, а кинетика $n(\theta_D, t)$ принимает вид

$$\tilde{n}_D(\theta_D, t) = n_0 [1 + (3 \cos^2 \theta_D - 1) \exp(-6D_R t)] \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} - \tilde{n}_A^0 \int_0^t k(\tau) d\tau \right). \quad (13)$$

Деполяризация свечения доноров протекает по закону Яблонского $r_D(t) = (2/5) \exp(-6D_R t)$.

Для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ получаем автономное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2(\vartheta, t) = D_R \nabla_{\vartheta}^2 f_2(\vartheta, t) - U(\vartheta) f_2(\vartheta, t). \quad (14)$$

Уравнение (5) для плотности $\tilde{n}_A(\theta, t)$ остается в силе, однако функция $K(\theta, t)$ скорости передачи энергии на акцептор определяется выражением, заменяющим (4):

$$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^{\pi} U(\vartheta) \tilde{n}_D(\theta_D, t) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (15)$$

Таким образом, решение задачи о кинетике анизотропии свечения доноров и акцепторов в жидкокристаллических нанокляпях с учетом миграции возбуждений сводится к нахождению парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ на основе уравнения (14) и определению поверхностных плотностей $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ и $\tilde{n}_A(\theta, t)$ на основе уравнений (12) и (5). Для расчета анизотропии $r_A(t)$ свечения акцептора по-прежнему справедлива формула (7). На ее основе получаем

$$r_A(t) = \frac{2}{5} \frac{\int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) f_2(\vartheta, t) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta} \exp(-6D_R t). \quad (16)$$

Расчет кинетики анизотропии флуоресценции компонентов для случая миграционно-ускоренного переноса энергии к акцептору производился на основе (16). На рис. 3 представлены кинетические кривые анизотропии свечения донорных (верхняя кривая) и акцепторных центров в сферических нанопорах различного радиуса для коэффициента $D_R = 10^9 \text{ s}^{-1}$ диффузии возбуждений по донорным центрам. На малых временах происходит перенос энергии в основном на близлежащие к донорам акцепторы, поэтому угловое распределение активированных акцепторов повторяет малюсовское распределение статичных донорных центров — миграция возбуждений еще неэффективна. Анизотропия люминесценции акцепторов незначительно уменьшается от уровня 0.4. Затем наступает очередь дистанционного переноса энергии на более удаленные от акцепторов центры, число которых велико; и это приводит к резкому уменьшению анизотропии сенсibilизированного свечения. На третьем этапе механизм переноса миграционный, поэтому кинети-

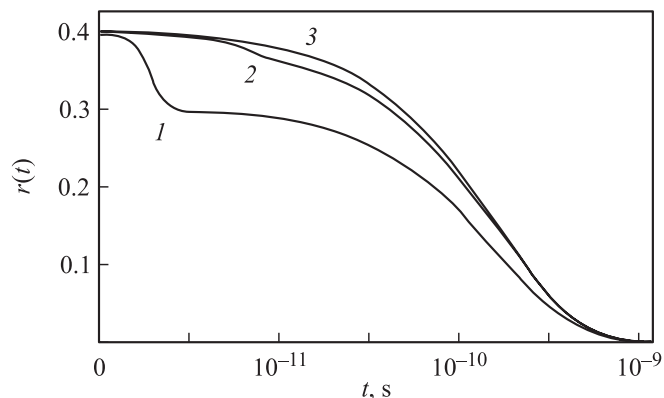


Рис. 3. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения сферических нанопор различного радиуса R в условиях миграции донорных возбуждений: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20 nm. $R_F = 5$ nm, $R_0 = 0.2$ nm, $\tau = 10^{-8}$ s, $D_R = 10^9$ s $^{-1}$. Верхняя кривая совпадает с кинетикой анизотропии свечения молекул-доноров.

ка деполяризации обоих компонентов приобретает сходные черты, а кривые анизотропии сближаются. При увеличении радиуса поры кривая деполяризации сенсibilизированного свечения повторяет кривую деполяризации свечения молекул-доноров с начала процесса.

Увеличение коэффициента диффузии возбуждений приводит к сдвигу кинетических кривых к началу процесса (рис. 4), причем глубина излома кривых анизотропии уменьшается, сходя на нет при достаточно эффективной миграции. В этом режиме статическая стадия переноса вообще не проявляется, а деполяризация свечения и донора, и акцептора протекает экспоненциально по диффузионному закону Яблонского.

Наконец, на рис. 5 представлена картина трансформации кинетических кривых анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов. Расчеты величины $r(t)$ (рис. 5) произведены при значениях радиуса поры $R = 15$ nm и коэффициенте диффузии возбуждений $D_R = 10^9$ s $^{-1}$. При таких параметрах статическая стадия дистанционного переноса проявляется вполне отчетливо, и в зависимости от расстояния максимального сближения молекул донор-акцепторной пары наблюдается перемещение по графику области излома кинетической кривой.

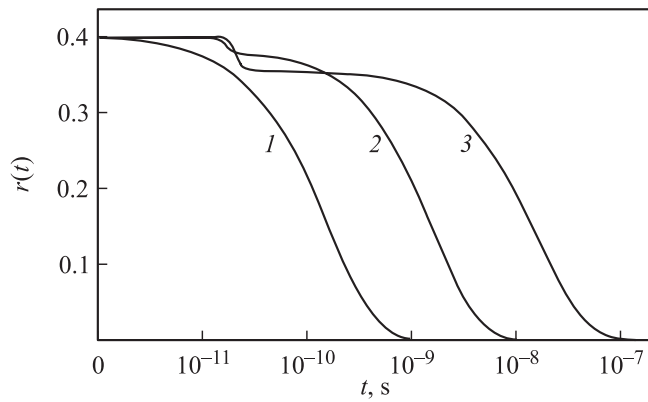


Рис. 4. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях коэффициента диффузии возбуждений D_R : 1 — 10^9 ; 2 — 10^8 ; 3 — 10^7 s^{-1} . Значения других параметров: $R_F = 5 \text{ nm}$, $R = 15 \text{ nm}$, $R_0 = 0.2 \text{ nm}$, $\tau = 10^{-8} \text{ s}$.

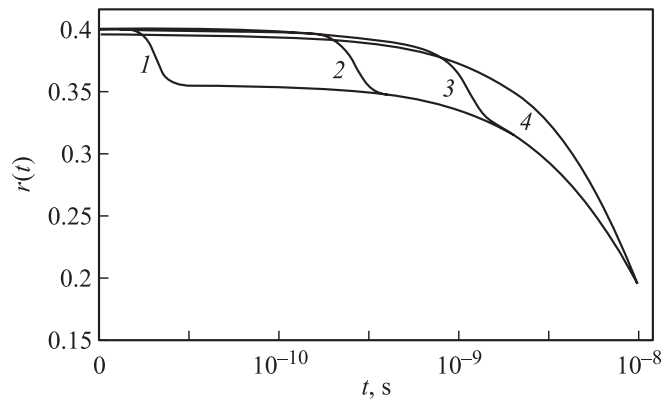


Рис. 5. Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов в условиях миграции: 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.8, 4 — 1 nm. Значения других параметров: $R_F = 5 \text{ nm}$, $R = 15 \text{ nm}$, $\tau = 10^{-8} \text{ s}$, $D_R = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Таким образом, в двухкомпонентной системе радиально выстроенных люминофоров, которая может быть реализована в дисперсной фазе жидкокристаллических нанок капель, может наблюдаться нетри-

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

Работа выполнена благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00168-а2006_фоин), а также ФЦП Министерства образования и науки РФ „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы“ (проект № 2007-3-1.3-22-01-382).

Список литературы

- [1] *Томилин М.Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Политехника, 2001. 325 с.
- [2] *Зырянов В.Я.* Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов // Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Красноярск: ИФ СО РАН, 2002. 39 с.
- [3] *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
- [4] *Исаев М.В., Коншина Е.А., Онохов А.П.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 10. С. 175–179.
- [5] *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 384 с.
- [6] *Кучеренко М.Г.* // Вестник Оренбургского гос. университета. 2002. № 2. С. 176–184.
- [7] *Буриштейн А.И.* // УФН. 1984. Т. 143. В. 4. С. 553–600.
- [8] *Джепаров Ф.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 52. В. 5. С. 894–898.
- [9] *Кучеренко М.Г.* Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ, 1997. 386 с.