

УДК 535.37

© 1992

АНИЗОТРОПИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И КИНЕТИКА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Н. А. Ефремов, С. Г. Куликов, Р. И. Персонов, Ю. В. Романовский

Проанализирована зависимость вероятности переноса энергии при диполь-дипольном и обменном взаимодействиях от взаимной ориентации молекул в твердых изотропных растворах. Получены выражения для угловых факторов и рассчитаны функции их распределения для различных типов взаимодействующих осцилляторов (линейных, плоских, сферических) донора и акцептора. С учетом анизотропии взаимодействий проанализировано влияние синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляции на кинетику замедленной флуоресценции, обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией. Показано, что анизотропия взаимодействий наиболее заметно проявляется при взаимодействии линейных осцилляторов.

В предыдущих работах [1-3] были проведены исследования спектральных и кинетических характеристик замедленной флуоресценции (ЗФ), обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией (ТТА) органических молекул в твердых изотропных растворах при низких температурах. Объектами изучения были коронен, фенантрен, трифенилен и карбазол в органических стеклах. При исследовании кинетики ЗФ был обнаружен универсальный степенной закон ее затухания

$$I_{ЗФ} \propto t^{-\alpha}, \quad \alpha \simeq 0.8 \div 0.9 \quad (1)$$

для всех исследованных систем в широком интервале концентраций и температур [2, 3]. Теоретический анализ экспериментальных результатов позволил установить связь кинетики ЗФ, определяемой выражением

$$I_{ЗФ}(t) \propto C^2 \int \Lambda_{TT}^*(r) \rho_{TT}(r, t) r^2 dr, \quad (2)$$

с типом межмолекулярного взаимодействия, ответственного за ТТА. В приведенном соотношении C — концентрация примесных молекул в растворе; функция $\rho_{TT}(r, t) \equiv n_T^2(t) g(r, t)$ описывает населенность пар триплетно-возбужденных молекул, где $n_T(t)$ — населенность триплетного состояния, $g(r, t) r^2$ — двухчастичная функция распределения пар по расстояниям r , использованная в [2, 3]; $\Lambda_{TT}^*(r)$ — скорость ТТА в синглетном канале (при ТТА акцептор может переходить как в синглетное, так и в триплетное состояние). Было показано, что основной вклад как в синглетный канал ТТА, так и в полную вероятность аннигиляции $\Lambda_{TT}(r) = \Lambda_{TT}^*(r) + \Lambda_{TT}^T(r)$ вносит взаимодействие обменного типа, т. е.

$$\Lambda_{TT}(r) = (2/\tau_T) \exp[(R_0 - r)/\Delta], \quad (3)$$

где τ_T — время жизни триплетного состояния, R_0 и Δ — параметры взаимодействия.

Для оценки параметров взаимодействия в (3) по экспериментальным данным необходимо учесть возможное влияние на кинетику ЗФ процессов диполь-дипольной синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляции (SSA , STA), происходящих еще на стадии импульсного S_0-S_1 возбуждения и интерконверсии. Нами указывалось [3], что эти процессы могут значительно деформировать начальное двухчастичное распределение $g(r, t_{\text{нач}})$ ($t_{\text{нач}} > \tau_s$), а следовательно, и функцию $\rho_{TT}(r, t_{\text{нач}})$, определяющую кинетику ЗФ в (2). Было показано, что без учета анизотропии в условиях экспериментально наблюдаемой кинетики параметр R_0 в выражении (3), определяющий расстояние, на котором вероятность TTA равна скорости радиационной дезактивации пары, должен быть жестко ограничен радиусами Ферстера R_{SS}, R_{ST} для SSA и STA : $R_0 > R_{SS}, R_{ST}$. Рассчитанные в [3] по известной формуле Ферстера на основе измеренных нами спектров флуоресценции и TT поглощения для коронена средние значения R_{ST} оказались $\approx 30 \text{ \AA}$. Это означает, что для исследованных систем R_0 должен быть $\geq 30 \text{ \AA}$. Эта важная для TTA величина оказывается неожиданно большой по сравнению с характерным значением аналогичного параметра для обычного триплет-триплетного переноса энергии по обменному механизму ($R_{\text{перен}} \approx 10-15 \text{ \AA}$ [4]), что заставляет рассмотреть проблему более детально.

Проведенный в [3] качественный анализ влияния процессов SSA и STA на кинетику ЗФ был основан на изотропной модели парных взаимодействий с параметрами, усредненными по ориентациям молекул. При этом не была учтена ориентационная анизотропия процессов SSA , STA и TTA . Вместе с тем ясно, что точный учет различного влияния взаимной ориентации молекул на эти процессы может изменить полученные оценки параметров TT взаимодействия.

В данной работе проведен детальный теоретический анализ влияния процессов SSA и STA на кинетику ЗФ сложных органических молекул в твердых растворах с учетом ориентационной анизотропии этих процессов. Одна из целей этого анализа состоит в том, чтобы понять, как изменяются при точном учете SSA и STA выводы и оценки параметров TTA , которые были получены из эксперимента на основе изотропной модели [2, 3]. Для проведения анализа необходимо было предварительно получить общие выражения для угловых факторов и функций их распределения для различных случаев анизотропных бимолекулярных взаимодействий. Отметим, что результаты этой части работы представляют и самостоятельный интерес, так как учет указанной анизотропии важен не только при анализе ЗФ, но и для многих других процессов безызлучательного переноса энергии.

1. Анизотропия вероятности процессов переноса энергии

Прежде, чем обратиться к анализу влияния SSA и STA на кинетику ЗФ, установим вид угловых факторов и функций их распределения для различных случаев переноса энергии. При этом учет существенной роли в процессах SSA и STA высоко возбужденных состояний молекул (где налагаются по-разному поляризованные переходы) приводит к необходимости рассмотрения не только линейных, но и «плоских» осцилляторов. Последние актуальны и при обычном переносе энергии, в частности, для ряда плоских симметричных молекул.¹

¹ Насколько нам известно, такой детальный анализ угловых факторов до настоящего времени не проводился. Обычно при анализе диполь-дипольного переноса используется либо среднее значение $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$, либо приближение взаимодействия двух линейных диполей [4, 5].

1) Угловые факторы при диполь-дипольном переносе. Рассмотрим общее выражение для угловой зависимости вероятности переноса энергии по диполь-дипольному механизму. Эта вероятность выражается известной формулой Ферстера [6]

$$W_{\text{перен}}(r) = (1/\tau) (R^6/r^6) \langle \chi^2 / \langle \chi^2 \rangle \rangle, \quad (4)$$

где τ — время жизни донора. В формуле (4) «средний» радиус Ферстера

$$\begin{aligned} R^6 &= \langle \chi^2 \rangle \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i_1} \sum_{f_1} \sum_{i_2} \sum_{f_2} \int dE_1 \int dE_2 g_{i_1}(E_1) g_{i_2}(E_2) \int dE \frac{1}{\varepsilon^2(E)} |\mathbf{D}_1|^2 |\mathbf{D}_2|^2 \equiv \\ &\equiv \langle \chi^2 \rangle \frac{2\pi}{\hbar} S \end{aligned} \quad (5)$$

и угловой фактор

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \frac{1}{S} \sum_{i_1} \sum_{f_1} \sum_{i_2} \sum_{f_2} \int dE_1 \int dE_2 g_{i_1}(E_1) g_{i_2}(E_2) \int dE \frac{1}{\varepsilon^2(E)} |\mathbf{D}_2|^2 |\mathbf{D}_1|^2 \times \\ &\times |(\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{nd}_1)(\mathbf{nd}_2)|^2 \end{aligned} \quad (6)$$

определяются квадратами модулей дипольных моментов переходов $\mathbf{D}_{1,2} \equiv \langle \mathbf{D}_{1,2}(E_{1,2} \mp E, E_{1,2}) \rangle_{f_{1,2} i_{1,2}}$ в доноре (индекс 1, знак $-$) и акцепторе (индекс 2, знак $+$), единичными векторами $\mathbf{d}_{1,2} = \mathbf{D}_{1,2} / |\mathbf{D}_{1,2}|$ и $\mathbf{n} = \mathbf{r} / |\mathbf{r}|$ (\mathbf{r} — радиус-вектор, соединяющий донор и акцептор), а также функциями распределения $g_{i_{1,2}}(E_{1,2})$ по энергиям начальных состояний донора (E_1) и акцептора (E_2); $i_{1,2}$ и $f_{1,2}$ — квантовые числа соответственно начальных и конечных состояний; E — энергия перехода.

Для того чтобы выразить величину χ^2 через единичные орты в системах координат молекул донора и акцептора, необходимо связать векторы $\mathbf{D}_{1,2}$ с этими ортами. Введем тензоры

$$\mu_{1,2}^{\alpha\beta}(E) = \sum_{i_1} \sum_{f_1} \sum_{i_2} \sum_{f_2} \int dE_{1,2} g_{i_{1,2}}(E_{1,2}) D_{1,2}^\alpha D_{1,2}^\beta, \quad (7)$$

а также характеризующий донор тензор

$$\nu_1^{\alpha\beta}(E) = \frac{1}{\varepsilon^2(E)} \sum_{i_1} \sum_{f_1} \int dE_1 g_{i_1}(E_1) e_1^\alpha e_1^\beta, \quad (8)$$

где $e_1^\alpha \equiv e_1^\alpha(E_1 - E, E_1)_{i_1 f_1} = D_1^\alpha - 3(\mathbf{nD}_1)^\alpha$ — компоненты ($\alpha = x, y, z$) вектора электрического поля на молекуле акцептора при $|\mathbf{r}| = 1$, создаваемого дипольным моментом \mathbf{D}_1 перехода в доноре между состояниями (i_1, E_1) и $(f_1, E_1 - E)$. Теперь выражение (6) для χ^2 можно переписать в более компактном виде (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование):

$$\chi^2 = \frac{1}{M} \int dE \mu_2^{\alpha\beta}(E) \nu_1^{\alpha\beta}(E), \quad (9)$$

где

$$M = \int dE \frac{1}{\varepsilon^2(E)} \text{Sp } \hat{\mu}_1(E) \text{Sp } \hat{\nu}_2(E).$$

Подставляя (8) в (9), можно выразить χ^2 только через компоненты тензоров $\hat{\mu}_{1,2}$

$$\chi^2 = \frac{1}{M} \int dE \frac{1}{\varepsilon^2(E)} [\mu_2^{\alpha\beta}(E) \mu_1^{\alpha\beta}(E) - 3\mu_2^{\alpha\beta}(E) \mu_1^{\gamma\delta}(E) n^\alpha n^\gamma - 3\mu_2^{\alpha\beta}(E) \mu_1^{\alpha\gamma}(E) n^\gamma n^\beta + 9\mu_2^{\alpha\beta}(E) \mu_1^{\gamma\delta}(E) n^\alpha n^\beta n^\gamma n^\delta]. \quad (10)$$

Приводя тензоры $\hat{\mu}_{1,2}$ к главным осям

$$\mu_k^{\alpha\beta} = \sum_i^3 |\mu_k^i|^2 l_k^i l_k^{\beta i}, \quad \alpha, \beta, i = 1, 2, 3, \quad k = 1, 2, \quad (11)$$

можно сопоставить ортонормированную тройку базисных векторов $l_k^i(E)$ для донора ($k=1$) и акцептора ($k=2$) с векторами, определяющими их ориентацию. Величину μ_k^i можно рассматривать как i -компонент (в главных осях тензоров $\hat{\mu}_k$) вектора μ_k эффективного дипольного момента перехода на частоте E/\hbar . Подставив (11) в (10), можно выразить χ^2 через векторные характеристики молекул в системе их главных осей

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i,j}^3 \int dE \varepsilon^{-2}(E) |\mu_1^i|^2 |\mu_2^j|^2 |(l_1^i l_2^j) - 3(l_1^i n)(l_2^j n)|^2}{\sum_{i,j}^3 \int dE \varepsilon^{-2}(E) |\mu_1^i|^2 |\mu_2^j|^2}. \quad (12)$$

Полученное выражение является исходным для дальнейших расчетов угловых факторов. Важно отметить что в отличие от обычно используемой простой модели с одним линейным осциллятором как в доноре, так и в акцепторе выражение (12) содержит интегрирование по большому числу по-разному ориентированных осцилляторов. Это существенно, например, при анализе обычного ферстеровского переноса энергии между сложными молекулами, в которых значителен вклад герцберг-теллеровского вибронного взаимодействия. В этом случае в спектрах поглощения и испускания активны колебания разной симметрии, которым отвечают по-разному поляризованные переходы (многие порфирины, некоторые высокосимметричные ароматические соединения). Другой пример необходимости указанного интегрирования — это рассматриваемый в данной работе перенос энергии на уже возбужденную молекулу-акцептор. Как показывают данные по дихроизму обычного $S_0 \rightarrow S_1$ и $T_1 \rightarrow T_2$ поглощения (см., например, [7, 8] и ссылки там), в этом случае спектральные полосы поглощения представляют собой суперпозицию нескольких электронных переходов с различными ориентациями осцилляторов. Результирующей угловой фактор вероятности переноса в описанных ситуациях должен быть представлен суммой взвешенных угловых факторов, соответствующих различным типам осцилляторов с весами, определяемыми перекрестием соответствующих полос спектров излучения и поглощения. В предельном случае суперпозиции бесконечного числа переходов (в одной из молекул пары) с различной равновероятной (в плоскости молекулы) ориентацией дипольного момента результирующий χ^2 будет соответствовать плоскому круговому осциллятору.

Таким образом, для достаточно полного описания реальных ориентационных зависимостей, связанных с диполь-дипольным переносом, необходимо рассмотреть следующие предельные случаи: 1) линейные осцилляторы в доноре и акцепторе; 2) линейный осциллятор в доноре, плоский круговой осциллятор в акцепторе; 3) плоские круговые осцилляторы в доноре и акцепторе.

Для первого случая линейных осцилляторов, полагая в (12) $\mu_k^i = |\mu_k| \delta_{ik}$ и задавая для определенности направление осциллятора единичными векторами $d_k \equiv l_k^i$, получим

$$\chi_{d-d}^2 = [(d_1 d_2) - 3(d_1 n)(d_2 n)]^2. \quad (13)$$

Второму случаю соответствуют $\mu_1' = |\mu_1| \delta_{11}$ (линейный диполь в доноре) и $\mu_2' = |\mu_2| (1 - \delta_{23})$ (плоский осциллятор в акцепторе). Обозначая базисный вектор донора $\mathbf{l}_1' \equiv \mathbf{d}_1$ и вводя нормальный к плоскости осциллятора акцептора единичный вектор $\mathbf{n}_2 \equiv \mathbf{l}_2^3$, получим выражение для углового фактора переноса «линейный диполь—плоскость»

$$\chi_{d \rightarrow p}^2 = \frac{1}{2} [1 + 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})^2 - ((\mathbf{d}_1 \mathbf{n}_2) - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{n}_2 \mathbf{n}))^2]. \quad (14)$$

Заметим, что угловой фактор переноса «плоскость—линейный диполь» определяется выражением (14) с перестановкой индексов 1—2.

Наконец, аналогично нетрудно получить для двух плоских круговых осцилляторов

$$\chi_{p_1 \rightarrow p_2}^2 = \frac{1}{4} [4 - 3(\mathbf{n}_1 \mathbf{n})^2 - 3(\mathbf{n}_2 \mathbf{n})^2 + ((\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) - 3(\mathbf{n}_1 \mathbf{n})(\mathbf{n}_2 \mathbf{n}))^2], \quad (15)$$

где $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ — нормали к плоскости осцилляторов донора и акцептора.

Для полноты приведем также простые выражения для угловых факторов в случае сферической симметрии одной из молекул (взаимодействующие осцилляторы: линейный—сферический, плоский—сферический и сферический—сферический)

$$\chi_{d \rightarrow s p_1}^2 = \frac{1}{3} [1 + 3(\mathbf{n} \mathbf{d})^2], \quad (16)$$

$$\chi_{p_1 \rightarrow s p_2}^2 = \frac{1}{6} [5 - 3(\mathbf{n} \mathbf{n}_1)^2], \quad (17)$$

$$\chi_{s p_1 \rightarrow s p_2}^2 = \frac{2}{3}. \quad (18)$$

Заметим, что усреднение по всем ориентациям во всех формулах (12)—(18) приводит к хорошо известному значению $2/3$.

2) Перенос по обменному механизму. Ориентационная зависимость обменного взаимодействия обусловлена неизотропностью распределения в пространстве экспоненциально затухающих «хвостов» электронных волновых функций донора и акцептора. В данной работе для углового фактора обменного взаимодействия была выбрана простая модель, описывающая изменение расстояния между ближайшими крайними точками молекул, предполагаемых плоскими круглыми «лепешками». В случае, когда средний диаметр молекул $D \ll r$ (r — расстояние между центрами молекул), вероятность переноса можно записать в виде

$$\lambda(r) = \left(\frac{1}{\tau_T}\right) \left(\frac{1}{A}\right) \exp\left(\frac{R_0 - r_{эфф}}{\Delta}\right) = \left(\frac{1}{\tau_T}\right) \left(\frac{1}{A}\right) \exp\left[\frac{R_0 - (r - D\chi_{ex}^2)}{\Delta}\right], \quad (19)$$

где «обменный» угловой фактор

$$\chi_{ex}^2 = \frac{1}{2} [\sqrt{1 - (\mathbf{n}_1 \mathbf{n})^2} + \sqrt{1 - (\mathbf{n}_2 \mathbf{n})^2}], \quad (20)$$

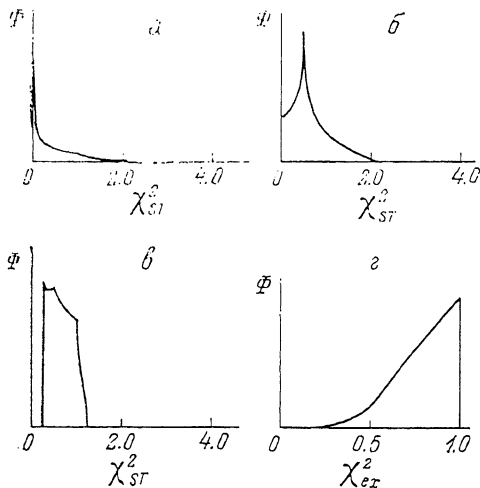
а нормирующий множитель $(1/A)$ с $A = \langle \exp(D\chi_{ex}^2/\Delta) \rangle_{\Omega}$ ($\langle \dots \rangle_{\Omega}$ обозначает усреднение по всем ориентациям молекул) определяет параметр R_0 в усредненной вероятности переноса: $\langle \lambda \rangle_{\Omega} = (1/\tau_T) \exp((R_0 - r)/\Delta)$.

3) Функции распределения угловых факторов. Полученных выражений (13)—(18), (20) для угловых факторов χ^2 в принципе достаточно, чтобы учесть анизотропию процессов переноса при усреднении соответствующих соотношений по всем возможным ориентациям молекул.

Однако оказывается полезным также введение функции распределения $\Phi(\chi^2)$, показывающей в каждом случае, какая доля всех пар имеет конфигурации с данным значением χ^2 . С формальной точки зрения такая функция определяется интегралом по всем ориентациям пары (Ω_1, Ω_2) , определяемым векторами \mathbf{n} , \mathbf{n}_i , \mathbf{d}_i в (13)–(18), (20)

$$\Phi(x) = (4\pi)^{-2} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \delta(x - \chi^2(\Omega_1, \Omega_2)). \quad (21)$$

Введение функций $\Phi(x)$ полезно потому, что, во-первых, они позволяют представить наглядно характер анизотропии бимолекулярной реакции и уже на этом предварительном этапе предвидеть результат ориентационного усреднения — взвешенный с функцией $\Phi(\chi^2)$



интеграл по χ^2 . Во-вторых, во многих случаях при численных расчетах последовательное вычисление $\Phi(\chi^2)$ и затем усреднение по χ^2 значительно проще и удобнее, чем прямое усреднение по шести эйлеровым углам пары молекул.

В данной работе функции Φ вычислялись на компьютере в виде гистограмм

Рис. 1. Функция распределения $\Phi(\chi^2)$ для диполь-дипольного (а—б) и обменного (в) переноса.

а — линейный диполь—линейный диполь, б — линейный диполь—плоский круговой осциллятор, в — плоский круговой осциллятор—плоский круговой осциллятор, г — перенос обменного типа (формула 20)).

значений χ^2 при равномерном переборе всех конфигураций пары. На рис. 1, а—г приведены найденные функции распределения для наиболее важных для анализа ЗФ случаев. Во всех рассмотренных случаях угловой фактор не выходит за пределы значений 0—4. При этом «степень» анизотропии характеризуется средней шириной функции распределения. (Предельному случаю полностью изотропного распределения, как, например, при взаимодействии двух сферически-изотропных осцилляторов, соответствует δ -функция $\Phi(\chi^2) = \delta(\chi^2 - 2/3)$). С этой точки зрения «наиболее анизотропными» являются функции на рис. 1, а, в (во втором случае сильная анизотропность вероятности переноса подчеркивается тем, что угловой фактор стоит в экспоненте; см. формулу (19)) и при $D/\Delta > 1$ изменение χ^2 в небольших пределах может значительно изменять вероятность переноса.

Найденные функции распределения могут быть использованы для усреднения по ориентациям молекул при анализе разнообразных процессов в системе локализованных возбуждений. Ниже с их использованием рассмотрено влияние процессов SSA и TTA на кинетику ЗФ.

2. Влияние процессов SSA и STA на кинетику ЗФ

Как уже отмечалось, еще в процессе возбуждения системы SS- и ST-анигиляция приводит к дезактивации пар близких возбужденных молекул и тем самым влияет на парное распределение триплетно-возбужденных молекул к началу процесса TTA. Это проявляется в отклонении функции $\rho_{TT}(r, 0) \equiv$

$\equiv \rho_{TT}(r, t_{\text{нач}})$ ($t_{\text{нач}}=0$ в масштабе времен триплетных процессов), входящей в выражение (2) для $I_{3\Phi}$, от постоянного значения, не зависящего от r . Таким образом, учет влияния SSA и STA сводится к расчету $\rho_{TT}(r, 0)$ при импульсном возбуждении через синглетное S_1 -состояние с учетом анизотропных диполь-дипольных процессов аннигиляции синглет-синглетных и синглет-триплетных пар молекул.

1) Функция распределения триплетных пар. Для нахождения функции распределения триплетных пар рассмотрим систему кинетических уравнений, связывающих все двухчастичные функции населенности ρ_{ij} (1, 2) для ансамбля пар молекул, одна из которых (с пространственными координатами «1», учитывающими и угловую ориентацию) находится в состоянии i , а другая (с координатами «2») — в состоянии j ($i, j=0, S, T$)

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{TT}(12) &= -[2\tau_T^{-1} + \Lambda_{TT}] \rho_{TT}(12) + k_{ST} [\rho_{ST}(12) + \rho_{ST}(21)], \\ \dot{\rho}_{ST}(12) &= -[\tau_S^{-1} + \tau_T^{-1} + \lambda_{ST}(12)] \rho_{ST}(12) + I(t) \rho_{0T}(12) + k_{ST} \rho_{SS}(12), \\ \dot{\rho}_{SS}(12) &= -[2\tau_S^{-1} + \Lambda_{SS}] \rho_{SS}(12) + I(t) [\rho_{0S}(12) + \rho_{0S}(21)], \\ \dot{\rho}_{0S}(12) &= -[\tau_S^{-1} + I(t)] \rho_{0S}(12) + \dot{I}(t) \rho_{00}(12) + \tau_T^{-1} \rho_{ST}(12) + \\ &+ [(\tau_S^{-1} - k_{ST}) + \lambda_{SS}(12)] \rho_{SS}(12) + \lambda_{TT}^S(12) \rho_{TT}(12), \\ \dot{\rho}_{1T}(12) &= -[\tau_T^{-1} + I(t)] \rho_{0T}(12) + k_{ST} \rho_{0S}(12) + \\ &+ [(\tau_S^{-1} - k_{ST}) + \lambda_{ST}(12)] \rho_{ST}(12) + [\tau_T^{-1} + \lambda_{TT}^T(12)] \rho_{TT}(12), \\ 1 &= \rho_{00}(12) + \rho_{SS}(12) + \rho_{TT}(12) + \rho_{0S}(12) + \rho_{0S}(21) + \\ &+ \rho_{0T}(12) + \rho_{0T}(21) + \rho_{ST}(12) + \rho_{ST}(21). \end{aligned} \quad (22)$$

В данной системе $I(t)$ описывает возбуждающий импульс; параметры τ_i ($i=S, T$) обозначают время жизни соответствующего возбужденного состояния; k_{ST} — скорость ST -конверсии; вероятности SS -, ST -аннигиляции (λ_{SS} и λ_{ST}) соответствуют выражениям (4) с ферстеровскими параметрами R_{SS} и R_{ST} , а вероятность TT -аннигиляции (λ_{TT}) определяется выражением (19). В системе (22) учитывается, что TTA может приводить к распаду пары как по синглетному каналу (с вероятностью λ_{TT}^S), так и по триплетному каналу (с вероятностью λ_{TT}^T), при этом $\lambda_{TT}(12) = \lambda_{TT}^S(12) + \lambda_{TT}^T(12)$. Здесь также введены обозначения: $\Lambda_{TT} = \lambda_{TT}(12) + \lambda_{TT}(21)$, $\Lambda_{SS} = \lambda_{SS}(12) + \lambda_{SS}(21)$.

При составлении и решении данной системы уравнений были сделаны следующие приближения и предположения.

1. Не учитывались члены, содержащие трехчастичные функции распределения. Теоретические оценки их влияния при экспериментальных концентрациях молекул, а также квадратичная зависимость интенсивности 3Φ от концентрации молекул в наших экспериментах подтверждают справедливость этого приближения.

2. Предполагалось отсутствие корреляций в расположении и ориентации самих молекул. Данное предположение, очевидно, может нарушаться для пар близких молекул с расстоянием, сравнимым с их размерами. Однако, как показывает анализ, такие пары не дают заметного вклада в 3Φ во временном интервале наших измерений.

3. Возбуждение считалось изотропным. В наших условиях изотропность обеспечивалась многократным рассеянием светового возбуждающего импульса в сильно растрескавшихся замороженных растворах.

4. Для простоты предполагалось также, что длительность возбуждающего импульса $\tau_{\text{имп}} (\approx 5 \text{ нс}) \ll \tau_S$. Это условие выполнялось по крайней мере для

двух из исследованных соединений: коронана ($\tau_s \approx 300$ нс) и фенантрена ($\tau_s \approx 120$ нс).

Последнее допущение, а также то, что $\tau_s \ll \tau_T$, позволяют разделить все процессы на три этапа. Первый этап ($t \leq \tau_{\text{инн}}$) — этап возбуждения, на котором можно пренебречь скоростями всех процессов, за исключением SSA и STA . На втором этапе ($\tau_{\text{инн}} < t \leq \tau_s$) идет дезактивация S_1 -состояния и заселение T_1 -состояния (без учета процессов TTA), т. е. формируется функция $\rho_{TT}(r, 0)$. На третьем этапе ($t \geq \tau_s$) учитываются только процессы TTA .

Решение уравнений (22) было получено и проанализировано как для режима возбуждения одиночным импульсом, так и для режима периодического возбуждения. Здесь приводится результат для менее громоздкого первого случая (во втором случае, как показали и качественные соображения [3], в формировании

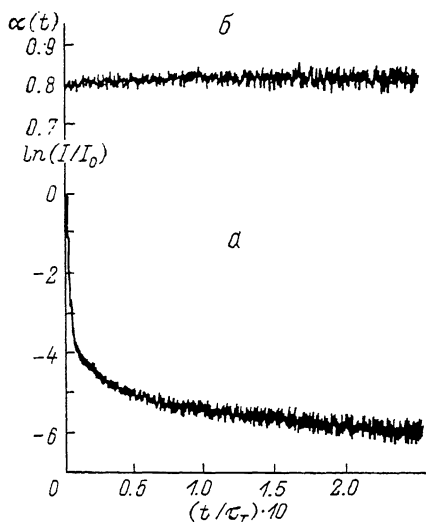


Рис. 2. Кинетика 3Φ коронана ($\tau_T = 9$ с) в смеси (1 : 1) бензол—толуол ($C = 10^{-3}$ М, $T = 4.2$ К).

а — кривая затухания 3Φ, б — результат цифровой обработки по формуле (24).

функции $\rho_{TT}(r, 0)$ усиливается роль STA , однако характер ее влияния на кинетику 3Φ не меняется). При указанных выше условиях решение (22) при $t \geq \tau_s$ имеет вид

$$\rho_{TT}(12, t) = \left\{ \left[\frac{1}{1 + \tau_s \lambda_{ST}(12)} + \frac{1}{1 + \tau_s \lambda_{ST}(21)} \right] \frac{1}{2 + \tau_s \Lambda_{SS}} F_{SS} p^2 \right\} \times \exp\left(-\frac{2t}{\tau_T} - \Lambda_{TT} t\right), \quad (23)$$

где $F_{SS} = (2/z^2) [z - 1 + \exp(-z)]$, $z = \tau_{\text{инн}} \Lambda_{SS}$, $p = k_{ST} \tau_s \int I(t) dt$. Полученное выражение (23) описывает распределение пар как по размерам, так и по взаимной ориентации молекул (угловые факторы χ^2 включены в функции λ). Выражение в фигурных скобках определяет функцию $\rho_{TT}(r, 0)$.

2) SSA и STA и кинетика 3Φ. При анализе кинетики 3Φ удобно рассчитывать [2, 3] величину

$$\alpha(t) = \ln [I_{3\Phi}(t_{\text{нач}}) / I_{3\Phi}(t)] / \ln(t/t_{\text{нач}}), \quad (24)$$

которая при справедливости степенного закона затухания (1) просто совпадает с показателем степени: $\alpha(t) = \alpha \equiv \text{const}$. Именно степенной закон затухания 3Φ наблюдается в эксперименте [2, 3], что иллюстрирует рис. 2, где приведены соответствующие данные для коронана.

Рассмотрим сначала влияние SSA и STA на кинетику 3Φ для одного подансамбля пар с фиксированными угловыми факторами, равными, например, средним значениям, что соответствует «изотропному» приближению со средними параметрами R_{SS} и R_{ST} . Функция F_{SS} в (23) учитывает вклад в $\rho_{TT}(r, 0)$ процессов SSA на временах $t < \tau_{\text{инн}}$, этот вклад важен лишь для пар с размерами $r < R_{SS} (\tau_{\text{инн}}/\tau_s)^{1/2}$. Более существенное влияние оказывают первые два множителя в фигурных скобках. По характеру их зависимости от r они близки

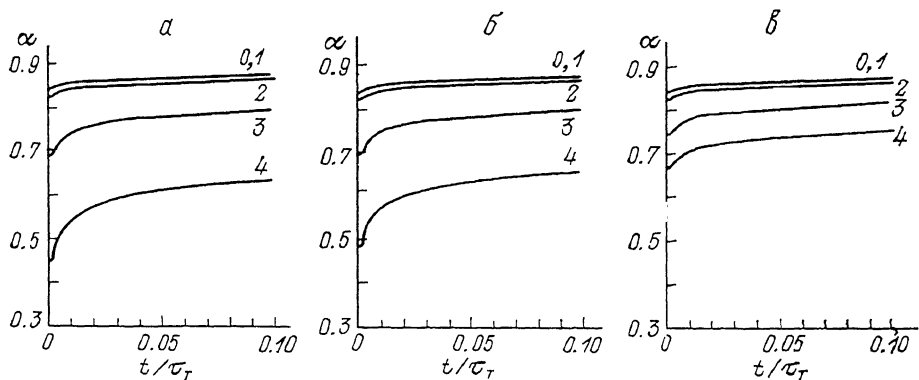


Рис. 3. Расчетные кривые $\alpha(t)$ с учетом SSA и STA при различных значениях параметра $\langle R_{ST}/\Delta \rangle$ (в расчетах принято $R_0/\Delta=20$ и $2t_{\text{нвч}}/\tau_T=10^{-4}$).

a — изотропная модель, b — анизотропная модель: «плоский круговой осциллятор—плоский круговой осциллятор», e — анизотропная модель: «линейный диполь — линейный диполь». $\langle R_{ST}/\Delta \rangle (= \langle R_{SS}/\Delta \rangle) = 0, 4 (1), 8 (2), 12 (3), 16 (4)$.

к θ -функции с точкой «переключения» R_{ST} и R_{SS} соответственно. Пары с меньшим расстоянием практически полностью «выгорают» в процессе возбуждения в результате SSA и STA .

Как было показано в [2, 3], на каждом этапе затухания ЗФ в нее вносит вклад узкое распределение пар по их размерам с максимумом при $r_a(t)$

$$r_a(t)/\Delta = R_0/\Delta - \ln(\tau_T/2t). \quad (25)$$

Можно предполагать, что если на всем временном интервале измерения ЗФ $r_a(t) \gg R_{ST}, R_{SS}$, то наличие SS - и ST -аннигиляции не должно заметно влиять на кинетику ЗФ. Для точного выяснения области и характера влияния SSA и STA на кинетику ЗФ мы провели расчет $\alpha(t)$ (с использованием (2)–(4) и (23)) для различных значений параметра $R_{ST}/\Delta (=R_{SS}/\Delta)$ и при расчетных значениях параметров $R_0/\Delta=20$ и $2t_{\text{нвч}}/\tau_T=10^{-4}$. Некоторые из результатов этих расчетов для изотропного случая приведены на рис. 3, a . Видно, что при $R_{ST}/\Delta \leq 8$ затухание ЗФ практически не зависит от значения этого параметра и происходит по степенному закону с $\alpha \approx 0.85$. При $R_{ST}/\Delta \geq 12$ параметр α заметно уменьшается. Для более наглядной иллюстрации влияния SSA и STA на α на рис. 4 (кривая 1) приведена зависимость значений $\alpha(t_{\text{нвч}})$ от параметра $R_{ST}/\Delta (=R_{SS}/\Delta)$. Видно, что на кривой имеется излом. Соответствующее ему «пороговое» значение R_{ST}/Δ приблизительно равно 8.

Выясним, каков физический смысл найденного значения. Из соотношения (25) получается $r_a(t_{\text{нвч}})/\Delta \approx 10$. Это означает, что в нашем случае

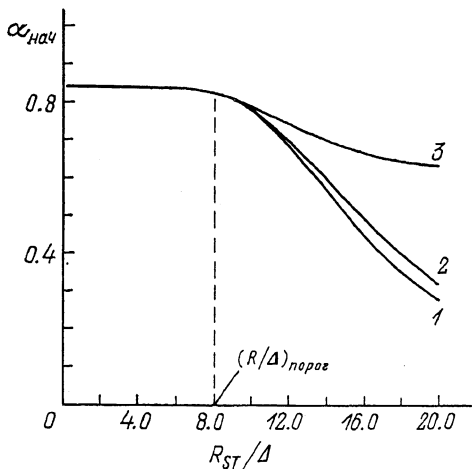
$$(R_{ST}/\Delta)_{\text{порог}} \approx 0.8r_a(t_{\text{нвч}})/\Delta. \quad (26)$$

Численные расчеты показывают, что приближенное соотношение (26) справедливо и при других расчетных значениях параметров R_0/Δ и $2t_{\text{нвч}}/\tau_T$. Таким образом, кинетика ЗФ подчиняется степенному закону (1) в интервале времен, где аннигилируют пары с размерами $r_a(t) \geq R_{ST}$.

Учтем теперь анизотропию взаимодействий. Для этого необходимо провести усреднение выражения (2) для $I_{3\Phi}(t)$ по угловым факторам с весом, определяемым функцией их распределения

$$\langle I_{3\Phi}(t) \rangle_{\Omega} = \int d\chi^2 \Phi(\chi^2) I_{3\Phi}(t, \chi^2). \quad (27)$$

Рассмотрим сначала влияние анизотропии SSA и STA (без учета анизотропии TTA). В этом случае усреднение по ориентациям затрагивает лишь функцию $\rho_{TT}(r, 0)$. Рассмотрим, как сказывается сугубо нелинейный характер зависимости $\rho_{TT}(r, 0)$ от λ_{SS} и λ_{ST} (23) на результатах усреднения (в сравнении с «изотропной» кинетикой при тех же средних параметрах) для различных типов χ_{SS}^2 и χ_{ST}^2 (13)–(15). Учитывая вид функций распределения $\Phi(\chi^2)$ (рис. 1), можно предполагать, что наиболее сильные изменения α при «включении» углового фактора будут наблюдаться в случае взаимодействия «линейный диполь — линейный диполь». Как видно из рис. 1, распределение $\Phi(\chi^2)$ в этом случае



эффективнее других «взвешивает» малые значения χ^2 . Проведенные расчеты для всех возможных случаев $\Phi(\chi^2)$ подтвердили это предположение. Для иллюстрации на рис. 3, 6, в приведены расчетные кривые $\alpha(t)$ при анизотропном взаимодействии двух плоских и двух линейных осцилляторов. На рис. 4 (кривые 2, 3) показаны зависимости начальных значений $\alpha(t_{нач})$ от параметров $R_{ST}(=R_{SS})$ для этих же анизотропных случаев. Видно, что кривые 1, 2 на рис. 4

Рис. 4. Зависимости $\alpha(t_{нач})$ от $\langle R_{ST}/\Delta \rangle \times \langle \langle R_{SS}/\Delta \rangle \rangle$ для случаев на рис. 3, а–в (соответственно кривые 1–3).

(а также соответствующие им кривые рис. 3, а, б) практически идентичны. Это означает, что в случае плоских осцилляторов влияние анизотропии на кинетику ЗФ незначительно. В случае же линейных осцилляторов анизотропия заметно уменьшает влияние SSA и STA на кинетику ЗФ (ср. кривые 1 и 3 на рис. 4 и кривые рис. 3, а и в). Отметим, что во всех случаях на графиках рис. 4 наблюдается излом, т. е. пороговый характер зависимости кинетики ЗФ от R_{ST} и R_{SS} носит общий характер. При этом сами соответствующие пороговые значения R_{ST} и R_{SS} во всех случаях очень близки.

До сих пор мы не учитывали анизотропии взаимодействия при TTA . При ее учете можно ожидать более существенных различий между «изотропной» и «анизотропной» кинетикой ЗФ. Действительно, в этой ситуации возможна «антикорреляция» конфигураций молекул, при которой значительная часть пар имеет относительно малый угловой фактор SSA и STA , но большой фактор TTA . Для учета анизотропии в этом случае необходимо провести усреднение в (23) с функцией совместного распределения угловых факторов $\chi_{SS,ST}^2$ и χ_{ex}^2 . В данной работе были рассчитаны такие распределения для различных комбинаций χ_{ex}^2 и $\chi_{SS,ST}^2$. На рис. 5 показан один из примеров, соответствующий $\chi_{SS,ST}^2$ типа (13). Приведенное распределение отличается от других, как и соответствующее одномерное (рис. 1, а), эффективным учетом конфигураций с малыми $\chi_{SS,ST}^2$. При этом, что также существенно, по другой координате максимум смещен в сторону больших значений χ_{ex}^2 . Однако проведенный для данного распределения расчет $\alpha(t)$ (при значительном варьировании диаметра молекул D) показал, что учет анизотропии TTA не изменяет более чем на 5% ни характера поведения $\alpha(t)$, ни ее зависимости от параметров SSA и STA в сравнении с соответствующими вышерассмотренными случаями анизотропных SSA и STA . Это связано с тем, что общее смещение по координате χ_{ex}^2 мак-

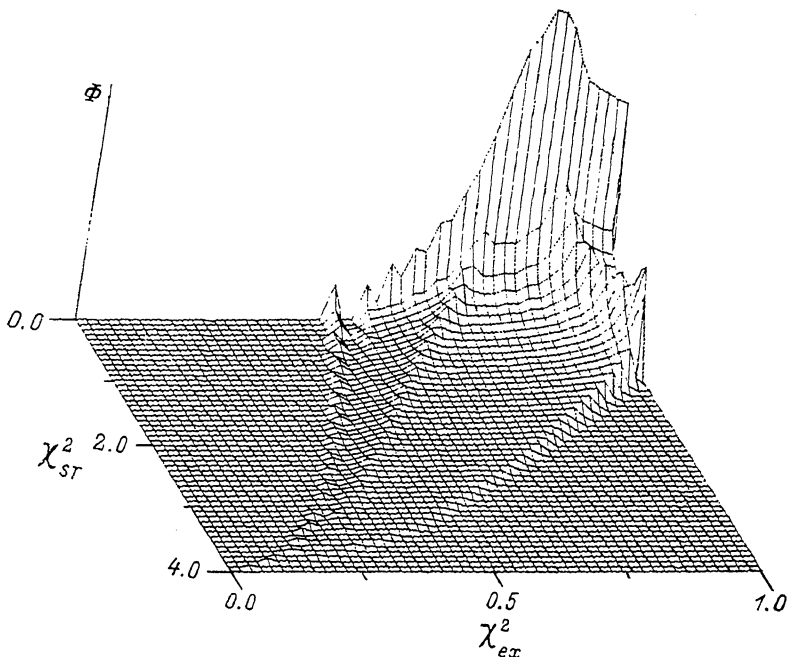


Рис. 5. Функция совместного распределения угловых факторов вероятности диполь-дипольного (линейный диполь—линейный диполь) и обменного переноса.

сумма совместного распределения «компенсируется» нормирующим множителем A в (19).

Таким образом, все приведенные выше данные показывают, что анизотропия взаимодействий в процессах SSA и STA по-разному проявляется в зависимости от характера взаимодействующих осцилляторов. Как показывает расчет, она наиболее существенна в случае двух линейных осцилляторов.

Представляет интерес выяснить, в какой мере учет анизотропии SSA и STA может изменить оценки важного параметра R_0/Δ на основе данных о кинетике ЗФ. Допустим, например, что найденный из кинетических измерений параметр $\alpha \approx 0.85$ известен с точностью 5–7%. Тогда из рис. 4 легко установить, что максимальное различие в параметре R_{ST}/Δ для изотропного и анизотропного случаев < 0.5 . Как показывает численный анализ зависимости функции $\rho_{TT}(r, 0)$ от R_{ST}/Δ и R_0/Δ , при малой величине $\Delta\alpha/\alpha$ такое же различие характерно и для R_0/Δ . Это означает, что учет рассматриваемой анизотропии может изменить оценки R_0/Δ лишь менее чем на 10%.

Подводя итог сказанному выше, можно сделать следующие выводы.

1. Исследованы угловые факторы для ферстеровского диполь-дипольного и обменного переноса энергии. Получены выражения для угловых факторов и найдены их функции распределения при взаимодействии линейных, плоских и сферических осцилляторов в различных комбинациях. Найденные функции распределения угловых факторов наглядно характеризуют степень анизотропности переноса и упрощают процедуру усреднения по конфигурациям при исследовании процессов с переносом энергии.

2. С использованием найденных функций распределения и численных расчетов исследовано влияние анизотропии процессов SS -, ST - и TT -аннигиляции на кинетику ЗФ. Показано, что анизотропия может заметно влиять на кинетику ЗФ лишь в случае взаимодействующих линейных осцилляторов.

3. Для *SSA* и *STA* в реальных исследованных сложномолекулярных системах более адекватной, по-видимому, является модель, в которой участвуют плоские осцилляторы. Учет анизотропии не может изменить (более чем на 10 %) оценок параметров *TTA*, сделанных в предыдущих работах [2, 3]. Полученные ранее (без учета анизотропии) «аномально» большие оценки параметра $R_0 \geq 30 \text{ \AA}$ остаются в силе.

В заключение отметим, что в явлениях *TTA* и ЗФ твердых растворов целый ряд проблем требует дальнейших исследований. К их числу, в частности, можно отнести выявление тонких спектральных различий в спектрах обычной и замедленной флуоресценции и точное определение параметров *TTA*. В частности, раздельное определение параметров *TTA* R_0 и Δ может быть сделано на основе исследования кинетики фосфоресценции в условиях сильного бимолекулярного тушения. К настоящему времени такие исследования нами проведены, и их результатам будет посвящена отдельная статья.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Ефремов Н. А., Персонов Р. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 95—102.
- [2] Ефремов Н. А., Куликов С. Г., Персонов Р. И., Романовский Ю. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 103—111.
- [3] Efremov N. A., Kulikov S. G., Personov R. I., Romanovskii Yu. V. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 128. N 1. P. 9—21.
- [4] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 312 с.
- [5] Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978. 384 с.
- [6] Dexter D. L. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 836—850.
- [7] Labhart H., Heinzelmann W. // Photophysics of Aromatic Molecules / Ed. J. B. Birks. Wiley—Interscience, N. Y., 1970. P. 297—355.
- [8] Kuball H.-G., Euing W. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 30. P. 457—462.

Институт спектроскопии РАН
Троицк

Поступило в Редакцию
23 июля 1991 г.