

1. Креков Г. М. и др. Имитационное моделирование в задачах оптического дистанционного зондирования. Новосибирск, 1988.
2. Сушкевич Т. А., Иолтуховский А. А., Стрелков С. А. Метод характеристик в задачах оптики. М., 1990.
3. Сушкевич Т. А., Иолтуховский А. А., Стрелков С. А. // Численное решение задач атмосферной оптики / Под ред. М. В. Масленникова, Т. А. Сушкевич. М., 1994. С. 4.
4. Зега Э. П., Иванов А. П., Кацев И. Л. Перенос изображения в рассеивающей среде. Мн., 1985.
5. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М., 1980.
6. Тихонов А. И., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1979.
7. Верлань А. Ф., Сизиков В. С. Методы решения интегральных уравнений с программами для ЭВМ: Справоч. пособие. Киев, 1978.
8. Мозалевский В. В. Математическое моделирование электрографического канала. Мн., 1984.

Поступила в редакцию 21.11.94.

УДК 535.37

С. К. ГОРБАЦЕВИЧ, С. А. САХАРУК

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ БИХРОМОФОРОВ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

The luminescence holarization characteristics have been considered for solid solutions of bichromophores composed of two organic molecules, when the nonlinear dependence of population of a donor molecule state is determined not by the saturation of levels, but by the exchange of electronic-excitation energy with an acceptor.

Рассмотрим характеристики поляризации люминесценции твердых растворов бихромофоров (рис. 1), состоящих из двух сложных органических молекул, в условиях, когда нелинейная зависимость заселенности

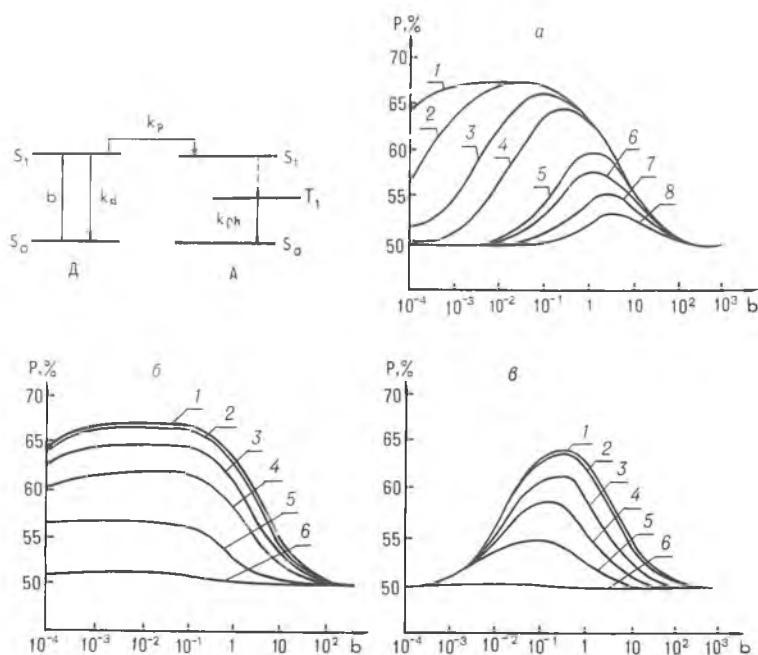


Рис. 1. Схема уровней энергии бихромофора

Рис. 2. Зависимости степени поляризации люминесценции твердого раствора бихромофоров от интенсивности возбуждающего излучения: а — независимое возбуждение:  $k_p/k_i = 10^5$  (1),  $10^4$  (2),  $10^3$  (3),  $10^2$  (4), 10 (5), 5 (6), 2 (7), 1 (8); б, в — часть световой энергии поглощается молекулами акцептора: б  $k_A/b_D = 0$  (1), 0,01 (2), 0,1 (3), 0,3 (4), 1 (5), 10 (6); в  $k_p/k_i = 10^5$  (6), 100 (в)

состояния молекулы донора определяется не насыщением ее уровней, а обменом энергии электронного возбуждения с акцептором\*.

Положим, что молекула донора в этом бихромофоре обладает достаточно высоким квантовым выходом люминесценции, а молекула акцептора имеет высокую вероятность перехода в триплетное состояние, т. е. квантовый выход люминесценции в ней близок к 0. Таким образом, будем рассматривать характеристики люминесценции молекулы донора, а молекула акцептора будет «тушителем люминесценции». Наличие большой вероятности перехода в триплетное состояние у молекулы акцептора желательнее по двум причинам. Во-первых, это устраняет осложнения, которые могут возникнуть из-за вынужденных переходов в акцепторе, а, во-вторых, длительное время жизни возбужденного состояния акцептора позволяет использовать достаточно низкие интенсивности возбуждающего излучения для перевода в возбужденное состояние значительной доли молекул акцептора. В дальнейшем будем говорить о характеристиках люминесценции бихромофора в целом.

Проведем расчет степени поляризации люминесценции такого бихромофора при возбуждении люминесценции линейно поляризованным излучением, спектрально попадающим в полосу поглощения молекулы донора. Для параллельной и перпендикулярной компоненты интенсивности люминесценции можно записать:

$$I_{||} = 2\pi C \int_0^{\pi} X_D(\theta) \cos^2\theta \sin\theta d\theta, \quad (1)$$

$$I_{\perp} = \pi C \int_0^{\pi} X_D(\theta) \sin^3\theta d\theta,$$

где  $C$  — некоторая постоянная,  $\theta$  — угол между направлением поляризации возбуждающего излучения и направлением дипольного момента перехода молекулы донора,  $X_D(\theta)$  — заселенность молекулы донора.

Для рассмотренного нами бихромофора на основании [1, 2] можно записать выражение, связывающее заселенность донора с интенсивностью возбуждающего излучения:

$$X_D(\theta) = \frac{1 + Bb\cos^2\theta}{1 + A + B(b\cos^2\theta + k_j)}, \quad (2)$$

$$A = \frac{k_j + k_p}{b\cos^2\theta}, \quad B = \frac{k_p}{k_{ph}(b\cos^2\theta + k_j + k_{ph})}.$$

Здесь  $b = \frac{\sigma I_{\text{возб.}}}{h\nu_{\text{возб.}}}$ , где  $\sigma$  — сечение поглощения молекулы донора,  $I_{\text{возб.}}$  — плотность мощности возбуждающего света. Константа переноса ( $k_p$ ) определяется из формулы Ферстера [3]:

$$k_p = k_f \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (3)$$

где  $R_0$  — критическое расстояние переноса энергии (ПЭ),  $R$  — расстояние между молекулами донора и акцептора.

Для начала положим, что константа переноса  $k_p \gg k_f$ , т. е. расстояние между молекулами, входящими в состав бихромофора, существенно меньше, чем критический радиус переноса. Кроме этого, спектральные характеристики молекул, входящих в состав бихромофора, позволяют проводить их независимое возбуждение. На рис. 2, а (кривая 1) приведена зависимость степени поляризации люминесценции твердого неориентированного раствора таких бихромофоров от интенсивности возбуждающего излучения при возбуждении линейно поляризованным излучением.

\* Рассмотрение систем, содержащих несколько акцепторов, и переход к неупорядоченным растворам, когда концентрация акцептора существенно превышает концентрацию донора, планируется в отдельной публикации.

ем, спектрально попадающим в полосу поглощения донора. Из данного рисунка видно, что при достаточно низкой интенсивности возбуждения степень поляризации люминесценции такого бихромофора оказывается больше 50 %. (Для определенности мы положили, что предельная степень поляризации люминесценции молекулы донора при возбуждении линейно поляризованным излучением  $P_0 = 50\%$ .)

Остановимся подробнее на причинах, которые привели к такому результату. При достаточно высокой константе скорости ПЭ ( $k_p \gg k_t$ ) после поглощения молекулой донора кванта света вероятность излучательного перехода у этой молекулы донора кванта света переводит молекулу акцептора будет находиться в основном состоянии. Если же молекула акцептора находится в возбужденном состоянии, то донор может испустить квант света. Таким образом, для того чтобы молекула донора испустила квант света, она должна поглотить два кванта света за временной интервал, характеризующийся временем жизни акцептора. Первый поглощенный молекулой донора квант света переводит молекулу акцептора в возбужденное состояние, а второй может привести к испусканию кванта излучения молекулой донора. При этом зависимость интенсивности люминесценции данного бихромофора от интенсивности возбуждения является квадратичной. Следствием квадратичности этой зависимости и является повышение степени поляризации люминесценции бихромофора до величины, превышающей значение предельной степени поляризации. Повышение интенсивности возбуждающего излучения до величины, при которой происходит насыщение триплетного уровня акцептора, приводит к падению поляризации люминесценции молекул донора до значения предельной степени поляризации люминесценции (см. рис. 2, а, кривая 1). Это обусловлено тем, что при таких значениях интенсивности возбуждающего излучения вероятность поглощения молекулой донора квантов света становится довольно большой, и в результате молекула акцептора практически не влияет на люминесценцию донора (лишь малая доля поглощенных донором квантов расходуется на поддержание акцептора в возбужденном состоянии).

Очевидно, что условие  $k_p \gg k_t$  может нарушаться при увеличении расстояния между молекулами донора и акцептора. На рис. 2, а (кривые 2—8) представлены зависимости степени поляризации люминесценции такого бихромофора от интенсивности возбуждения при различных значениях констант безызлучательного ПЭ между молекулами донора и акцептора. Обращает на себя внимание качественно отличный ход этой зависимости при  $k_p \sim k_t$  по сравнению с  $k_p \gg k_t$ .

Такая немонотонность данной зависимости может быть объяснена следующими причинами. При малой интенсивности возбуждения, когда интенсивности возбуждающего излучения явно не достаточно для насыщения триплетных состояний молекул акцептора, доля бихромофоров, у которых «выключен» ПЭ на акцептор, оказывается незначительной. С другой стороны, значение квантового выхода бихромофора, у которого молекула акцептора находится в основном состоянии, не стремится к 0, а определяется выражением:  $\varphi_0 = k_t / (k_t + k_p)$ . Изменение доли бихромофоров, у которых «выключен» акцептор, не будет существенным образом приводить к изменению квантового выхода донора в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения. Поэтому значение степени поляризации люминесценции остается порядка 0,5. При достаточно больших интенсивностях возбуждения изменение интенсивности возбуждения будет приводить к изменению квантового выхода люминесценции бихромофора и, следовательно, к росту степени поляризации люминесценции бихромофора. При достаточно больших интенсивностях возбуждающего излучения, когда практически все молекулы акцептора будут находиться в возбужденном состоянии, значение квантового выхода бихромофора будет стремиться к значению квантового выхода молекулы донора в отсутствие акцептора и, следовательно, опять не будет зависеть от интенсивности возбуждения, и степень поляризации станет равной 0,5.

До сих пор мы полагали, что спектры поглощения донора и акцептора достаточно разнесены и возможно возбуждение молекулы донора без затрагивания молекул акцептора. Однако, учитывая специфику формы

спектров поглощения сложных молекул, следует отметить, что данное допущение не всегда реализуемо. Поэтому рассмотрим, какое влияние на изучаемые нами процессы может оказать тот факт, что при возбуждении молекул донора некоторая часть световой энергии непосредственно поглощается молекулами акцептора (см. рис. 2,б и 2,в). Как видно из рис. 2,б и 2,в, с увеличением «самостоятельного» поглощения молекулы акцептора эффект влияния акцептора на поляризационные характеристики люминесценции донора снижается. Действительно, с ростом доли излучения, которое приводит к непосредственному возбуждению молекул акцептора, в возбужденном состоянии растёт доля молекул акцептора, которая получила энергию не от молекул донора в результате ПЭ, а в результате непосредственного возбуждения. Поэтому, поскольку, как мы полагали, взаимные ориентации молекулы донора и акцептора, входящих в состав бихромофора, между собой независимы, то после поглощения кванта света акцептором «включенной» окажется молекула донора бихромофора, ориентация которой по отношению к возбуждающему излучению хаотична. В результате, несмотря на квадратичную зависимость интенсивности флуоресценции бихромофора от интенсивности возбуждающего излучения, степень поляризации окажется меньше, чем если бы возбуждающее излучение не поглощалось акцептором.

1. Горбачевич С. К., Гулис И. М. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 1991. № 3. С. 26.

2. Сахарук С. А., Горбачевич С. К. // ЖПС. 1994. Т. 60. № 5—6. С. 416.

3. Ермолаев В. И., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.

Поступила в редакцию 21.11.94.

УДК 535.37:530.182

О. Д. АСЕНЧИК, В. В. МОГИЛЬНЫЙ

## САМОМОДУЛЯЦИЯ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ НАСЫЩЕНИИ

The ensemble of three-level absorbing nonmovable centers with saturated metastable states is considered under radiationless energy transfer processes. Migration slowing-down due to the metastable state saturation can not be explained by the decrease of average ground state population only. Another sufficient reason is selfinduced microscopic ordering in a form of compact groups. A pair correlation function is proposed to be used for the quantitative description of this phenomenon.

В работе [1] было указано на значительное отличие в характере насыщения трехуровневых донорных центров в неупорядоченных двухкомпонентных системах с миграционно-ускоренным тушением электронно-возбужденных состояний при наличии (вязкий раствор) и отсутствии (жесткий раствор) перемешивания компонентов. Различие связывалось с фотоиндуцируемой микроупорядоченностью взаимного расположения донорных центров в основном состоянии, модулирующей транспорт энергии электронного возбуждения и ее последующий захват акцепторами.

Целью настоящей работы является количественная оценка характеристик подобной микроупорядоченности в однокомпонентных системах с жесткозакрепленными поглощающими центрами, связанными безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения в условиях самовоздействия, вызванного насыщением.

Примем следующую кинетическую схему, описывающую процессы создания возбуждения, его трансформацию и транспорт:

