

Изменение дифракционной эффективности при приложении напряжения к системе существенно зависит от параметров ψ и χ , т. е. от состояния поляризации падающей волны. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости дифракционной эффективности первого порядка от напряжения. Приведенные результаты находятся в хорошем соответствии с выводами, следующими из формулы (7). При совпадении плоскости поляризации падающего излучения с направлением ориентации ЖК на поверхности ($\psi = \frac{\pi}{2}$) наблюдается максимальное изменение дифракционной эффективности под действием приложенного напряжения (от 2 % до 26 %, см. рис. 2, кривая 1). Если азимут падающего излучения равен нулю ($\psi = 0$), то эффективность η_1 меняется от 1,5 % до 8 % (кривая 2). Небольшое изменение η_1 в этом случае связано с дефектами в ориентации ЖК.

Экспериментальная зависимость дифракционной эффективности нулевого порядка компоненты линейно поляризованного излучения, выделяемой поляризатором, от приложенного напряжения представлена на рис. 3 (кривые 1 и 2). Как видно из рисунка, при полной переориентации ЖК поляризация падающего излучения при дифракции практически сохраняется.

Теоретические зависимости (см. рис. 3, кривые 3, 4) рассчитаны при значениях параметров, близких к условию эксперимента и в предположении линейной зависимости показателя преломления n_e от управляющего напряжения. Различие теоретических и экспериментальных кривых обусловлено нелинейной зависимостью n_e от напряжения и неравномерной переориентацией ЖК по толщине ячейки.

Список литературы

1. Дурасов В. М., Рубанов А. С., Сташкевич И. В. // Тез. докл. V Всесоюз. конференц.: Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново, 1985. Т. 2. С. 144.
2. Дурасов В. М., Рубанов А. С., Сташкевич И. В., Чалей А. В. // ЖПС. 1985. Т. 43. № 1. С. 129.
3. Барковский Л. М., Борздов Г. Н., Федоров Ф. И. Волновые операторы в оптике. Минск, 1983. (Препринт № 304 ИФ АН БССР).
4. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978.

Поступила в редакцию 20.01.86.

УДК 535.37

В. А. ГАЙСЕНКО, А. И. СЛОБОДЯНЮК, Ш. ФОХТ

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Использование лазеров для возбуждения люминесценции сложных молекул стимулировало исследования люминесценции при многоквантовом возбуждении, и в частности ступенчато-возбуждаемой коротковолновой люминесценции (КЛ) [1—4]. Из-за малого времени жизни КЛ поляризована даже в маловязких растворителях [1—4]. Деполяризация КЛ может быть вызвана процессами релаксации, развивающимися как в промежуточном, так и в конечном возбужденном состояниях. Учет деполяризации КЛ в ряде случаев является существенным. Так, например, в [3] анализ поляризационных зависимостей КЛ позволил сделать вывод о конкуренции ступенчатого и двухфотонного поглощения, в [4] — обнаружить кумуляцию энергии синглетных молекул.

Теория деполяризации КЛ за счет броуновского вращения рассматривалась в работах [5, 6]. В настоящем сообщении обсуждается концентрационная деполяризация (КД) КЛ.

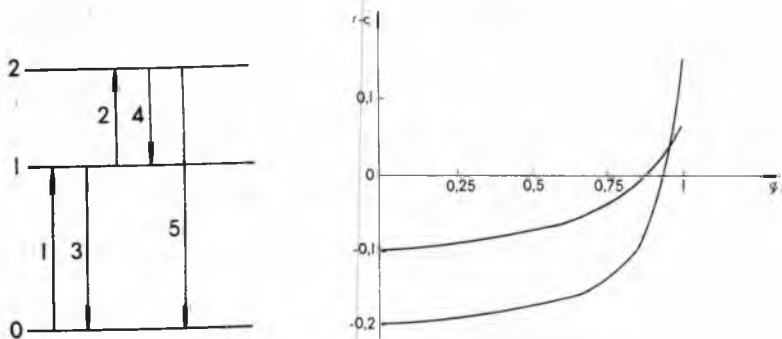


Рис. 1. Схема уровней и переходов:

1, 2 — скорость поглощения, 3, 4 — скорость спонтанной дезактивации; 5 — КЛ

Рис. 2. Зависимость анизотропии испускания КЛ от параметра $q_i(t_1)$ при $q_2=0$:

1 — $d_{01} \parallel d_{12} \parallel d_{21}$, $c = 0.5$; 2 — $d_{01} \parallel d_{21} \perp d_{12}$, $c = 0$

Будем исходить из схемы уровней и переходов на рис. 1, пренебрегая насыщением состояний, т. е. считая скорости вынужденных переходов 1 и 2 малыми по сравнению со скоростью спонтанных процессов дезактивации 3 и 4 соответственно.

Рассмотрим случай, когда возбуждение осуществляется импульсами малой длительности (δ -импульсами), так что переход в канале $0 \rightarrow 1$ происходит в момент $t=0$, а в канале $1 \rightarrow 2$ — в момент t_1 . Тогда интенсивность КЛ с единичным вектором поляризации e_α запишется (с точностью до константы) следующим образом:

$$I_\alpha = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 (e_\alpha d_{21})_\Omega^2 (e_1 d_{01})_{\Omega_1}^2 \times \\ \times (e_2 d_{12})_{\Omega_2}^2 G_1(\Omega_1, \Omega_2, t_1) G_2(\Omega_2, \Omega, t_1'). \quad (1)$$

Здесь e_1 и e_2 — единичные векторы поляризации внешних световых потоков; d_{ij} — единичный вектор поляризации перехода $i \rightarrow j$; $t_1' = t - t_1$; $G_1(\Omega_1, \Omega_2, t_1)$ и $G_2(\Omega_2, \Omega, t_1')$ — функции Грина, описывающие релаксацию анизотропного распределения молекул и населенности возбужденных состояний; Ω_1 , Ω_2 и Ω определяют (через углы Эйлера) ориентацию молекул в моменты времени 0, t_1 и t соответственно.

Далее будем предполагать, что решение задачи о концентрационной деполаризации при одноквантовом возбуждении люминесценции из состояния 1 и состояния 2 известно. Пусть закон КД люминесценции из i -го состояния при одноквантовом возбуждении последнего δ -импульсом имеет вид

$$\frac{r_i(t)}{r_{0i}} = q_i(t), \quad (2)$$

где r_i — анизотропия испускания; r_{0i} — ее предельное значение. Тогда функция Грина для данного состояния может быть представлена в виде:

$$G_i(\Omega, \Omega', t) = f_i(t) \left(q_i(t) \delta(\Omega - \Omega') + \frac{1}{8\pi^2} (1 - q_i(t)) \right), \quad (3)$$

где $f_i(t)$ — нормированный $\left(\int_0^\infty f_i(t) dt = 1 \right)$ закон затухания люминесценции из состояния i . В формуле (3) предполагается, что молекулы распределены изотропно и неподвижны.

Выражение (3) можно обосновать, используя известное соотношение

между анизотропией испускания и квантовым выходом первоначально возбужденных молекул [7].

На основании (1) и (3) получим:

$$I_{\alpha} = f_1(t_1) f_2(t_1') \left[q_1(t_1) q_2(t_1') < (e_{\alpha} d_{20})^2 (e_1 d_{01})^2 (e_2 d_{12})^2 > + \right. \\ + \frac{1}{3} q_2(t_1') (1 - q_1(t_1)) < (e_2 d_{21})^2 (e_{\alpha} d_{20})^2 > + \\ + \frac{1}{3} q_1(t_1) (1 - q_2(t_1')) < (e_1 d_{01})^2 (e_2 d_{12})^2 > + \\ \left. + \frac{1}{27} (1 - q_1(t_1)) (1 - q_2(t_1')) \right]. \quad (4)$$

Угловые скобки здесь означают изотропное ориентационное усреднение. Результаты такого усреднения для практически важных случаев, когда векторы e_1 , e_2 параллельны либо перпендикулярны друг другу, приведены в таблице.

Результаты ориентационного усреднения

Ориентация векторов	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	β_1	β_2
$e_1 = e_2 = e_{\alpha}$	2	4	4	4	16	1	2
$e_1 = e_2 \perp e_{\alpha}$	6	12	-2	-2	-8	1	2
$e_1 \perp e_2 = e_{\alpha}$	6	-2	-2	+12	-8	2	-1
$e_2 \perp e_1 = e_{\alpha}$	6	-2	12	-2	-8	2	-1
$e_1 \perp e_2 \perp e_{\alpha} \perp e_1$	16	-10	-10	-10	16	2	-1

Примечание:

$$a) < (e_{\alpha} d)^2 (e_1 d_1)^2 (e_2 d_2)^2 > = \frac{1}{210} [a_1 + a_2 (d_1 d_2)^2 + a_3 (d d_1)^2 + a_4 (d d_2)^2 + a_5 (d_1 d_2) (d_2 d) (d d_1)];$$

$$б) < (e_1 d_1)^2 (e_2 d_2)^2 > = \frac{1}{15} [\beta_1 + \beta_2 (d_1 d_2)^2].$$

Формула (4) дает решение поставленной задачи при условии, что известны временные законы КД и обеднения возбужденных состояний. Установление этих законов представляет традиционную задачу линейной спектроскопии сложных молекул [7].

Время жизни высоких возбужденных состояний 5 очень мало [8] поэтому даже при использовании пикосекундных импульсов населенность состояния 2 можно рассчитывать в квазистационарном приближении. Тогда в формуле (4) следует провести интегрирование по t_1' . Если длительность импульса возбуждения в канале $0 \rightarrow 1$ также значительно больше времени жизни состояния 1, необходимо провести интегрирование и по t_1 .

Выражение (4) позволяет найти достаточно общее выражение для анизотропии испускания КЛ. Обозначив эту величину r , а ее значение в отсутствие миграции — r_{02} , нетрудно показать, что

$$r = r_{02} q_2(t_1') \left[1 + \frac{r_{12} - r_{02}}{r_{02}} \cdot \frac{1 - q_1(t_1)}{1 - q_1(t_1) (1 - < (e_1 d_{01})^2 (e_2 d_{12})^2 >)} \right], \quad (5)$$

где $r_{12} = 3(< (e_2 d_{21})^2 (e_2 d_{12})^2 > - < (e_x d_{21})^2 (e_2 d_{12})^2 >)$, индексы z и x относятся к осям лабораторной системы координат.

Как видно из (5), кинетика КД при ступенчатом возбуждении зави-

сит от взаимной ориентации дипольных моментов переходов и поляризационных условий возбуждения.

Экспериментально вопрос о КД КЛ за счет миграции энергии по высшим электронным состояниям сложных молекул в настоящее время не изучен. Данные работы [9] указывают на возможность такого процесса. При его изучении может возникнуть необходимость учета или исключения влияния на поляризацию КЛ миграции энергии в состоянии I . Формулы (4) и (5) могут быть полезны для этих целей.

Заметим также, что концентрационную зависимость анизотропии испускания или поляризации КЛ можно использовать и для изучения миграции энергии по нижним возбужденным состояниям. При этом в силу малого квантового выхода КЛ отпадает необходимость учета перепоглощения люминесценции. Кроме того, как видно из рис. 2, анизотропия испускания КЛ достаточно чувствительна к наличию миграции энергии по промежуточным возбужденным состояниям, меняясь наиболее быстро в области значений параметра $q_1(t_1)$ порядка единицы, т. е. при малых концентрациях или на начальном этапе развития миграции. Это позволяет, используя для изучения миграции по состояниям s_1 сложных молекул поляризованную люминесценцию не из s_1 , а из более высоких состояний, повысить чувствительность при изучении начальных этапов КД.

Приведенные выше результаты получены без учета насыщения состояния I . В более общем случае, когда населенность этого состояния нельзя считать малой, необходимо исходить из выражения.

$$I_{\alpha} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega d\Omega_1 d\Omega_2 (e_{\alpha} d_{20})^2 n_1(\Omega_1, 0) \times \\ \times (e_2 d_{12})^2 G_1(\Omega_1, \Omega_2, t_1) G_2(\Omega_2, \Omega, t_1'), \quad (6)$$

где

$$n_1(\Omega_1, 0) = \frac{1}{8\pi^2} (1 - \exp(-3\sigma_{01}N(e_1 d_{01})^2)) \quad (7)$$

— начальная населенность состояния I ; σ_{01} — сечение поглощения в канале $0 \rightarrow 1$; N — интегральная за импульс плотность потока фотонов.

На основании (6) и (3)

$$I_{\alpha} = f_1(t_1) f_2(t_1') \left[q_1(t_1) q_2(t_1') <(e_{\alpha} d_{20})^2 (e_2 d_{12})^2 n_1(\Omega, 0)> + \right. \\ + q_2(t_1') (1 - q_1(t_1)) <n_1(\Omega, 0)> <(e_{\alpha} d_{20})^2 (e_2 d_{12})^2> + \\ + \frac{1}{3} q_1(t_1) (1 - q_2(t_1')) <n_1(\Omega, 0) (e_2 d_{12})^2> + \\ \left. + \frac{1}{9} (1 - q_1(t_1)) (1 - q_2(t_1')) <n_1(\Omega, 0)> \right], \quad (8)$$

а выражение для анизотропии испускания в данном случае имеет вид

$$r = r_{02} q_2(t_1') \left(1 + \frac{r_{12} - r_{02}}{r_{02}} \frac{(1 - q_1(t_1)) <n_1(\Omega, 0)>}{(1 - q_1(t_1)) <n_1(\Omega, 0)> + 3q_1(t_1) <n_1(\Omega, 0) (e_2 d_{12})^2>} \right).$$

Здесь r_{12} определяется так же, как и в (5),

$$r_{02} = \frac{<n_1(\Omega, 0) (e_2 d_{12})^2 ((e_z d_{21})^2 - (e_x d_{21})^2)>}{<n_1(\Omega, 0) (e_2 d_{12})^2>}$$

— зависящее от энергии накачки в первом канале предельное значение анизотропии испускания КЛ. Расчет этой величины особых трудностей не представляет (методику таких расчетов см. в [10]). По мере увеличения энергии накачки ориентационное распределение молекул в состоянии I стремится к изотропному [11], при этом r_{02} стремится к r_{12} , и влияние миграции по промежуточным состояниям на анизотропию КЛ нивелируется.

При стационарном или квазистационарном возбуждении во втором канале выражение (8), так же как и (4), может быть усреднено по t_1 . Однако подобная операция по отношению к t_1 при возбуждении достаточно длительным импульсом в канале $0 \rightarrow 1$ в данном случае не применима. Дело в том, что в условиях насыщения в стационарном режиме миграция энергии сказывается на населенности состояний [12], что не учтено в приведенных выше выражениях. При необходимости расчеты для случая стационарного возбуждения состояния 1 можно выполнить, используя результаты работы [12].

Список литературы

1. Lin H.-B., Torp M. R. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 47. N 3. P. 442.
2. Богданов В. Л., Ключков В. П., Непорент Б. С. // Оптика и спектр. 1977. Т. 43. Вып. 6. С. 1184.
3. Гайсенок В. А., Дударев И. А., Кадум М., Клищенко А. П. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1980. № 1. С. 34.
4. Гайсенок В. А., Клищенко А. П., Саржевский А. М., Слободянюк А. И. // Оптика и спектр. 1984. Т. 56. Вып. 2. С. 371.
5. Гайсенок В. А., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М. // ЖПС. 1978. Т. 28. Вып. 5. С. 827.
6. Sato H., Kawasaki M., Kasatani K. // Chem. Phys. 1984. V. 83. N 3. P. 451.
7. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1971.
8. Галанин М. Д., Чижикова З. А. // ЖПС. 1982. Т. 37. Вып. 6. С. 1010.
9. Ермолаев В. Л., Крашениников А. А., Любимцев В. А., Шабля А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. № 4. С. 709.
10. Гайсенок В. А., Саржевский А. М. Анизотропия люминесценции и поглощения многоатомных молекул. Минск, 1986.
11. Грибковский В. П., Степанов Б. И. Введение в теорию люминесценции. Минск, 1963.
12. Воропай Е. С., Гайсенок В. А., Дударев И. А. и др. // ЖПС. 1977. Т. 26. Вып. 4. С. 678.

Поступила в редакцию 26.12.85.

УДК 535.37

Ю. И. МИКСЮК, И. М. ГУЛИС, С. К. ГОРБАЦЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РЕАКЦИЮ ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ 3-МЕТОКСИБЕНЗАНТРОНА

Известен ряд экспериментальных результатов [1—5], указывающих на то, что в жидких системах, время ориентационной релаксации в которых значительно меньше времени затухания флуоресценции, должны существовать достаточно медленные по сравнению со временем жизни молекулы в возбужденном состоянии релаксационные процессы, которые в силу флуктуационной природы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) проявляются в зависимости положения спектра флуоресценции от частоты возбуждения [1, 2] и релаксации мгновенного спектра со временем после момента возбуждения [4, 5]. Одним из таких процессов является, например, трансляционная релаксация в микрообъемах трехкомпонентной жидкости [4].

В жидких системах, подверженных фотопротолитическим реакциям, наблюдались также зависимости протонной ассоциации [2] и диссоциации [3] от длины волны возбуждения. Авторы [2, 3] предполагают, что на ход фотопротолитических реакций влияют ММВ, однако однозначной интерпретации экспериментальных результатов и подробного анализа роли ММВ в реакциях фотопереноса протона в [2, 3] не приводится.

Цель предлагаемой работы — исследование влияния ММВ на динамику реакции фотоприсоединения протона сложной молекулой в поляр-