

И. М. ГУЛИС, А. И. КОМЯК

**ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ УРОВНЕЙ
НА ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ**

Ранее [1, 2] нами обнаружено, что при переносе энергии (ПЭ) между сложными молекулами, электронные уровни которых неоднородно уширены за счет флуктуаций межмолекулярных взаимодействий, имеет место ряд эффектов: длинноволновый сдвиг спектра люминесценции с повышением концентрации; рост степени поляризации при переходе к возбуждению на длинноволновом краю спектра поглощения; рост степени поляризации и уменьшение времени затухания на коротковолновом краю спектра люминесценции при возбуждении частотами полосы поглощения в области максимума и выше. Общей причиной наблюдаемых зависимостей является превышение вероятности ПЭ с молекул, обладающих более высокими частотами $O-O$ -перехода, над вероятностью обратного ПЭ, обусловленное различием в интегралах перекрытия «индивидуальных» спектров люминесценции и поглощения [1, 2].

Нами высказано предположение [1], что при ПЭ в условиях неоднородного уширения электронных уровней (НУЭУ) кинетика затухания должна иметь неэкспоненциальный характер. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование спектральных зависимостей кинетики затухания и концентрационной деполаризации люминесценции, а также мгновенных спектров люминесценции при ПЭ в условиях НУЭУ.

Объектами исследования служили описанные в [1, 2] пленки поливинилового спирта (ПВС), содержащие 3-аминофталимид. Кинетика затухания измерялась на импульсном флуорометре, описанном в [3]. Возбуждение производилось в области максимума спектра поглощения.

На рис. 1, а показаны кривые затухания (1, 2) для 3-аминофталимида. Наблюдаются существенные различия в ходе кривых затухания при регистрации на коротковолновом (1) и длинноволновом (2) краях спектра люминесценции. Затухание при регистрации на краях спектра существенно неэкспоненциальное (при регистрации вблизи максимума — близко к экспоненциальному). Величина $k(t) = -\frac{dI}{dt} / I(t)$, не зависящая от времени в случае экспоненциального затухания и равная $1/\tau_{\text{фл}}$ ($\tau_{\text{фл}}$ — время жизни флуоресценции), при регистрации на коротковолновом краю спектра люминесценции уменьшается по мере затухания (см. рис. 1, а, кривая 1'), а при длинноволновой регистрации резко возрастает на начальных стадиях затухания (кривая 2'). На поздних стадиях затухания кривые 1' и 2' сближаются. Обнаружено, что различия в ходе кривых затухания постепенно исчезают по мере снижения концентрации.

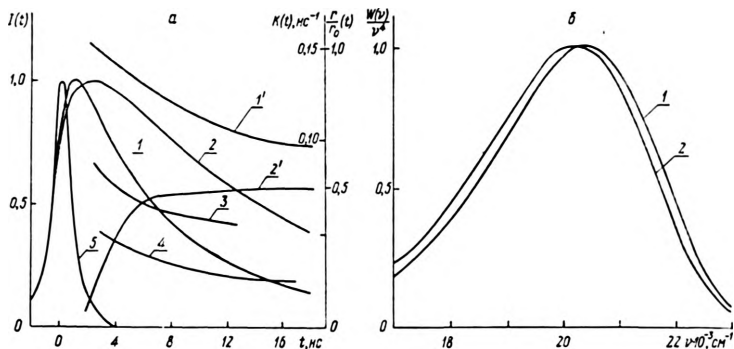


Рис. 1. Экспериментальные зависимости (3-аминофталимид в ПВС, $C = 10^{-2}$ М, $\nu_a \approx 27,7 \cdot 10^3$ см $^{-1}$). а — $I(t)$ (1, 2); $I(t)/I_0(t)$ (3, 4); $k(t)$ (1', 2'), возбуждающий импульс (5). $\nu_p = 23,5 \cdot 10^3$ (1, 1', 3), $17,6 \cdot 10^3$ см $^{-1}$ (2, 2', 4). б — мгновенные спектры. $t_1 = 4$ (1), $t_2 = 17$ нс (2)

Для получения мгновенных спектров люминесценции регистрировались кривые затухания $I(t, \nu_i)$ для ряда частот ν_i в спектре испускания. Определялись численно площади под кривыми затухания: $I(\nu_i) =$

$$= \int_0^{t'} I(t, \nu_i) dt, \quad t' \gg \tau_{\text{фл.}}$$

Регистрировался стационарный спектр люминесценции $I_{\text{ст}}(\nu)$. Из полученных данных вычислялись мгновенные спектры люминесценции для ряда времен t_k .

Мгновенные спектры люминесценции изображены на рис. 1, б для $t = 4$ нс (1) и 17 нс (2). Спектр испускания на поздних стадиях затухания сдвинут в область низких частот относительно мгновенного спектра на ранних стадиях.

Для теоретического описания спектральных характеристик молекул при НУЭУ будем пользоваться схемой «элементарной ячейки» [4] и ограничимся рассмотрением случая $\tau_{\text{фл.}} \ll \tau_R$, где τ_R — время ориентационной релаксации. В рамках допущений, сделанных в [4], пусть $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ — спектральные коэффициенты Эйнштейна в поглощении и вынужденном испускании для переходов между уровнями, из которых исходный для поглощения является равновесным. Тогда для переходов, в которых исходный для поглощения уровень характеризуется энергией ориентационного взаимодействия W_{1j} , а конечный — W_{2j} , спектральные коэффициенты Эйнштейна запишутся в виде $B_{12}(\nu + \Theta_j)$ и $B_{21}(\nu + \Theta_j)$, где $\Theta_j = [W_{1j} + (\Delta W_2 - W_{2j})]/h$; ΔW_2 — величина энергетического зазора между равновесным и предельно высоким неравновесным уровнем для возбужденного состояния (ΔW_1 — то же для основного состояния).

Выделим объем V и заполним его N молекулами, координаты которых задаются случайными числами. Произвольным образом выберем первую молекулу, вокруг которой построим меньший объем v , но достаточно большой для того, чтобы вероятность выхода энергии за пределы v при ПЭ была незначительной. Опишем ПЭ между m молекулами, попавшими в v , с помощью системы дифференциальных уравнений [5]:

$$\dot{\omega}_j = -\omega_j (A + d) - \sum_{i=1}^m K_{ji} \omega_j + \sum_{i=1}^m k_{ij} \omega_i; \quad \omega_1(0) = 1, \quad \omega_j(0) = 0. \quad (1)$$

Здесь w_j — вероятность заселенности возбужденного состояния; A и d — вероятности переходов с испусканием и безызлучательных; $k_{ij} \neq k_{ji}$ — вероятности ПЭ; $k_{ij} = (A + d) (R_{0ij}^6 / R_{ij}^6)$; R_{ij} — расстояние между молекулами; $R_{0ij}^6 = R_0^6 \delta_{ij}$, где R_0 — критическое расстояние ПЭ для пары молекул со спектрами $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$, а

$$\delta_{ij} = \left[\int_0^\infty B_{21}(\nu + \Theta_i) B_{12}(\nu + \Theta_j) d\nu \right] / \left[\int_0^\infty B_{21}(\nu) B_{12}(\nu) d\nu \right]$$

есть отношение интегралов перекрытия. Величины Θ_i , Θ_j задаются случайными числами, распределенными на интервале $(0, [\Delta W_1 + \Delta W_2]/h)$ с плотностью, пропорциональной плотности распределения молекул по W_{ij} .

После нахождения путем расчета на ЭВМ решения $w_{ik}(t)$ системы (1) для набора объемов типа v_k , содержащих по m_k молекул, можем вычислить

$$B_{21}(\nu_b, \nu_p, N/V, t) = \sum_k \sum_{i=1}^{m_k} B_{21}(\nu_p + \Theta_{ik}) w_{ik}(t) B_{12}(\nu_b + \Theta_{ik}). \quad (2)$$

Здесь $\sum_k$ означает суммирование по большому числу объемов типа v_k (усреднение), ν_b и ν_p — частоты возбуждения и регистрации. Выражение (2) содержит как кинетики затухания для различных ν_b , ν_p и концентраций $C = N/V$, так и мгновенные спектры для различных ν_b , C и t .

Принимая, что первоначально возбужденная молекула дает в аннотропию испускания r вклад, равный предельному значению r_0 , а остальные молекулы — нулевой вклад, получаем

$$r(\nu_b, \nu_p, C, t)/r_0 = [\sum_k B_{21}(\nu_p + \Theta_{ik}) w_{ik}(t) B_{12}(\nu_b + \Theta_{ik})] / B_{21}(\nu_b, \nu_p, C, t).$$

Результаты расчета спектральных и временных характеристик люминесценции приведены на рис. 2. Для удобства сравнения теории с экспериментом (см. рис. 1) элементарные спектры задавались близкими к

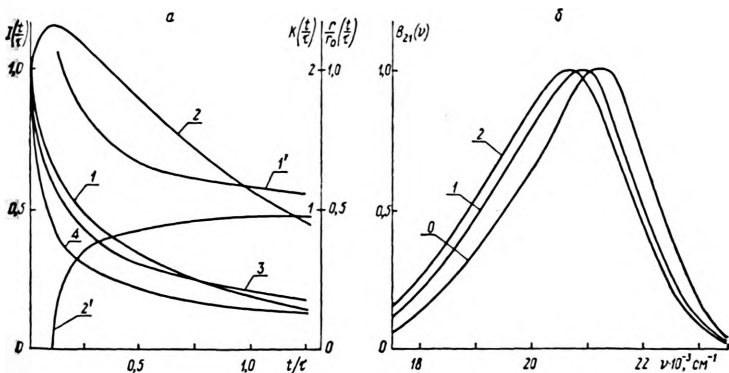


Рис. 2. Расчетные зависимости ($C/C_0 = 1,55$, $\nu_b = 26 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). а — $I(t)/I_0$ (1, 2); $r/r_0(t/\tau)$ (3, 4); $K(t/\tau)$ (1', 2'). $\nu_p = 22,5 \cdot 10^3$ (1, 1', 3), $18,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (2, 2', 4). б — мгновенные спектры. $t_0 = 0$ (0), $t_1 = 0,25$ (1), $t_2 = 1,375\tau$ (2)

спектрам 3-аминофталимида в ПВС; частоты возбуждения и регистрации, времена t_1 и t_2 для рис. 2 близки к экспериментальным (см. рис. 1). Функция распределения по W_{ij} в соответствии с моделью элементарной ячейки [4] использовалась, как и в [2], вида $\varphi(W_{ij}) = g_1 \exp[-W_{ij}/kT]$, в расчете полагалось $g_1 = \text{const}$. Несмотря на сделанные допущения, как видно из сравнения рис. 1 и 2, имеет место совпадение общего характера расчетных и полученных в эксперименте зависимостей. Следовательно, используемая модель в целом правильно описывает процессы, протекающие при ПЭ в условиях НУЭУ.

Кривые 3 и 4 рис. 2, *a* изображают рассчитанные зависимости относительной анизотропии испускания от времени для высокочастотной и низкочастотной регистрации соответственно. Более быстрое падение анизотропии испускания при низкочастотной регистрации объясняется тем, что молекулы с низкими частотами электронного перехода в значительной степени получают энергию за счет переноса. Была предпринята попытка получить экспериментальные зависимости анизотропии испускания от времени. Измерялись кривые затухания вертикальной и горизонтальной компонент. Необходимый для расчета анизотропии испускания коэффициент определялся из независимо измеренной стационарной анизотропии испускания и интегралов по времени от кинетик поляризованных компонент. Результаты измерений приведены на рис. 1, *a* (кривые 3 и 4); g_0 полагалось равным 0,3. Начальный этап падения анизотропии ускользает от регистрации в связи с тем, что возбуждающий импульс обладает конечной длительностью, а падение анизотропии испускания на начальных этапах происходит чрезвычайно быстро. Тем не менее, из сравнения кривых 3 и 4 рис. 1, *a* и 2, *a* можно сделать вывод о качественном соответствии хода экспериментальных и теоретических зависимостей анизотропии для различных частот регистрации.

Экспериментальные результаты, аналогичные описанным, получены для 1-анилино-8-нафталинсульфоната и эскулина в пленках ПВС и для 4-амино-N-метилфталимида в пленках полиметилметакрилата. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета позволяет сделать заключение об универсальном характере обнаруженных спектральных зависимостей временных характеристик люминесценции.

Авторы выражают признательность С. К. Горбачеву за выполнение расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулис И. М., Комяк А. И.—ЖПС, 1977, т. 27, № 5, с. 841.
2. Гулис И. М., Комяк А. И.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 2, с. 307.
3. Демчук М. И., Дмитриев С. М., Чернявский А. Ф.—ПТЭ, 1975, № 3, с. 100.
4. Томин В. И.—Опыт и спектр., 1975, т. 38, № 2, с. 274.
5. Förster Th.—Ann. Phys., 1948, v. 2, № 1—2, p. 55.

Поступила в редакцию
04.12.78.

Кафедра биофизики

УДК 53.07/08+53.001.5

С. Ю. ЯНОВСКИЙ, В. Л. КОЛПАШНИКОВ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФУНКЦИЙ РЕЛАКСАЦИИ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОВОГО ПОТОКА ДЛЯ СРЕД С ТЕПЛОВОЙ ПАМЯТЬЮ

В последнее время интенсивное развитие получили исследования неклассических моделей переноса тепла. Много работ посвящено гиперболическому уравнению теплопроводности, основанному на гипотезе Максвелла — Каттанео, учитывающей время релаксации теплового потока τ , [1—3],