

О ВОЗМОЖНОСТИ ОРИЕНТАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ

В.И.Томин, В.Л.Шнеерсон

*Белорусский государственный университет и.м. В.И.Ленина
220030, Минск*

Поступила в редакцию 20 марта 1991 г.

Из аналитической модели, созданной авторами для описания кинетики анизотропии неоднородного ансамбля дипольных молекул, следует существование эффекта ориентации возбужденных молекул люминофора в процессе конфигурационной релаксации к равновесному состоянию.

В работе авторов ¹ предложена аналитическая модель кинетики деполяризации люминесценции сферических дипольных молекул люминофора в полярных жидких растворах. Кинетика молекул люминофора, согласно ¹, предполагалась обусловленной двумя факторами: 1) вращательной броуновской диффузией (с характерным временем τ_B); 2) вынуждающим силовым моментом \vec{M} , действующим на электрический диполь $\vec{\mu}_e$ возбужденной молекулы со стороны реактивного поля \vec{R} неравновесной (по Франк - Кондону) сольватной оболочки (характерное время исчезновения этого момента совпадает со временем τ_R перехода сольвата в равновесное состояние). Относительное влияние этих двух механизмов на процессы релаксации определяется, в частности, величиной параметра $\beta = \tau_B/\tau_R$.

Функция распределения ориентаций диполей сферически-симметричных молекул $f(\theta, t)$ представлялась в виде ряда по полиномам Лежандра:

$$f(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(t) P_n(\cos \theta). \quad (1)$$

Вторая гармоника $A_2(t)$ разложения (1) полностью определяет временную зависимость анизотропии поляризации излучения $r(t)$. В ¹ путем решения кинетического уравнения для $f(\theta, t)$, включающего оба упомянутых механизма релаксации, найдены точные аналитические выражения функции $r(t)$.

В этой статье мы сообщаем о новом эффекте, вытекающем из полученных в ¹ решений - эффекте ориентации возбужденных дипольных молекул люминофора в процессе конфигурационной релаксации. Он имеет место при относительно медленно ($\beta < 1$) релаксирующей сольватной оболочке.

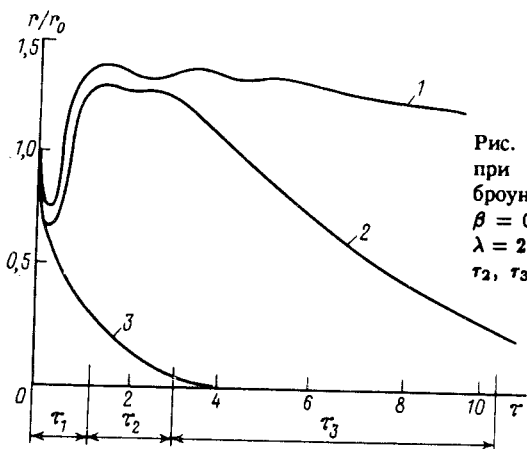


Рис. 1. Временная зависимость анизотропии излучения при различных соотношениях между временами броуновской и конфигурационной релаксаций: 1 - $\beta = 0,1$; 2 - $\beta = 0,5$; 3 - $\beta = 5$. Во всех случаях $\lambda = 25$. Отмечены характерные интервалы времени τ_1 , τ_2 , τ_3 , соответствующие рис.2

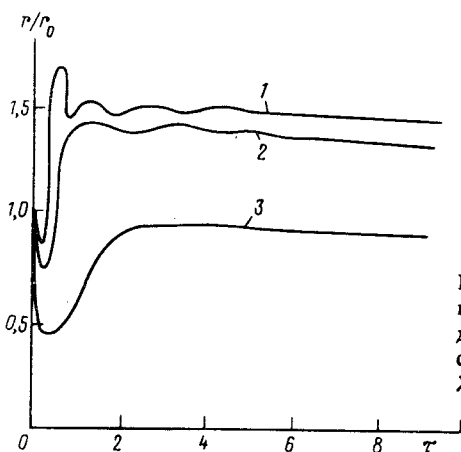


Рис. 2. Временная зависимость анизотропии излучения при различных значениях константы λ взаимодействия дипольного момента молекулы с реактивным полем ее сольватной оболочки: 1 - $\lambda = 50$; 2 - $\lambda = 25$; 3 - $\lambda = 13$. Во всех случаях здесь $\beta = 0,1$

На рис.1 и 2 представлены графики аналитических решений $r(\tau)$ в функции относительного времени $\tau = t/\tau_B$ для различных случаев при возбуждении линейно поляризованным светом. Как видно из рисунков во всех случаях $r(\tau)$ имеет три отчетливо выраженных участка с разным ходом кинетики (обозначены τ_1 , τ_2 и τ_3 на рис.1) Сразу после импульса возбуждения наблюдается падение функции $r(\tau)$ до минимального значения с последующим ее ростом в

течение времени τ_1 до максимального значения r_{max} . После этого отчетливо видны быстро затухающие пульсации анизотропии в течение временного интервала τ_2 , причем все это время значения $r(\tau)$ существенно превосходят предельные значения $r_{пр} = r(0)$, следующие из теории Левшина - Перрена. На участке τ_3 происходит разрушение ориентации возбужденных молекул.

Таким образом, участок τ_2 представленных рисунков, можно интерпретировать как возникновение ориентационно упорядоченного состояния возбужденных молекул в процессе конфигурационной релаксации, которая начинается в сольвате тотчас после акта возбуждения.

Представленные на рис.1 и 2 графики показывают, что эффект ориентации наблюдается при малых величинах параметра $\beta \lesssim 1$. Величина эффекта растет со значением $\lambda = \frac{\mu_e R}{kT}$; при $\lambda < 13$ $r_{max} = r_{пр}$. Наиболее сильно эффект проявляется для больших значений λ (например, 25 и 50).

Качественное объяснение эффекта ориентации состоит в следующем. При небольших значениях β реактивное поле в масштабе диффузионного времени $\tau \sim 1$ меняется слабо. Поэтому, после этапа броуновской деполаризации ($\tau \lesssim 1$) управление кинетикой переходит к сохранившему еще свое значение вынужденному моменту $\vec{M} = [\mu_e \vec{E}]$. Он переориентирует разупорядоченные диффузией диполи μ_e преимущественно в направлении локального поля и, в конечном счете, возникающая ориентация объясняется ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями молекул сольвата. Следовательно, можно говорить об эффекте ориентации возбужденных молекул полем ван-дер-ваальсовских сил.

Следует отметить, что эффект имеет место для возбуждения раствора всеми частотами света, попадающими в полосу поглощения молекул неоднородного ансамбля, который создает неравновесную конфигурацию молекул в сольвате

Экспериментальная проверка эффекта оптической ориентации представила бы, по нашему мнению, определенный интерес, поскольку до сих пор в процессе релаксации возбужденного состояния наблюдалось только разрушение поляризации, создаваемой светом.

Полученные зависимости открывают возможность для четкого разделения определения на основе экспериментальных данных характеристик различных видов движения молекул в сольвате и сольвата как надмолекулярного образования в жидком состоянии.

Эффект ориентации возбужденных молекул может быть использован для создания устройств с динамической поляризационной памятью.

Авторы выражают благодарность Блохину А.П. за обсуждение результатов работы и Гутковскому А.В. за расчеты на ПЭВМ.

Литература

1. Томин В.И., Шнейерсон В.Л. ЖЭТФ, 1990, 98, 1204.
2. Немкович Н.А., Мацейко В.И., Рубинов Л.Н., Томин В.И. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 780.