

УДК 535.372

УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ ФОТОПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ¹

Г. А. Кецле², М. Г. Кучеренко²

Исследованы вопросы управления кинетикой замедленной флуоресценции посредством тепловой стимуляции триплетных (Т) возбужденных центров, аннигилирующих с мигрирующими в полимерной матрице $^1\Delta_g$ -возбуждениями молекулярного кислорода. Система подвергалась дополнительному воздействию лазерного импульса, обедняющего населенность Т-центров в произвольный момент времени t_0 . Изучена зависимость отклика от ряда параметров, характеризующих систему и внешнее воздействие. Отдельно рассмотрены проявления факторов нелинейности и межчастичных корреляций.

Наиболее оптимальными методами воздействия на объект как с исследовательской, так и с прикладной точек зрения, являются методы, позволяющие осуществить быстрое изменение параметров системы, по возможности – бесконтактным образом. В данной работе, главным образом на примере аннигиляционных процессов, мы рассмотрим, как изменяется кинетика нелинейных фотореакций при воздействии на систему резонансного лазерного излучения, которое, с одной стороны, приводит к перераспределению населенностей возбужденных состояний, а с другой – способствует активации процессов посредством локального термического инициирования. Полученные результаты могут облегчить выбор необходимого фактора внешнего воздействия для управления кинетикой молекулярных реакций.

¹Статья написана по материалам доклада, сделанного Г. А. Кецле на XX Вавиловских чтениях в ФИАНе 27 марта 1996 г.

²Оренбургский государственный университет.

Локальный разогрев активированной системы лазерным излучением. Динамика температурных полей

Температурное поле разреженной системы тепловых центров

Рассмотрим случай, когда система электронно-возбужденных молекул, находящихся в триплетном состоянии (T -центров), подвергается импульсному лазерному воздействию, индуцирующему $T_1 \rightarrow T_n$ переходы в них. Некоторые из активированных дополнительным резонансным излучением молекул в результате безызлучательных процессов становятся центрами тепловыделения. В зависимости от вида их распределения в матрице реализуются различные тепловые режимы, отражающие характер взаимодействия тепловых источников и определяющие температурную релаксацию. Для сильноразбавленных растворов T -центры могут считаться изолированными друг от друга в отношении их взаимовлияния через тепловые потоки. При больших концентрациях, когда имеет место тепловое взаимодействие, можно выделить два качественно различных случая. При коррелированном распределении центров с образованием ими ассоциатов возникают тепловые кластеры, динамика температурных полей внутри и вокруг которых, в свою очередь, будет зависеть от того, осуществляется ли тепловое взаимодействие между кластерами или нет. Наконец, распределение молекул в матрице может быть статистически однородным, но локальные температурные поля существенно различными в зависимости от того, в какой области матрицы они формируются: в зоне случайных разрежений концентрации или в зоне флуктуационных кластеров.

В простейшем случае изолированных тепловых источников можно считать, что количество теплоты q , выделившееся на T -центре, мгновенно "усваивается" объемом первой координационной сферы с характерным размером r_0 из молекул матрицы, с установлением начальной температуры Δu ,

$$\Delta u(r, 0) = \frac{3q}{c\rho 4\pi r_0^3} \theta(r_0 - r), \quad (1)$$

где c, ρ – удельная теплоемкость и плотность матрицы, $\theta(r)$ – единичная ступенчатая θ -функция.

Используя выражение для сферической функции Грина $G(r, \rho; t, 0)$ задачи Коши для уравнения диффузии и учитывая начальное распределение (1), получаем следующее выражение, определяющее динамику температурного поля $u(r, t)$ от уединенного источника:

$$u(r, t) = u_0 + \int_0^{\infty} \Delta u(\rho) G(r, \rho; t, 0) 4\pi \rho^2 d\rho. \quad (2)$$

Поскольку центры отстоят друг от друга достаточно далеко, относительно небольшое количество выделившегося на них тепла распределяется по матрице, не приводя к существенному увеличению ее среднеобъемной температуры, а значит источники не "подогревают" друг друга и "холодные" T -центры (не поглотившие фотон). Изменения в наблюдаемой в экспериментах кинетике термоактивированной замедленной флуоресценции возникают за счет изменившегося (увеличившегося) вклада саморазогретых T -центров в суммарную интенсивность свечения.

Динамика температурных полей от кластеризованных и флуктуационных тепловых источников

В модели с гетерогенным распределением активных молекул в матрице область локализации частиц представляется в виде шара радиуса R_c и полагается, что тепловое взаимодействие зон повышенной плотности центров не имеет места. Для простоты можно считать, что распределение концентрации молекул $n(\mathbf{r})$ в зоне их сосредоточения зависит только от модуля вектора \mathbf{r} , то есть угловая зависимость $n(\mathbf{r})$, если она и имела место, устранена в результате соответствующей процедуры углового усреднения. По существу в этой модели используется метод среднего поля, вследствие чего детали тепловой структуры теряются.

В случае, когда частицы в матрице распределены статистически однородно, ощутимый разогрев системы будет иметь место лишь в флуктуационных кластерах T -центров.

Будем считать, что расположение ближайших тепловых источников таково, что все они равномерно распределены по поверхности некоторой сферы радиуса R , окружающей рассматриваемый центр. Шаровая область такого типа представляет собой флуктуационную полость, вероятность образования которой определяется пуассоновским распределением тепловых источников. Задание граничных условий на поверхности сферы, радиус R которой является случайной величиной, можно осуществить лишь решая задачу сопряжения, то есть сшивая внутри- и внешнесферные температуры и тепловые потоки. Однако радиальное распределение температуры внутри флуктуационной полости можно определить также, решая задачу Коши для выделенного центра и заданного распределения источников, то есть не задавая граничных условий на сфере S_R .

Тепловые источники второй и последующих "координационных сфер" будут "ощущаться" в точках полости как эффективный, распределенный по объему тепловой источник. Интегрирование вкладов от всех источников при формировании температурного поля полости $u(r, t)$ ($r \in [0, R]$) следует производить по всей области $r > R$. Таким образом, величина u , помимо функциональной зависимости от аргументов r и t , имеет еще параметрическую зависимость от R

$$u(r, t|R) = u_0 + \frac{q}{c\rho V_0} \int_0^{r_0} G(r, \rho; t, 0) 4\pi\rho^2 d\rho + \frac{\alpha q}{c\rho} \int_R^{\infty} n_T(\rho) G(r, \rho; t, 0) 4\pi\rho^2 d\rho. \quad (3)$$

Здесь $V_0 = (4/3)\pi r_0^3$ – объем микрообласти, окружающей выделенный тепловой центр; αn_T – концентрация T -центров, поглотивших фотон. Первое слагаемое в правой части (3) – это температура матрицы до теплового инициирования (фон); второе – добавочная температура от изолированного источника, расположенного в центре полости; третье – добавочная температура, обусловленная влиянием эффективной внешнесферной среды. В конечных выражениях для интенсивности наблюдаемой термолюминесценции производится усреднение по радиусу полости.

В проводимых экспериментах [1] система T -центров в полимерной матрице подвергалась импульсному лазерному воздействию (тепловой удар) в некоторый момент времени $t = t_0$. С этого мгновения временная зависимость интенсивности термоактивированной замедленной флуоресценции отклонялась от экспоненциального закона, что находит подтверждение в развитой модели температурной динамики. Сравнение результатов измерений с итоговыми формулами производилось по критерию наилучшего согласия расчетного и экспериментального полей, в результате чего определялось оптимальное значение одного (или нескольких) из неизвестных параметров модели, например, температурного скачка Δu или коэффициента температуропроводности матрицы a^2 .

Результаты численного моделирования показывают, что при типичных значениях коэффициента температуропроводности $a^2 \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ характерный временной интервал, в котором осуществляется "остывание" саморазогретых T -центров имеет величину $\sim 10^{-8} \text{ с}$. При этом размер зоны "мгновенного разогрева" r_0 принимался равным 100 \AA . При увеличении этого параметра на порядок временной диапазон развития теплового режима увеличивается на два порядка. Физически размер зоны устанавливается

скоростью термализации, то есть зависит от участия конкретных каналов релаксации энергии, которые присущи данной полимерной структуре.

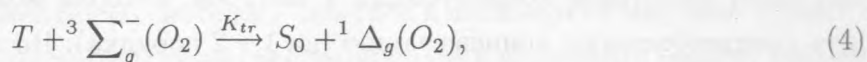
Для $q \sim 1$ эВ, $c \sim 10^3$ Дж/кг К, $\rho \sim 10^3$ кг/м³ и $r_0 \sim 10^{-8}$ м величина Δu составляет лишь 0,1 К, то есть теплоемкость зоны слишком велика, чтобы ее нагрев был ощутимым. Но уже при $r_0 \sim 10^{-9}$ (10 Å – размер первой координационной сферы из молекул матрицы) величина Δu достигает значения 100 К, что может обусловить существенные изменения в кинетике свечения. Увеличение характерного временного диапазона процесса будет иметь место и при уменьшении коэффициента температуропроводности a^2 , то есть при замедлении утечки тепла из зоны разогрева. Это обстоятельство характеризуется наличием автомодельной переменной $r_0/\sqrt{a^2 t}$. Расчеты показывают, что в модели изолированных источников при значениях параметров $a^2 = 2 \cdot 10^{-2}$ см²/с, $r_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $u_0 = 293$ К, $\alpha = 0,4$ характерный временной масштаб изменений температурного поля имеет величину порядка десятков наносекунд. При этом величина Δu уже через 10 наносекунд после теплового инициирования релаксирует от значений в несколько десятков градусов Кельвина до 1 – 2 К. В кластерной модели значения дополнительных параметров составляли $R_c = 10^{-5}$ см; $q = 1,25 \cdot 10^{-19}$ Дж. При этом типичные значения начального температурного скачка достигали 10 К, а кинетика релаксации величины Δu до 1 К разворачивалась в микросекундном диапазоне времен. В этом модельном варианте начальное значение параметра Δu пропорционально локальной начальной концентрации Т-центров, которая может значительно превосходить среднеобъемную концентрацию (на 1 – 2 порядка). По этой причине значение для $n_T \sim 10^{19}$ см⁻³, использованное в расчетах, нельзя рассматривать как чересчур завышенное. В то же время, широкий набор неточно определенных констант, входящих в формулу для Δu , требует представления величины начального температурного скачка в качестве оптимизируемого параметра. В тех же случаях, когда величина Δu задана достаточно точно, определяемым параметром может являться коэффициент температуропроводности a^2 или какая-либо другая константа.

Селективное лазерное усиление флуктуаций скорости реакции $A + B \rightarrow 0$

Управление ходом бимолекулярного процесса можно осуществить, изменяя не только концентрацию реагентов, но и константу скорости реакции K [2]. Имеющая место зависимость величины K от температуры позволяет использовать для этой цели метод локального термического инициирования – импульсный нагрев реакционной зоны лазерным излучением. Эффективность термоинициирования наиболее высока, когда в

роли тепловых источников выступают сами реагирующие частицы, либо частицы агрегированные с реагентами в малой пространственной области. В результате диссипации энергии поглощенного лазерного импульса в каждой микрообласти устанавливается локальный тепловой и кинетический режим. Увеличение скорости реакции в "разогретых" зонах приводит к повышению вкладов от процессов второго порядка в кинетику локальных сигналов. Эффект тем ощутимее, чем больше число тепловых сенсibilизаторов находится в них. Для таких областей нелинейный кинетический режим был доминирующим и до термоинициирования, а после него он становится еще более ярко выраженным. Эффекты такого рода обнаружены в полимерных пленках с внедренными молекулами органических красителей и они дают возможность изменения выхода реакции в зависимости от энергии лазерного импульса, позволяя рассматривать лазерное термостимулирование как метод управления скоростью реакции дезактивации электронных возбуждений и переключения ее порядка.

В гетерогенных средах (пористые стекла, полимеры) число частиц, попавших в зону преимущественной локализации (пору), представляет собой случайную величину. В каждой такой микрообласти имеет место локальный кинетический режим реакции – с той или иной степенью нелинейности, определяемой долей аннигиляции в суммарном процессе распада возбуждений. Например, вследствие сенсibilизированной генерации $^1\Delta_g$ -состояний O_2 в реакции



скорость $T - ^1\Delta_g(O_2)$ -аннигиляции пропорциональна квадрату числа T -центров N_0 , "приготовленных" в начальный момент времени $t_0 = 0$ в выделенной микрополости:

$$\left(\frac{dn_T}{dt}\right)_{ann} = \left(\frac{dn_\Delta}{dt}\right)_{ann} = -K_{ann}n_T(t)n_\Delta(t) = -K_{ann}N_0^2f(t|N_0, N_{ox}). \quad (5)$$

Здесь n_M – концентрация частиц сорта M ; K_{ann} – константа скорости $T - ^1\Delta_g$ -аннигиляции; $f(t|N_0, N_{ox})$ – зависящая от времени часть произведения n_Tn_Δ , включающая в себя параметры N_0 и N_{ox} – число молекул O_2 в полости. Флуктуации N_0 в порах обуславливают, таким образом, как изменения амплитуды скорости реакции (5), так и изменения временного поведения этой величины. Наблюдаемая интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) $I_{DF}(t)$ определяется суперпозицией локальных сигналов

$$I_{DF}(t|N_0, N_{ox}) = \varphi P_S K_{ann} N_0^2 f(t|N_0, N_{ox}),$$

взвешенных с пуассоновскими факторами $P(N_0)$ и $P(N_{ox})$:

$$I_{DF}(t) = \varphi P_S K_{ann} \sum_{N_0} \sum_{N_{ox}} P(N_0) P(N_{ox}) N_0^2 f(t|N_0, N_{ox}). \quad (6)$$

Здесь φ – квантовый выход флуоресценции, P_S – вес синглетного канала в аннигиляции, $P(N) = \langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle) / N!$, $\langle N \rangle$ – среднее число частиц в поре.

Часть поглощенной энергии лазерного импульса диссипирует, что приводит к росту температуры в полостях с ненулевым числом N_0 . Температурный скачок ΔU в поре пропорционален величине N_0 , что влечет за собой зависимость K_{ann} от N_0 через температуру: $K_{ann} = K_{ann}(U(t|N_0))$. Тогда усреднение (6) по пуассоновскому распределению должно производиться без выноса K_{ann} за знак суммы по N_0 , что позволительно было делать лишь до термоинициирования:

$$I_{DF}(t) = \varphi P_S \sum_{N_0} \sum_{N_{ox}} K_{ann}(U(t|N_0)) P(N_0) P(N_{ox}) N_0^2 f(t|N_0, N_{ox}, K(U)). \quad (7)$$

Увеличение скорости $T^{-1} \Delta_g(O_2)$ -аннигиляции в "разогретых" порах приводит к повышению вкладов от процессов второго порядка в кинетику локальных сигналов $I_{DF}(t|N_0, N_{ox})$. Эффект тем ощутимее, чем больше N_0 . Другими словами, нелинейный кинетический режим становится более ярко выраженным, чем до термоинициирования. Эффект увеличения роли пор с большим N_0 после теплового удара иллюстрирует рис. 1. Смещение центра распределения $I_{DF}(t|N, U)$ в сторону больших N_0 после разогрева является следствием возрастающей зависимости $K_{ann}(N_0)$. Возможность селективного воздействия на систему связана с наличием корреляций между мощностью тепловых источников в поре – с одной стороны, и степенью нелинейности кинетики и амплитудой $I_{DF}(t|N_0)$ – с другой.

Лазерное управление кинетикой населенностей возбужденных состояний реагентов.

Другим каналом управления кинетикой нелинейной реакции бимолекулярной аннигиляции является светоиндуцированное изменение концентрации n_T в результате необратимой цепочки переходов $T_1 \rightarrow T_m \sim S_n$ [3].

Покажем, как с помощью импульсного лазерного воздействия может быть изменена кинетика аннигилирующих частиц с переключением, или без него, порядка реакции и

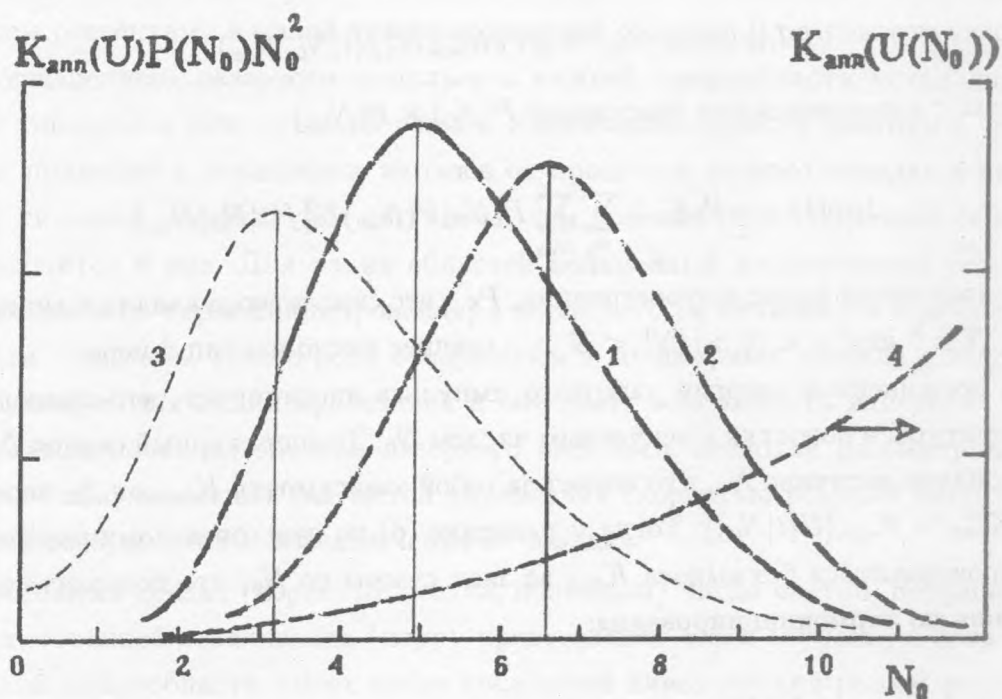


Рис. 1. Распределение интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(N_0)$ по порам с разным числом триплетных молекул N_0 . 1 – $I_{DF}(N_0)$ до начала термоиницирования, 2 – $I_{DF}(N_0)$ после термоиницирования, 3 – распределение Пуассона для триплетных молекул по порам, 4 – зависимость $K_{ann}(N_0)$ после термоиницирования.

осуществлено управляемое тушение сопутствующей люминесценции. Полученные результаты могут найти применение при разработке элементной базы электроники, в частности – создании оптического элемента линии задержки.

Если миграция молекул O_2 в матрице достаточно эффективна, пространственные корреляции в распределении реагентов несущественны. При синхронном протекании рассматриваемых процессов в различных точках матрицы справедливо формально-кинетическое описание. Параметрическая зависимость кинетики $I_{DF}(t)$ от n_0 обусловлена, главным образом, фактором n_{Δ} . Закон же дезактивации $n_T(t)$ не зависит от изменений, происходящих с n_0 , поэтому сигнал фосфоресценции люминофора изменяется лишь по амплитуде. Селективное δ -импульсное лазерное воздействие на T -центры в некоторый момент времени t_0 приводит к мгновенному обеднению населенности $n_T(t_0)$.

Это, в свою очередь, влечет за собой однородное по t понижение кинетической кривой для $n_T(t)$ и специфическую трансформацию кинетики для $n_\Delta(t)$, отражаемую формулами ($t > t_0$)

$$n_T(t) = \eta^{-1} n_0 \exp(-\alpha t), \quad 0 < \eta^{-1} < 1, \quad (8)$$

$$n_\Delta(t) = n_\Delta(0, t_0|t) + n_\Delta(t_0, t|t), \quad (9)$$

где

$$n_\Delta(\theta_1, \theta_2|t) = K_\Sigma n_\Sigma \int_{\theta_1}^{\theta_2} n_T(\tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - (K_\Delta + K_\Sigma) \int_\tau^t n_T(\tau') d\tau' \right] d\tau. \quad (10)$$

– концентрация $^1\Delta_g$ -возбуждений O_2 , генерированных в интервале (θ_1, θ_2) и избежавших дезактивации к моменту времени t . Поскольку при $\tau > t_0$ амплитуда функции $n_T(\tau)$ "сжимается" в η раз при переходе через точку разрыва t_0 , то изменяются условия генерации $^1\Delta_g$ -кислорода и условия аннигиляции его с T -центрами, в том числе и для тех $^1\Delta_g$ -возбуждений, которые возникли до момента t_0 . Обращает на себя внимание конкуренция между генерацией $^1\Delta_g$ -возбуждений O_2 T -центрами и $T^{-1} \Delta_g$ -аннигиляцией. С одной стороны, функция $n_T(t)$ фигурирует в качестве подынтегрального фактора в (10) и с ее ростом увеличивается значение интеграла ($^1\Delta_g$ -генерация). С другой – интеграл $\int n_T(\tau) d\tau$ присутствует со знаком минус в показателе экспоненты в (10), обуславливая быстрое ее затухание с ростом $n_T(t)$ и, тем самым, уменьшение величины $n_\Delta(t)$ (аннигиляция). Учитывая скачок n_T в точке t_0 для слагаемого $n_\Delta(0, t_0|t)$, можно записать

$$n_\Delta(0, t_0|t) = K_\Sigma n_{ox} \exp \left[-(K_\Delta + K_\Sigma) \int_{t_0}^t \eta^{-1} n_T(\tau) d\tau - \frac{t}{\tau_\Delta} \right] \times \quad (11)$$

$$\times \int_0^{t_0} n_T(\tau) \exp \left[\frac{\tau}{\tau_\Delta} - (K_\Delta + K_\Sigma) \int_\tau^{t_0} n_T(\tau') d\tau' \right] d\tau.$$

Временная зависимость интенсивности ЗФ $I_{DF}(t)$ в этом случае необычна:

$$I_{DF}(t > t_0) = \text{const } n_0 \eta^{-1} \exp(-\alpha t) [n_\Delta(0, t_0|t) + n_\Delta(t_0, t|t; \eta)]. \quad (12)$$

Она отражает эффективную аннигиляцию обедненного ансамбля T -центров с заготовленными при $t \leq t_0$ n_Δ -возбуждениями. Заметим, что даже в линейном варианте теории

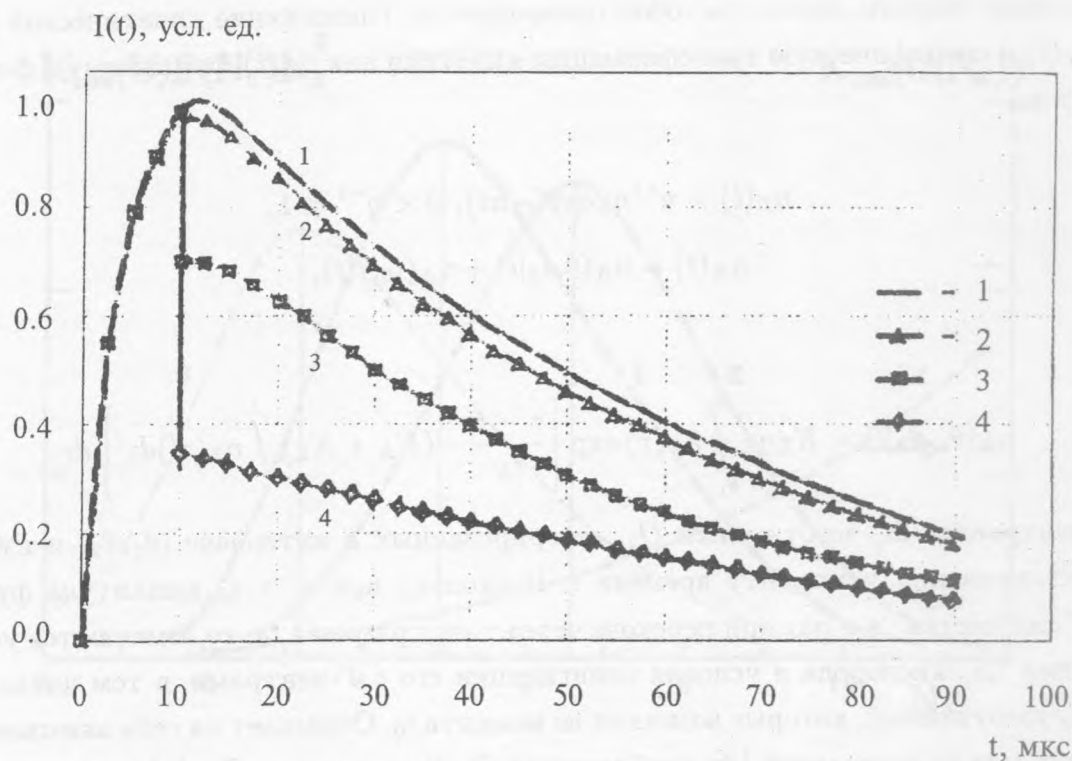


Рис. 2. Экспериментальные временные зависимости интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции эритрозина в пленке поливинилбутираля (концентрация красителя $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$): невозмущенная (кривая 1) и трансформированные посредством дополнительного лазерного импульса (2 – 7,5 мДж; 3 – 20 мДж; 4 – 115 мДж). Сплошными линиями представлены соответствующие расчетные зависимости, полученные в модели среднего поля.

среднего поля, когда интеграл в показателе экспоненты из (10) не определяет порядка величины показателя, кинетика $I_{DF}(t)$ трансформируется в результате лазерного иницирования.

Таким образом, появляется возможность управления кинетикой ЗФ, нечувствительной к накачке, без переключения порядка реакции.

Учет межчастичных корреляций

В этой связи произведем подробный анализ (с учетом корреляционных эффектов) линейного варианта кинетики, тем более, что в этом случае возможно построение квадратурного решения задачи [4 – 5]. Мгновенное обеднение концентрации T -центров из-

меняет условия для $T^{-1} \Delta_g$ -аннигиляции еще по одной причине. К моменту времени t_0 получает определенное развитие динамика относительного распределения T -центров и ${}^1\Delta_g$ -возбуждений O_2 , отражаемая функцией парного распределения $f_{T\Delta}(r, t)$. Анализируя кинетику с этого мгновения, мы имеем не только уже созданную для аннигиляции систему партнеров (чего не было в начальный момент $t = 0$), но и благоприятную для реакции пространственную ее организацию. Действительно, истинно начальное ($t = 0$) $T^{-1} \Delta_g$ -распределение носит ярко выраженные отрицательные корреляции, унаследованные от коррелированного распределения T -центров [4]. По произведенным ранее оценкам [5] на прохождение "мертвой зоны" радиуса $R \sim 40 \text{ \AA}$ диффундирующая в матрице молекула O_2 в ${}^1\Delta_g$ -состоянии затрачивает время $t_d \sim 20 - 40 \text{ пс}$. Этот масштаб соизмерим с характерным временным интервалом наблюдаемых процессов, и по этой причине начальные корреляции реагентов будут значительно влиять на формирование кинетики ЗФ. К моменту же времени t_0 провалы на малых расстояниях $r_0 < r < R$ в $T^{-1} \Delta_g$ -распределении для пар, образованных при $t < t_0 - t_d$, уже существенно сглаживаются, обуславливая изменения в кинетике аннигиляции. Простое разбиение на характерные компоненты квадратурного выражения для $I_{DF}(t)$, полученного в [4 - 5], приводит к результату ($t > t_0$)

$$I_{DF}(t) = \varphi p_S K(\infty) n_{\Sigma} \eta^{-1} n_T(t) \left[\int_0^{t_0} n_T(\tau) K(\tau) \exp\left(\frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}}\right) \int_0^{\infty} \times \right. \quad (13)$$

$$\left. \times F(\xi, \tau|t) d\xi d\tau + \int_{t_0}^t \eta^{-1} n_T(\tau) K(\tau) \exp\left(\frac{\tau-t}{\tau_{\Delta}}\right) \int_0^{\infty} F(\xi, \tau|t) d\xi d\tau \right],$$

где

$$K(t) = 4\pi D_{\Sigma} r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right)$$

– поток Смолуховского на реакционный T -центр, $D_{\Sigma(\Delta)}$ – коэффициент диффузии молекул O_2 в ${}^3\Sigma_g^{-}({}^1\Delta_g)$ -состоянии, r_0 – радиус реакции. Фактор $F(\xi, \tau|t)$ характеризует стадию диффузионного сближения партнеров по аннигиляции:

$$F(\xi, \tau|t) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{(\xi + r_0) \xi \theta(\xi + 2r_0 - R) \tilde{f}_{T\Sigma}(\xi + r_0, \tau)}{[4D_{\Delta}(t - \tau)]^{3/2}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right].$$

Функция $\theta(\xi + 2r_0 - R) \tilde{f}_{T\Sigma}(\xi + r_0, \tau)$ задает распределение (по ξ) $T^{-1} \Delta_g$ -пар, образованных в момент τ , а функция $\exp\left[-\frac{\xi^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right]$ определяет диффузионное сглаживание "обедненной зоны" радиуса $R - r_0$ в $T^{-1} \Delta_g$ -распределении.

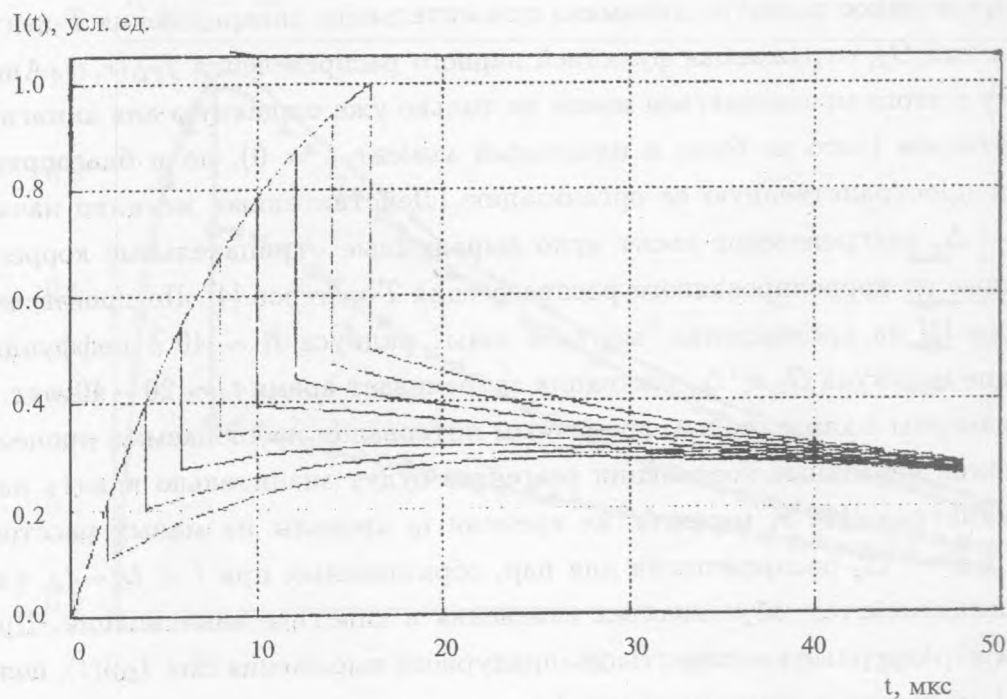


Рис. 3. Расчет кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции по формулам (8) – (12) модели среднего поля для различных значений параметра t_0 . Значения других параметров: $K_{\Sigma} = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $K_{\Delta} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $n_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_{\Sigma} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\Delta} = 15 \text{ мкс}$, $\tau_T = 770 \text{ мкс}$, $\eta = 2$.

Временная зависимость интенсивности аннигиляционной ЗФ эритрозина, получаемая для кислородопроницаемых пленок окрашенного поливинилбутирала не подвергавшихся деаэрированию, показана на рис. 2. Импульсное инициирование системы в начальный момент времени $t = 0$ осуществлялось второй гармоникой излучения Nd:YAG лазера (532 нм, 30 нс, 10 мДж), а повторное воздействие в момент t_0 – основной гармоникой рубинового лазера (694 нм, 30 нс, 115 мДж). По окончании действия импульса рубинового лазера наблюдались характерные провалы в сигналах люминесценции (ЗФ и фосфоресценции) и триплет-триплетного поглощения эритрозина, связанные с резким изменением населенности $n_T(t_0)$ нижележащего триплетного уровня [3]. Минимизация функционала среднеквадратичных отклонений экспериментального и расчетного полей наблюдалась при значениях параметров $K_{\Sigma} \sim 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $K_{\Delta} \sim 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $n_0 =$

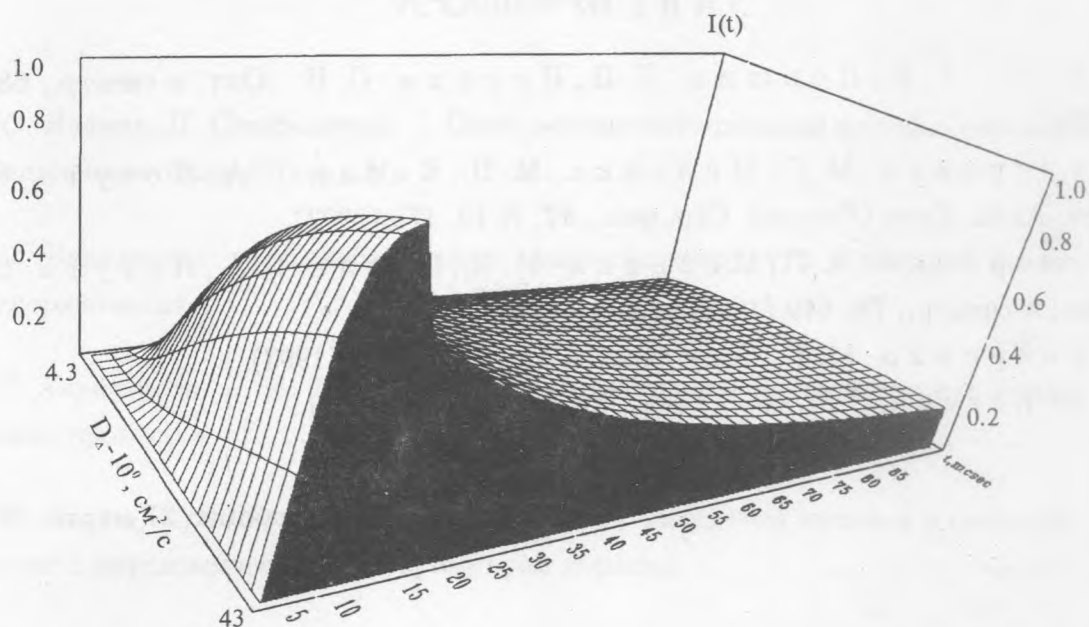


Рис. 4. Зависимость интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции I от времени t и от коэффициента диффузии синглетного кислорода D_{Δ} . Момент импульсного лазерного воздействия $t_0 = 15$ мкс, $\eta = 1,5$. Шаг изменения $D_{\Delta} - 1,33 \cdot 10^{-9}$ см²/с.

$1 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $n_{\Sigma} = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $\tau_{\Delta} = 15$ мкс, $\tau_T = 770$ мкс, $\eta = 1 - 2,5$ (при максимальном значении параметра η энергия импульса рубинового лазера составляла 115 мДж). Аналогичное поведение сигнала свечения $I_{DF}(t)$ имеет место при возрастании параметра t_0 при неизменном значении величины η (рис. 3).

Расчеты зависимостей $I_{DF}(t|\eta)$ по формуле (13) корреляционной теории представлены на рис. 4. В этом варианте появляется возможность исследования отклика функции $I_{DF}(t)$ на внешнее воздействие (η, t_0) при движении по различным ветвям кинематических параметров: $k_2 = \pi D_{\Sigma}/4r_0^2$, D_{Δ} и R . Результаты расчетов для различных значений D_{Δ} иллюстрируются рисунком 4. Уменьшение параметра D_{Δ} (либо рост корреляционного радиуса R) приводит к сдвигу точки максимума t_m в область больших значений времени.

Проведенное исследование позволяет выбрать наиболее удобный метод оптимального воздействия на систему с целью быстрого изменения ее люминесцентно-кинетических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кецле Г. А., Левшин Л. В., Летута С. Н. *Опт. и спектр.*, **68**, 344 (1990).
- [2] Кучеренко М. Г., Мельник М. П., Кецле Г. А., Летута С. Н. *Изв. Акад. Наук (Россия). Сер. физ.*, **57**, N 12, 175 (1993).
- [3] Кучеренко М. Г., Мельник М. П., Кецле Г. А., Летута С. Н. *Опт. и спектр.*, **78**, 649 (1995).
- [4] Кучеренко М. Г. *Хим. физика*, **12**, N 12, 1581 (1993).
- [5] Кучеренко М. Г. *Chem., Phys.*, **179**, 279 (1994).

Поступила в редакцию 27 марта 1996 г.