

# РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ПОЛОС ПРИМЕСНОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ В СТАЦИОНАРНОМ СПЕКТРЕ ИЗОТРОПНОГО РАСТВОРА

Е.М.Аверьянов

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирского Отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 11 октября 1993 г.

Предсказано различие максимумов  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  поляризованных компонент  $J_{VV}(\nu)$  и  $J_{VH}(\nu)$  стационарного спектра примесной флюоресценции в изотропном растворе, обусловленное корреляцией во времени между ориентационной броуновской диффузией возбужденных флюоресцентных молекул и структурной релаксацией окружающих их молекул матрицы.

1. Расщепление поляризованных спектральных полос конденсированных молекулярных сред обычно ассоциируется с наличием макроскопической структурной анизотропии среды, связанной с дальним трансляционным или ориентационным порядком молекул. Это справедливо для известных типов расщепления поляризованных полос поглощения: резонансного (давыдовского) расщепления экситонных полос в молекулярных кристаллах [1] и его аналога в жидких кристаллах (ЖК) [2], статического расщепления электронных полос примесного поглощения в ЖК и анизотропных полимерных пленках [3,4], расщепления неоднородно-поляризованных полос примесного поглощения в анизотропных средах [5]. Однако в случае стационарной примесной флюктуации расщепление ее поляризованных компонент может иметь место и в изотропном растворе при выполнении ряда указанных ниже условий, реализуемых в эксперименте.

2. Рассмотрим изотропный разбавленный раствор флюоресцентных молекул, поглощающих и излучающих свет в области прозрачности матрицы в отсутствие эффектов обмена возбуждением в системах примесь – примесь и примесь – матрица. Не усложняя физической стороны дела, будем считать флюоресцентные молекулы одноосными, один из осцилляторов поглощения или испускания параллельным молекулярной оси, а другой – ориентированным к ней под углом  $\beta$ . Компонента  $J_{ij}(\nu)$  стационарного спектра примесной флюоресценции имеет вид

$$J_{ij}(\nu) = \int_0^{\infty} dt F(t) I_{ij}(t) \rho(\nu, t), \quad (1)$$

где опущены изотропные коэффициенты, индексы  $i$  и  $j$  относятся соответственно к поляризациям поглощаемого и излучаемого света в лабораторной системе координат,  $F(t) = \exp(-t/\tau_F)/\tau_F$ ,  $\tau_F$  – эффективное время затухания флюоресценции. Независимые компоненты  $I_{VV}(t)$  и  $I_{VH}(t)$  при вертикальной ( $V$ ) и горизонтальной ( $H$ ) поляризациях излучения даются выражениями [6]

$$I_{VV}(t) = 1 + \frac{4}{5} S_{\beta} \exp(-t/\tau_R), \quad I_{VH}(t) = 1 - \frac{2}{5} S_{\beta} \exp(-t/\tau_R), \quad (2)$$

где  $S_\beta = (3 \cos^2 \beta - 1)/2$ ,  $\tau_R$  - время вращательной броуновской релаксации ориентационных корреляционных функций

$$\Phi_{n0}(t) = \langle D_{n0}^2(\Omega_0) D_{n0}^{2*}(\Omega_t) \rangle = 0,2 \exp(-t/\tau_R)$$

с  $n = 0, 2$ .

В соответствии с экспериментом [7-9], форму полосы  $\rho(\nu, t)$  мгновенного спектра флюоресценции в момент времени  $t$ , возбужденной  $\delta$ -образным импульсом при  $t = 0$ , будем считать не зависящей от  $t$ , хотя смещение ее максимума  $\nu_0(t)$  аппроксимируется известным выражением [8,9]

$$\nu_0(t) = \nu_0(\infty) + \Delta\nu \exp(-t/\tau_0), \quad (3)$$

где  $\Delta\nu = \nu_0(0) - \nu_0(\infty)$ . Изменение  $\nu_0(t)$  обусловлено структурной релаксацией окружения флюоресцентных молекул за время их жизни в возбужденном состоянии.

Положение максимума  $\nu_{ij}$  полосы  $J_{ij}(\nu)$  удовлетворяет уравнению

$$\int dt F(t) I_{ij}(t) \rho'(\nu, t) = 0. \quad (4)$$

Поскольку обычно  $\Delta\nu$  значительно меньше полуширины  $\Gamma$  полосы  $\rho(\nu, t)$  [7-9], то решение уравнения (4) можно найти, разлагая производную  $\rho'(\nu, t)$  в ряд по  $\nu - \nu_0(t)$  в окрестности  $\nu_0(t)$  и ограничиваясь линейным приближением. В результате имеем

$$\begin{aligned} \nu_{VV} &= \nu_0 + \frac{4}{5} S_\beta \delta_{\nu R} [1 + \frac{4}{5} S_\beta \tau_R / (\tau_R + \tau_F)]^{-1}, \\ \nu_{VH} &= \nu_0 - \frac{2}{5} S_\beta \delta_{\nu R} [1 - \frac{2}{5} S_\beta \tau_R / (\tau_R + \tau_F)]^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

где использованы обозначения

$$\nu_0 = \int dt F(t) \nu_0(t),$$

$$\delta_{\nu R} = \int dt F(t) \nu_0(t) \exp(-t/\tau_R) - \nu_0 \tau_R / (\tau_R + \tau_F). \quad (6)$$

Величина  $\nu_0$  дает положение максимума полосы

$$\rho(\nu) = \int dt F(t) \rho(\nu, t) = \frac{1}{3} [J_{VV}(\nu) + 2J_{VH}(\nu)], \quad (7)$$

получаемой при магическом угле  $\theta_m = 54,7^\circ$  между поляризациями возбуждающего и анализируемого излучения. Отметим, что при постоянстве формы  $\rho(\nu, t)$  во времени независимо от соотношения  $\Delta\nu$  и  $\Gamma$  формулы (5) являются точными и имеют тот же вид для центров тяжести  $\bar{\nu}_{ij}$  полос  $J_{ij}(\nu)$  с заменой  $\nu_0(t)$  и  $\nu_0$  на центры тяжести  $\bar{\nu}(t)$  и  $\bar{\nu}$  полос  $\rho(\nu, t)$  и  $\rho(\nu)$ .

Подстановка (3) в (6) дает

$$\delta_{\nu R} = \frac{\Delta\nu \tau_0 \tau_R \tau_F^2}{(\tau_0 + \tau_F)(\tau_R + \tau_F)[(\tau_0 + \tau_F)(\tau_R + \tau_F) - \tau_F^2]}. \quad (8)$$

Параметр  $\delta_{\nu R}$ , обуславливающий различие  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$ , характеризует корреляцию во времени между релаксационными процессами вращательной броуновской диффузии возбужденных флюоресцентных молекул и перестройки их координационного окружения. В отличие от рассмотренного ранее [10] влияния корреляции этих релаксационных процессов на поляризационные особенности спектров  $J_{ij}(\nu, t)$ , обсуждаемое здесь различие  $\nu_{ij}$  относится только к стационарному спектру  $J_{ij}(\nu)$  и отсутствует для максимумов  $\nu_{ij}(t) = \nu_0(t)$  полос  $J_{ij}(\nu, t)$  в изотропной фазе [6]. Параметр  $\delta_{\nu R}$  обращается в нуль при выполнении хотя бы одного из следующих:  $\tau_0 \gg \tau_F$ ,  $\tau_R \gg \tau_F$  или обратных им неравенств. Физической причиной различия  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  является то, что при  $S_\beta \Delta\nu > 0$  в компоненту  $J_{VV}(\nu)[J_{VH}(\nu)]$  наибольший вклад дают короткоживущие (долгоживущие) молекулы с более высокочастотным (низкочастотным) положением спектра  $\rho(\nu, t)$ .

3. Переходя к экспериментальным следствиям (5), отметим, что при  $\tau_0 = \tau_R = \tau_F$ ,  $\beta = 0$  и типичном значении  $\Delta\nu \simeq 10^3 \text{ см}^{-1}$  величина расщепления  $\nu_{VV} - \nu_{VH} \simeq 10^2 \text{ см}^{-1}$  вполне доступна экспериментальному наблюдению и сравнима с разностью  $\nu_{xx} - \nu_{zz}$  в стационарном спектре  $J_{ij}(\nu)$  примесной флюоресценции нематических ЖК [6]. При стоксовом возбуждении флюоресценции  $\Delta\nu > 0$  [8,9], и неравенствам  $\beta \gtrsim \theta_m$  соответствуют следующие:  $\nu_{VV} \lesssim \nu_{VH}$ . При антистоксовом возбуждении флюоресценции в вязких растворах  $\Delta\nu < 0$  [7,11], и в случае  $\beta \lesssim \theta_m$  имеем  $\nu_{VV} \gtrsim \nu_{VH}$ .

Различие  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  непосредственно связано со спектральной зависимостью анизотропии флюоресценции

$$r(\nu) = \frac{J_{VV}(\nu) - J_{VH}(\nu)}{J_{VV}(\nu) + 2J_{VH}(\nu)} \quad (9)$$

или степени поляризации флюоресценции  $P(\nu) = 3r(\nu)/[2+r(\nu)]$ . Действительно, используя представление

$$J_{VV}(\nu) = \rho(\nu)[1 + 2r(\nu)], \quad J_{VH}(\nu) = \rho(\nu)[1 - r(\nu)], \quad (10)$$

легко получить для максимумов этих полос выражения

$$\nu_{VV} = \nu_0 + \frac{2r'(\nu_0)/\alpha}{1 + 2[r(\nu_0) - r''(\nu_0)/\alpha]}, \quad (11)$$

$$\nu_{VH} = \nu_0 - \frac{r'(\nu_0)/\alpha}{1 - [r(\nu_0) - r''(\nu_0)/\alpha]},$$

где  $\alpha = |\rho''(\nu_0)|/\rho(\nu_0)$ . В пределах одинаковой точности разложения  $\rho'(\nu, t)$  с учётом (2) выражения (11) переходят в (5) и знак  $r'(\nu_0)$  совпадает со знаком произведения  $S_\beta \Delta\nu$ . Таким образом, различие компонент  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  больше для широких полос  $\rho(\nu)$  с пологим максимумом. Несмотря на то, что факт спектральной зависимости  $r(\nu)$  и  $P(\nu)$  хорошо известен для изотропных растворов с релаксацией  $\nu_0(t)$  [8,9], различие компонент  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  могло восприниматься до сих пор как проявление паразитных деполяризующих приборных факторов [9].

4. Таким образом, различие максимумов  $\nu_{VV}$  и  $\nu_{VH}$  стационарных компонент  $J_{VV}(\nu)$  и  $J_{VH}(\nu)$  поляризованной примесной флюоресценции в изотропных растворах расширяет наши представления об анизотропных спектральных

свойствах изотропных сред и возможности практического использования этих свойств. Оптимизация параметров  $\tau_0$ ,  $\tau_R$  и  $\Delta\nu$  с целью увеличения разности  $\nu_{VV} - \nu_{VH}$  может быть достигнута соответственно путем изменения температуры (вязкости) и полярности растворителя. Изменением угла  $\theta$  между поляризацией возбуждающего и анализируемого излучений можно осуществить непрерывную перестройку максимума полосы стационарной флюоресценции во всем интервале частот  $\nu_{VV} \div \nu_{VH}$ .

Работа частично поддержана грантом Американского Физического Общества.

1. А.С.Давыдов, Теория молекулярных экситонов, М.: Наука, 1968.
2. Е.М.Аверьянов, М.А.Осипов, УФН **160**, в.56 89; в.10, 206 (1990).
3. В.К.Долганов, ФТТ **19**, 3269 (1977).
4. Е.М.Аверьянов, Опт. и спектр. **63**, 790 (1987).
5. Е.М.Аверьянов, В.М.Муратов, В.Г.Румянцев, В.А.Чуркина, ЖЭТФ **90**, 100 (1986).
6. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ **103**, 2018 (1993).
7. А.Н.Рубинов, В.И.Томин, Ж. прикл. спектр. **38**, 42 (1983).
8. Н.Г.Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Л.: Наука, 1972.
9. Дж.Лакович, Основы флюоресцентной спектроскопии, М.: Мир, 1986.
10. В.И.Томин, В.Л.Шнеерсон, Письма в ЖЭТФ **53**, 417 (1991).
11. Н.А.Немкович, В.И.Мацейко, А.Н.Рубинов, В.И.Томин, Письма в ЖЭТФ **29**, 780 (1979).