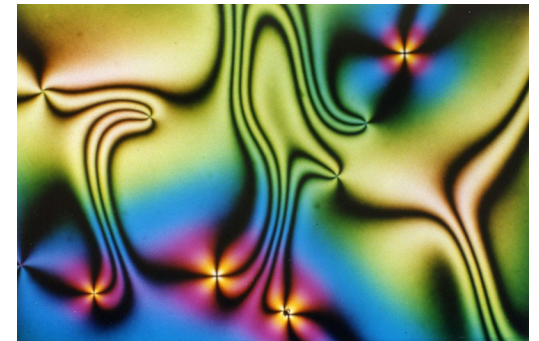
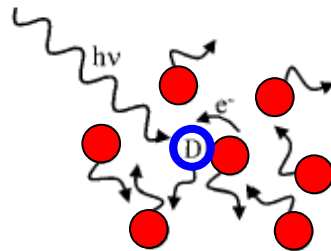
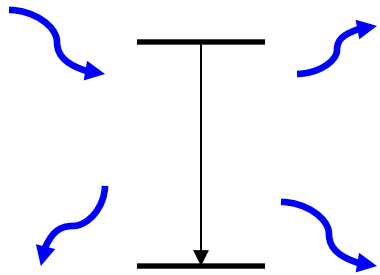


Изучение процессов релаксации при помощи сверхбыстрой спектроскопии .



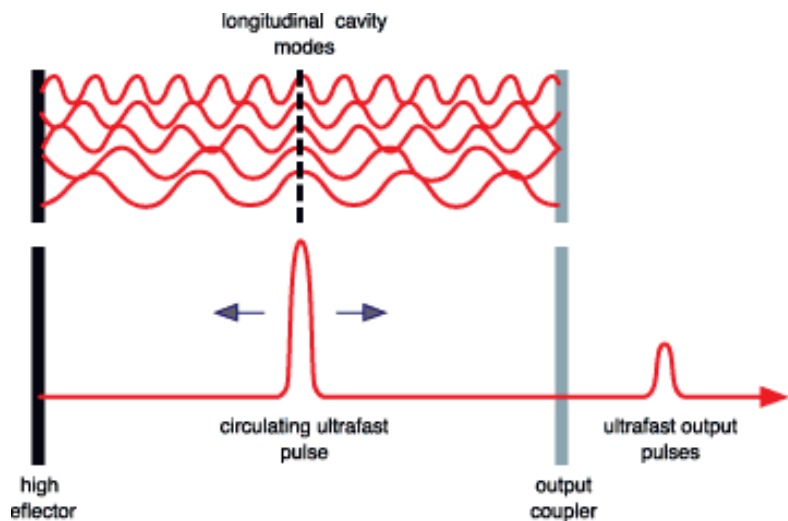
Алексей Гун
2010

Содержание

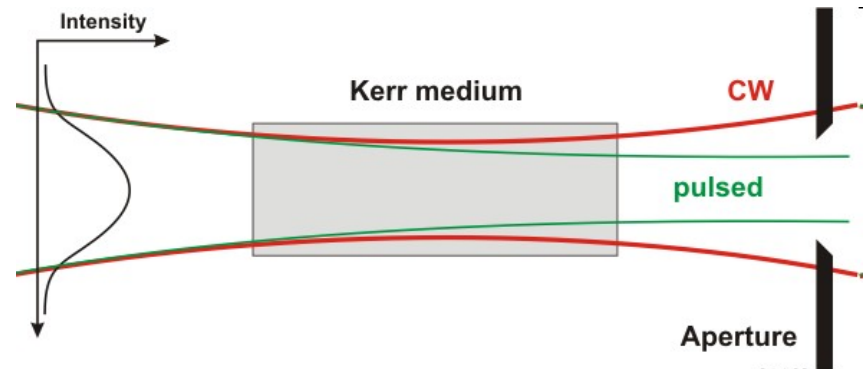
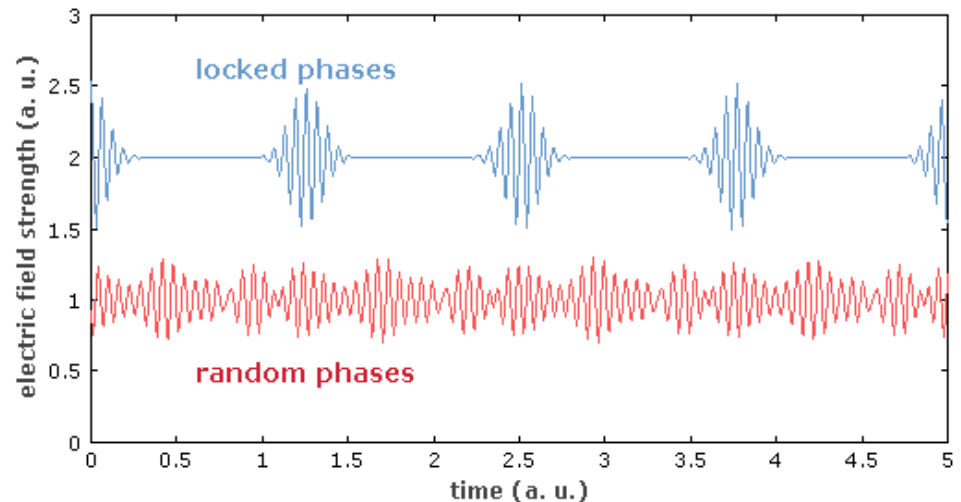
- Техника и технология
- Перенос протона в фотокислотах
- Перенос протона в полимерной мембране топливного элемента
- Изучение кинетики фазового перехода.

Лазерные системы на основе Ti:Сапфир – рабочие лошадки время- разрешенной спектроскопии. Осциллятор.

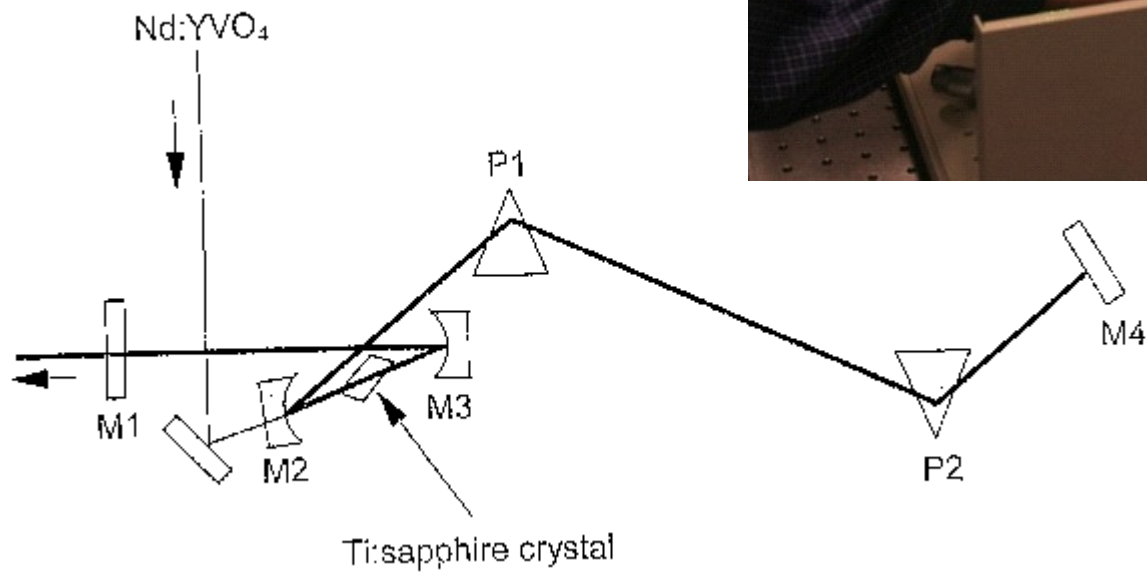
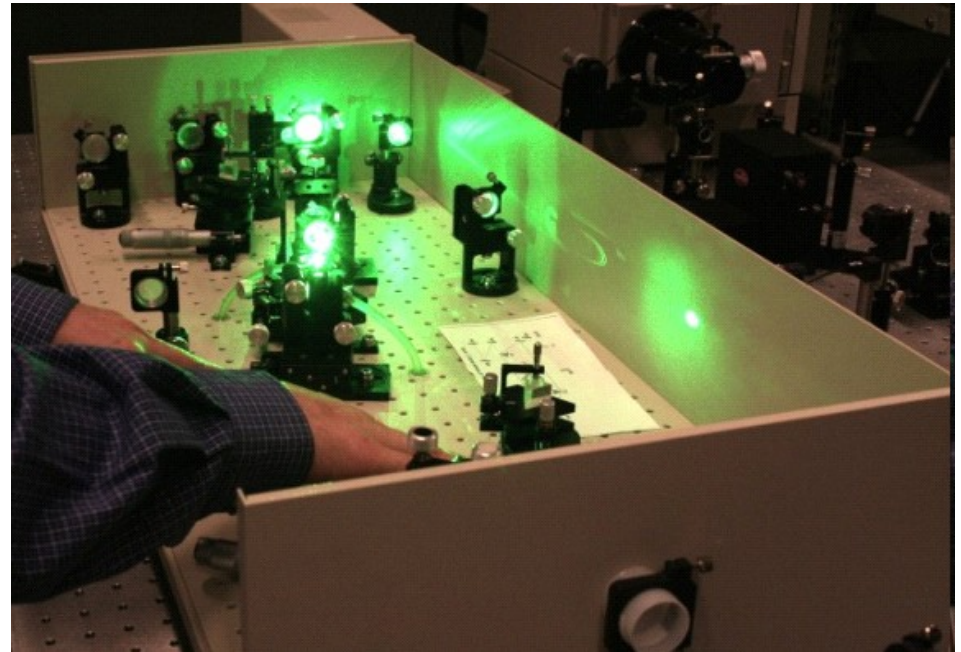
Лазер с широкой
полосой усиления.



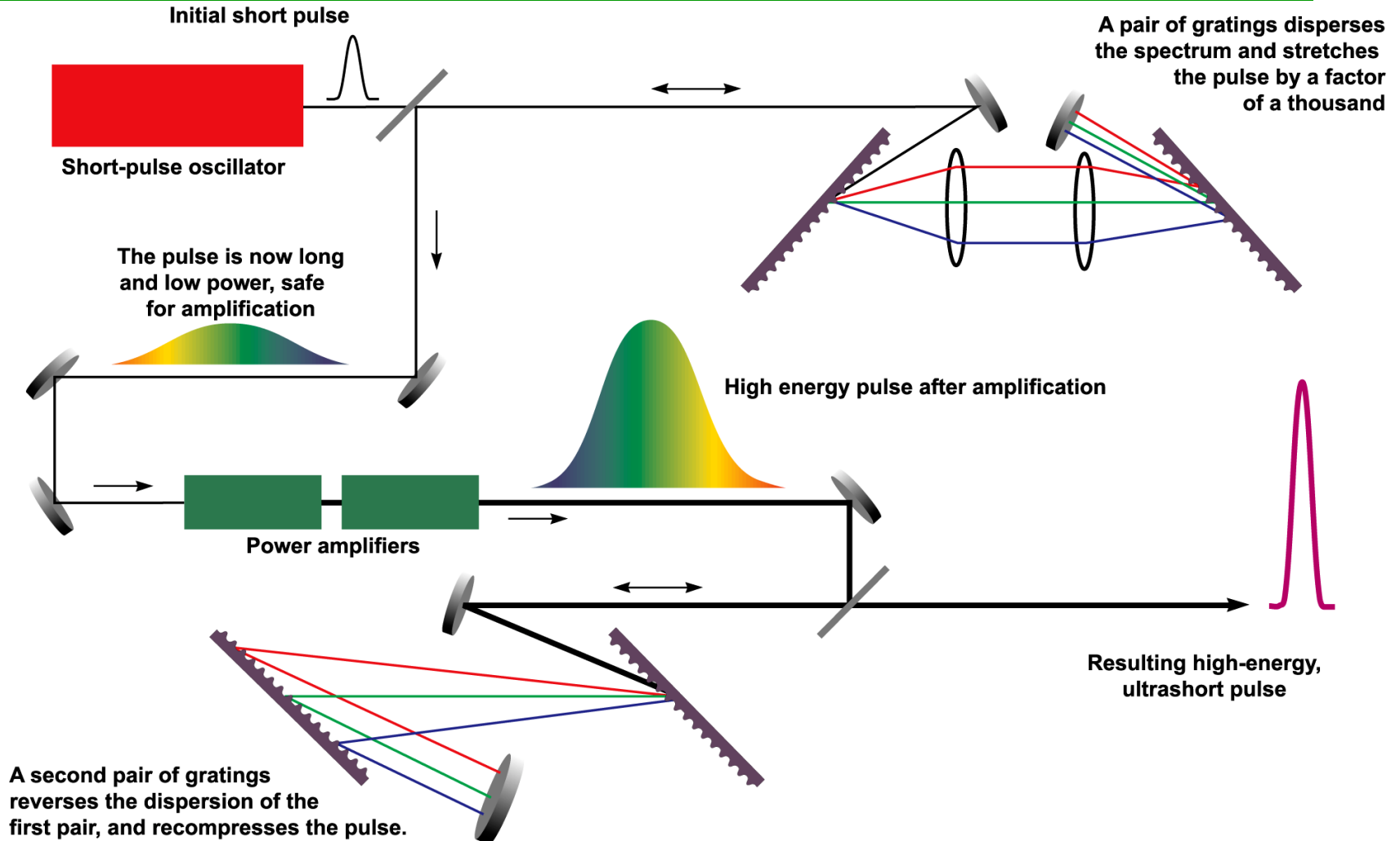
Механизм синхронизации
лазерных мод



Так это выглядит. Осциллятор.



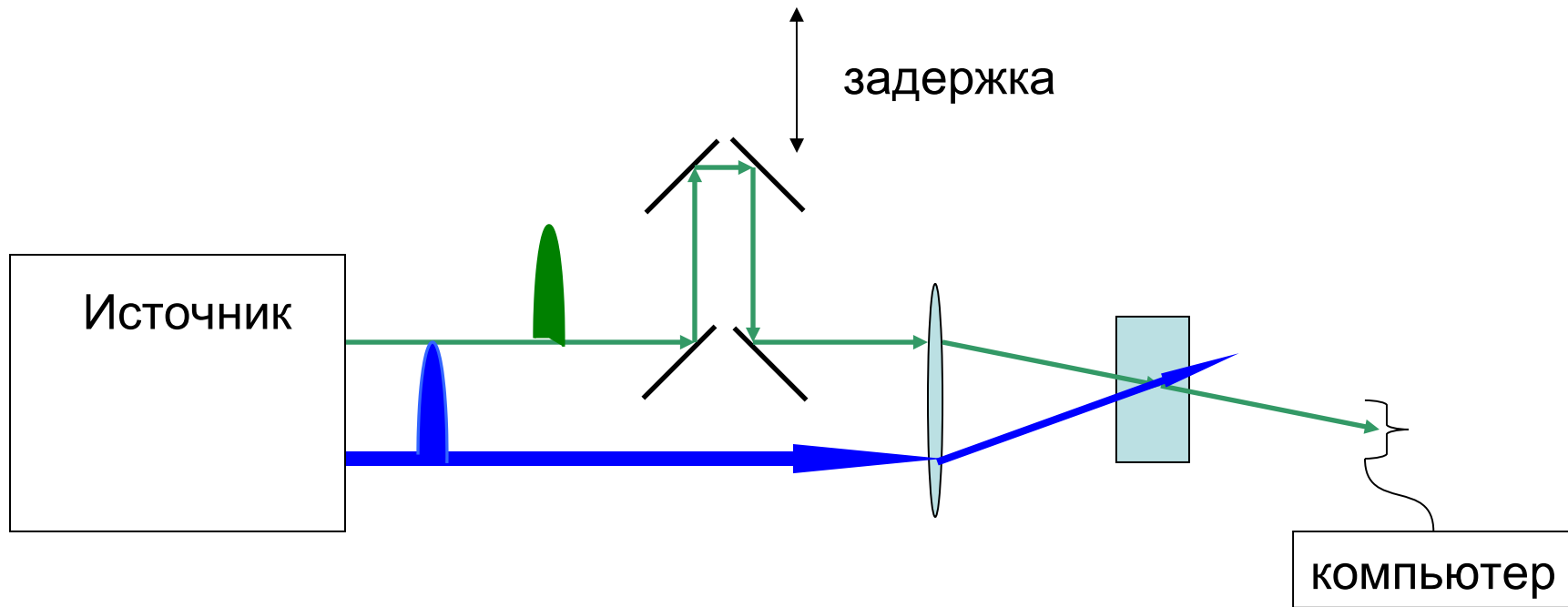
Лазерные системы на основе Ti:Сапфир – рабочие лошадки время - разрешенной спектроскопии. Усилитель.



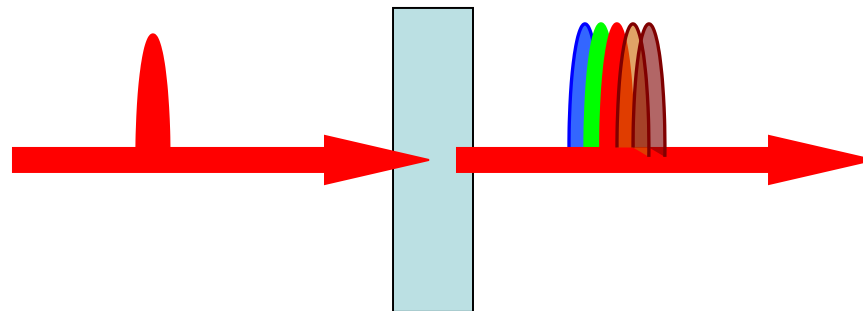
Так это выглядит. Регенеративный усилитель.



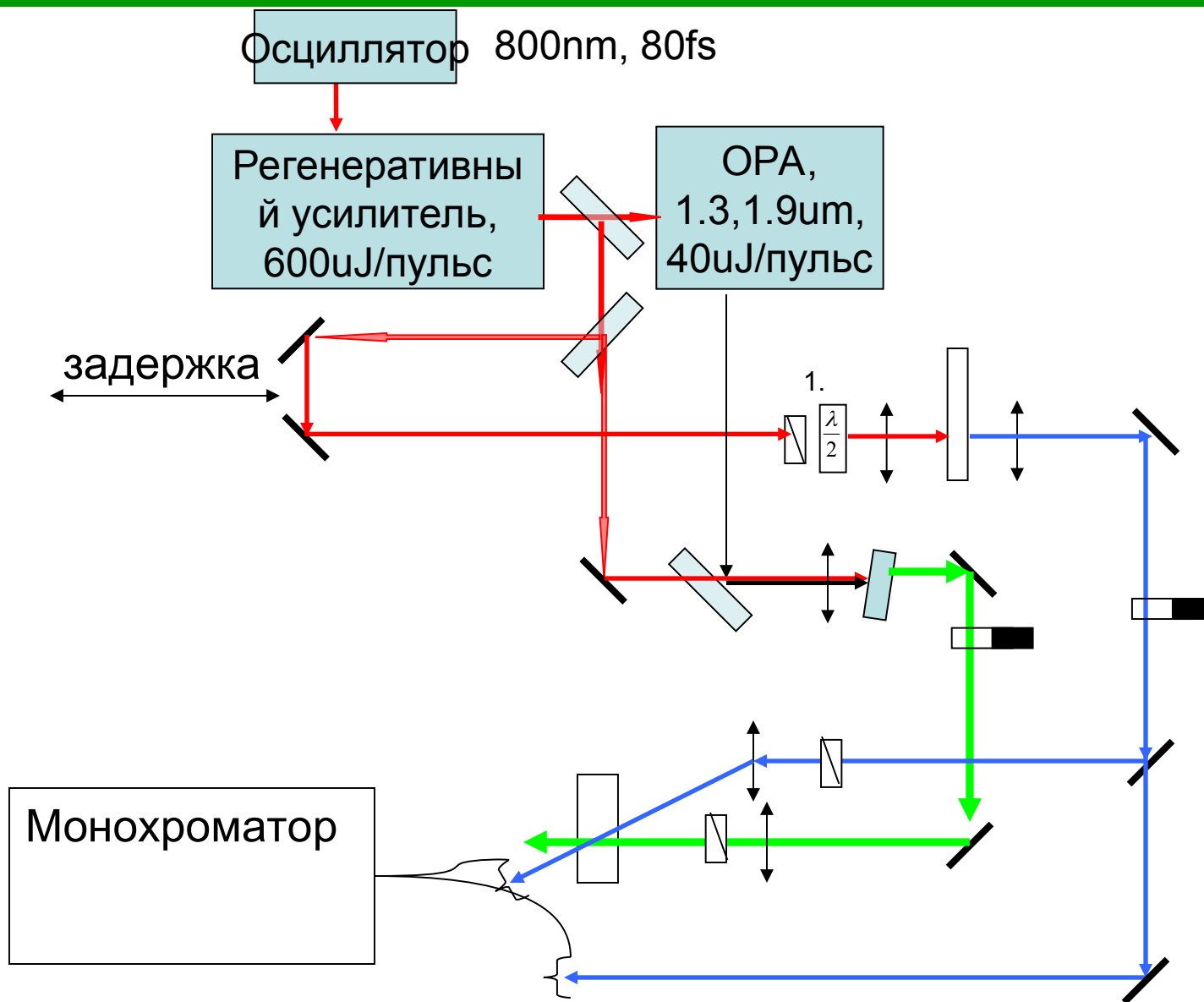
Pump/Probe. Время-разрешенная спектроскопия



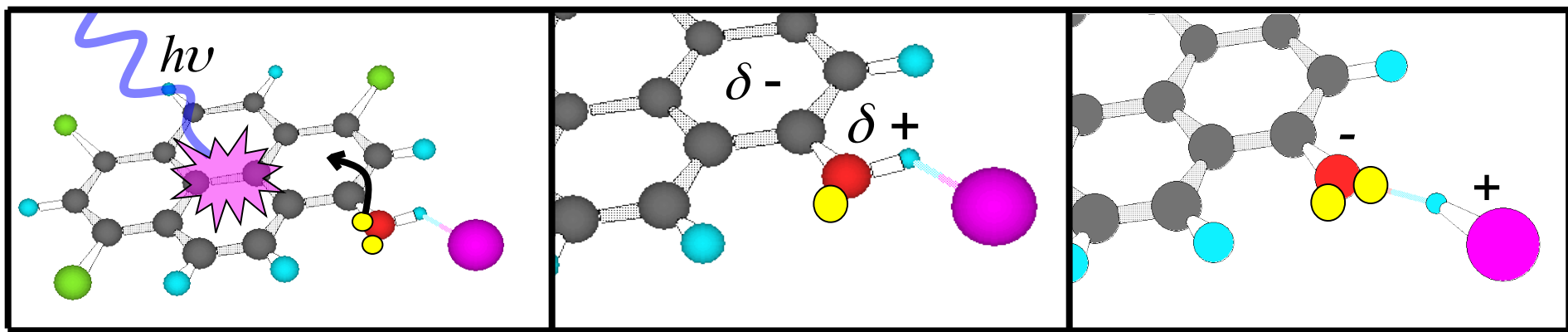
Суперконтинуум, фазовая само-модуляция



Более подробно, установка pump/supercontinuum probe

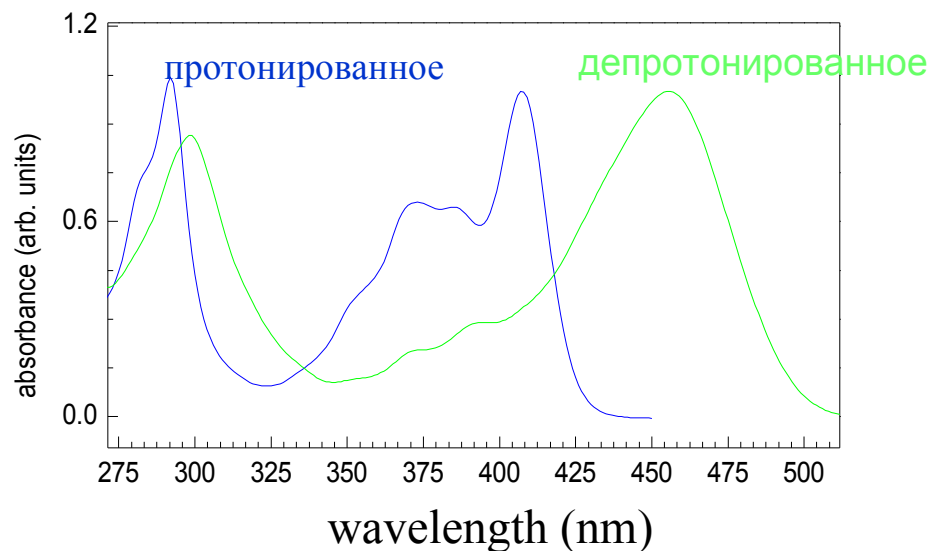
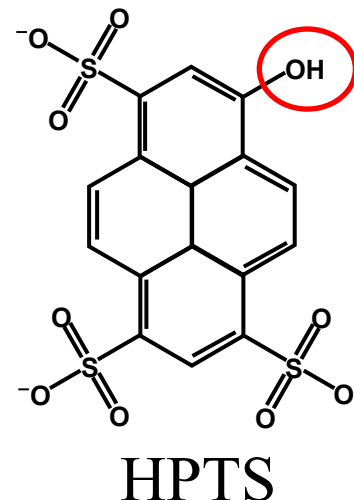


Перенос протона в возбужденном состоянии фотокислот



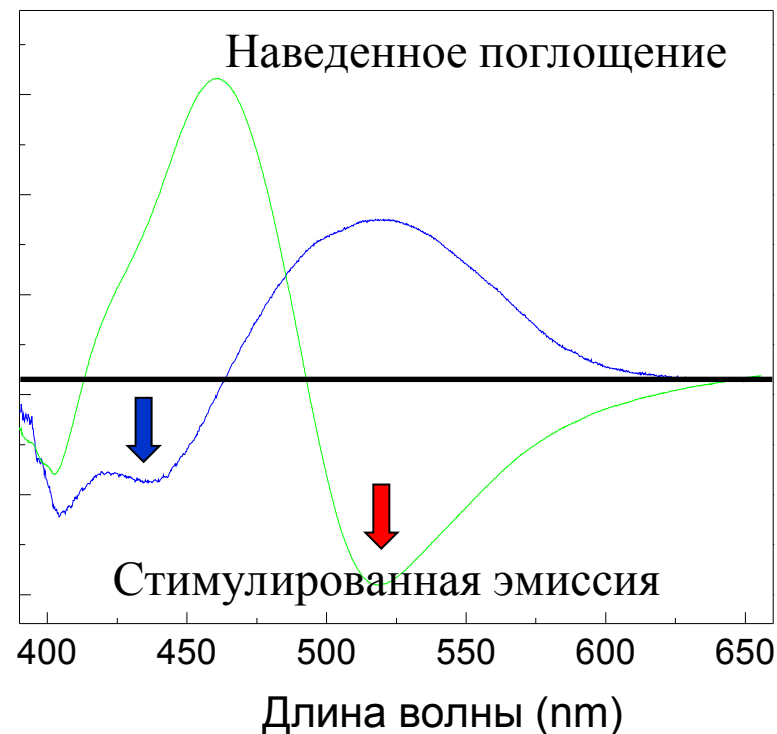
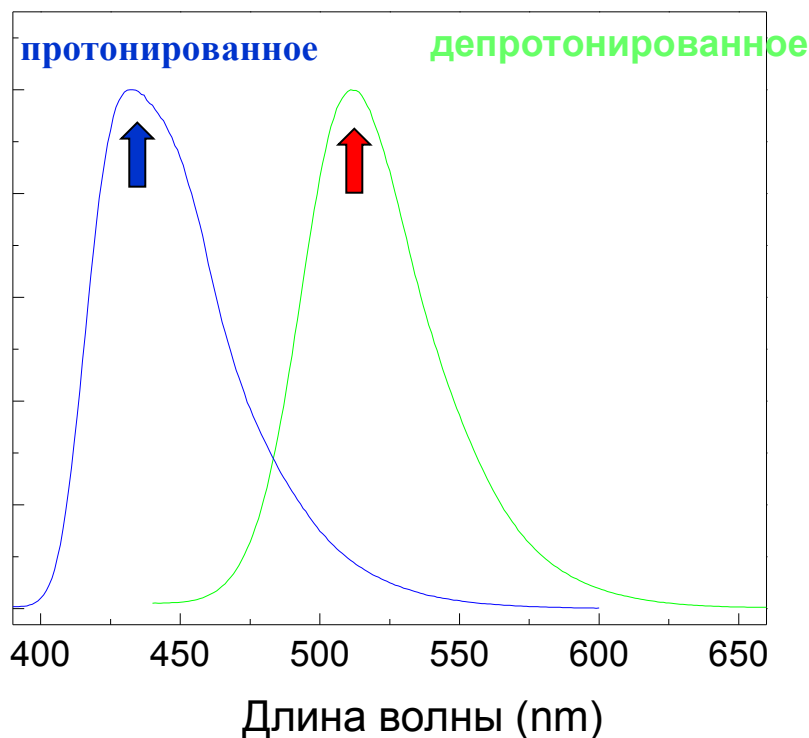
Необычная динамика HPTS

- Удобное, $pK_a \sim 7$
позволяет измерять pH
внутри живых клеток.
- $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^* \sim 6$
быстрый перенос
протона в воде ESPT.
- Большой заряд на
анионе: первая
молекула с geminate
рекомбинацией.



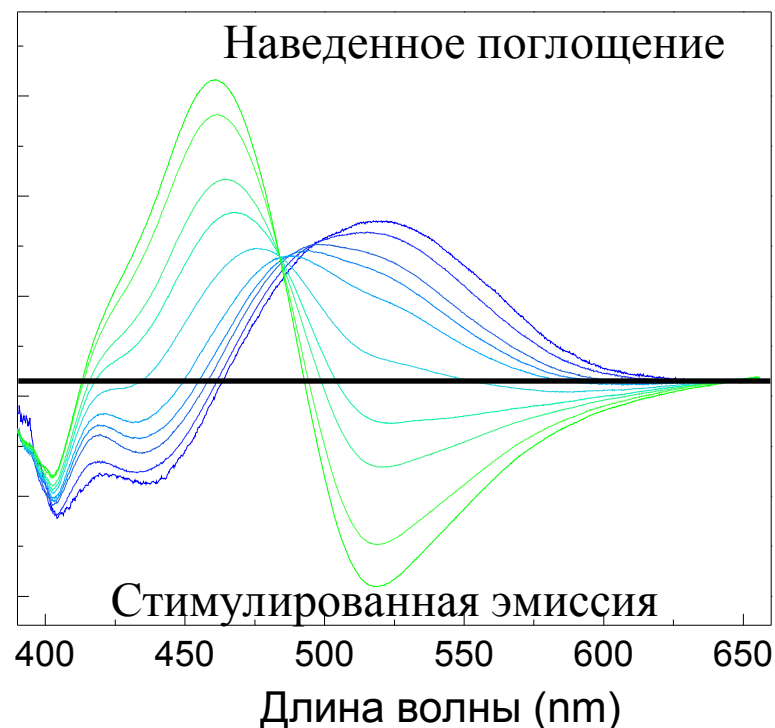
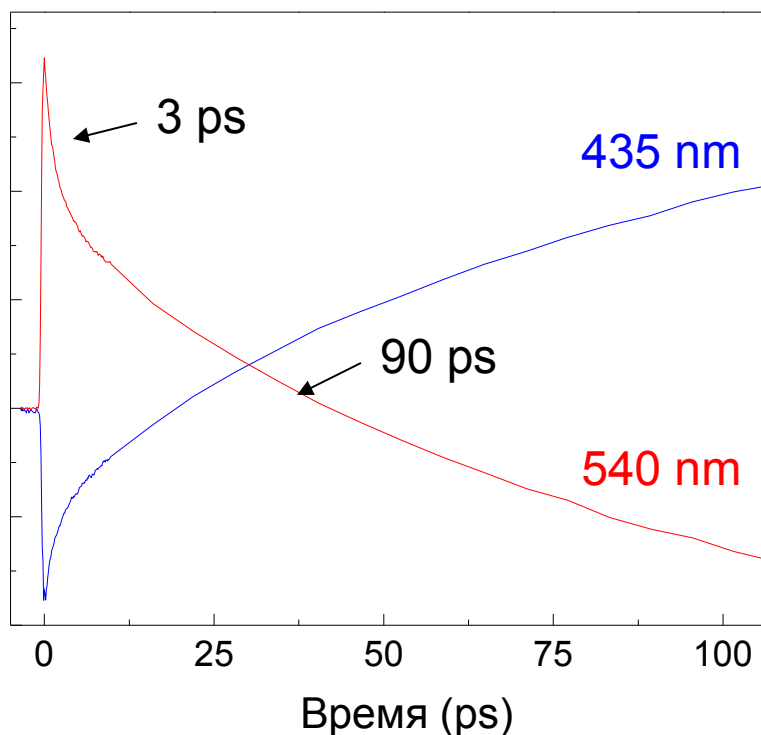
Два временных масштаба в динамике НРТС в воде

- Стимулированная эмиссия и поглощение возбужденного состояния протонированного и депротонированного состояний спектрально разделены.



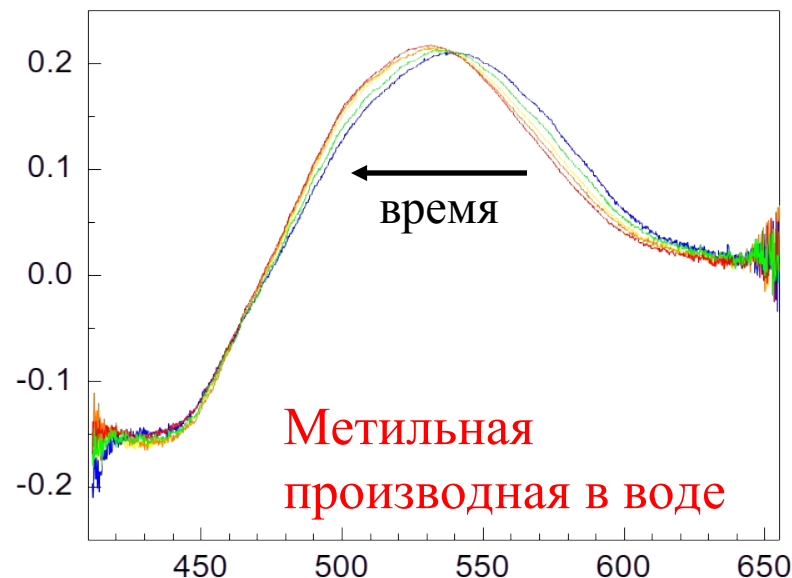
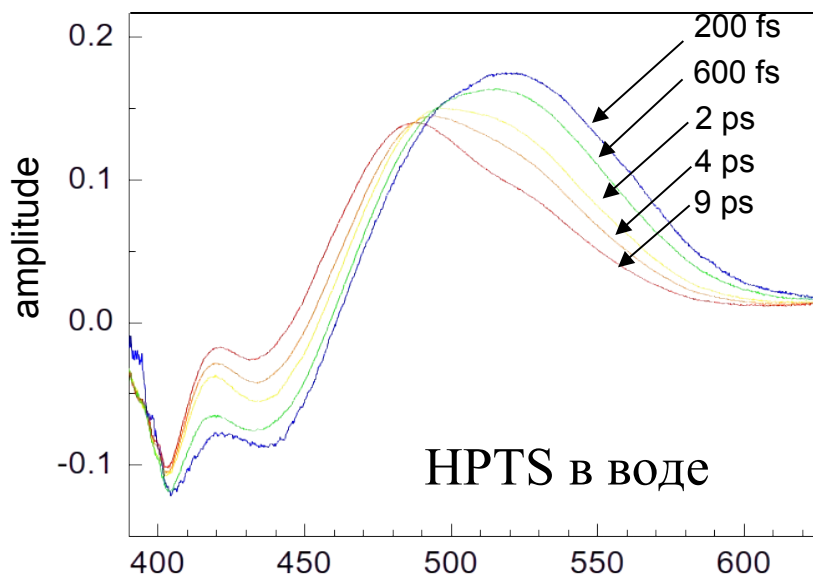
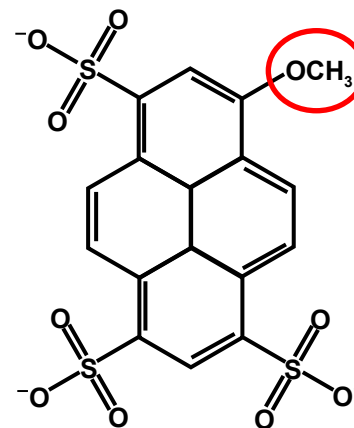
Два временных масштаба в динамике HPTS в воде

- Два временных масштаба в кинетике переноса протона наблюдаемы с середины 90х
- Быстрая компонента кинетики обладает изотопным эффектом (1.6).



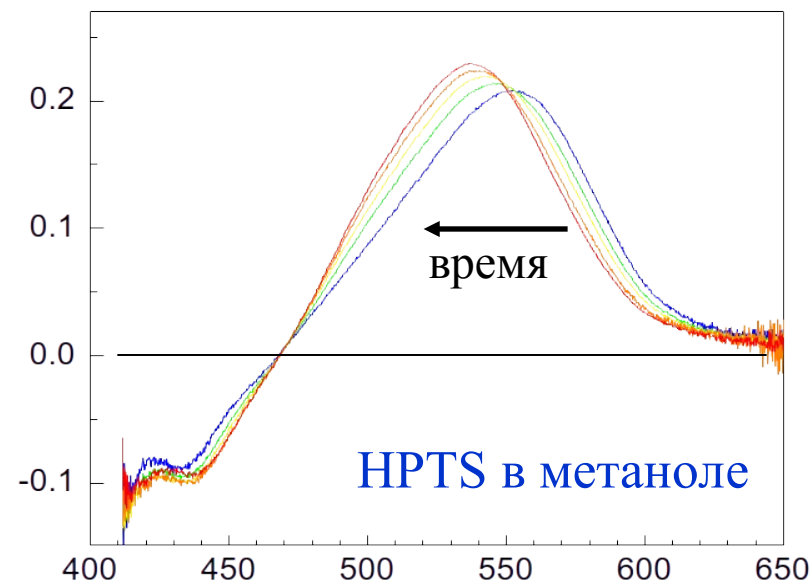
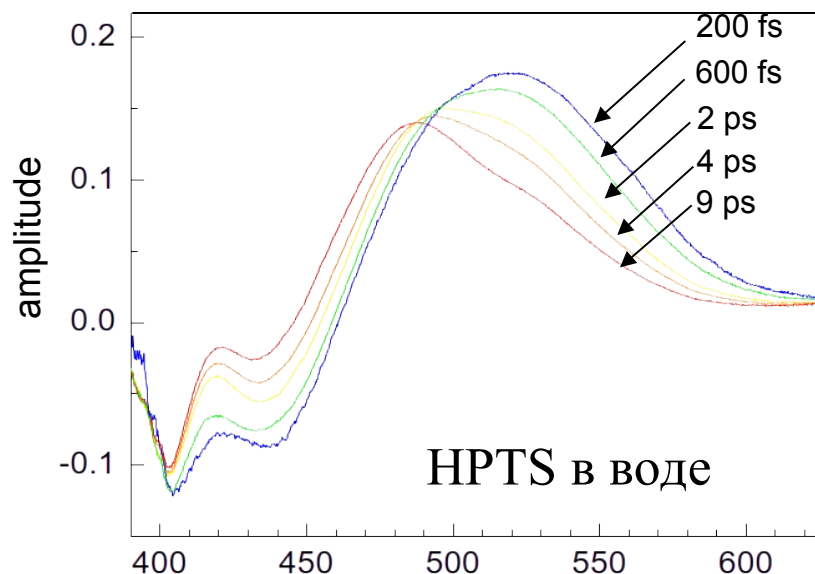
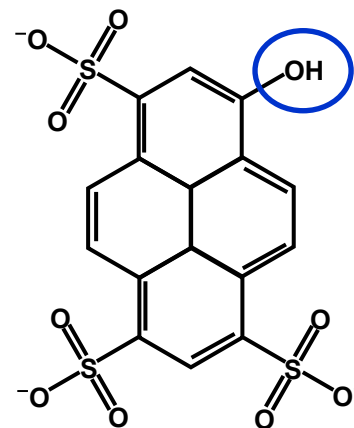
Быстрый отклик, несвязанный с растворителем.

- Метильная производная HPTS не демонстрирует данного отклика.
- Отклик растворителя 950 fs.



Быстрый отклик, несвязанный с растворителем.

- Отклик отсутствует в растворителях, где перенос протона подавлен.



Быстрый отклик, несвязанный с растворителем.

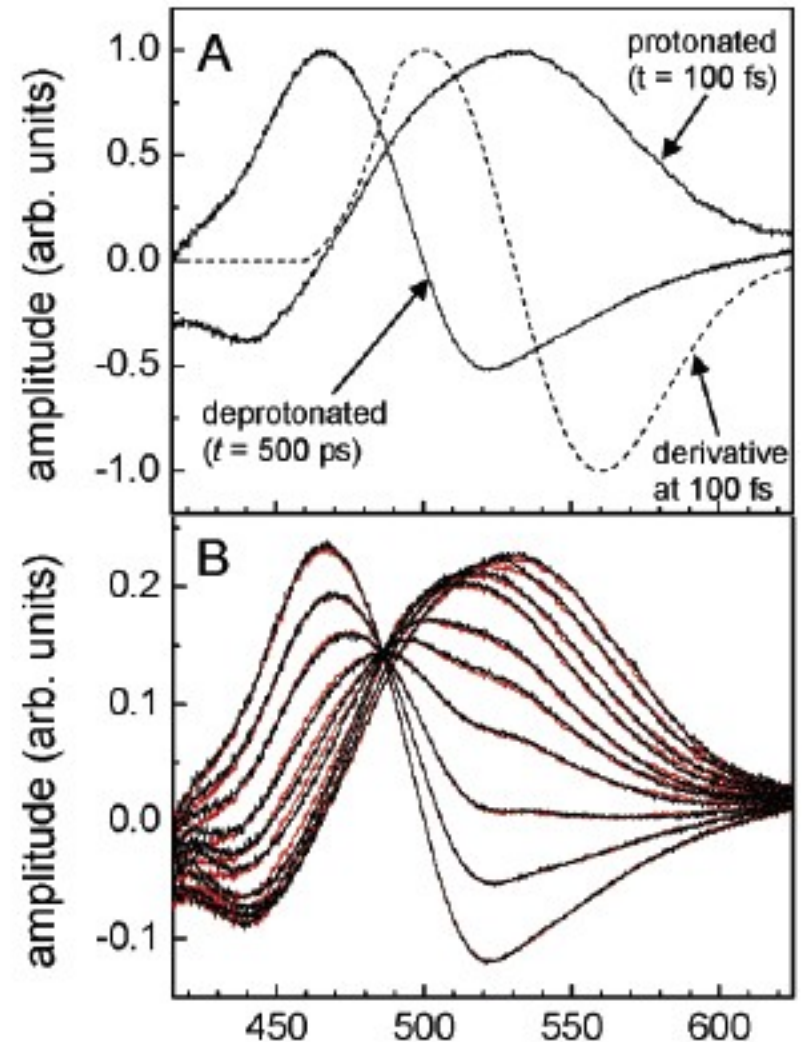
Возможно отделить отклик растворителя от кинетики переноса протона.

$$f(\omega, t) \cong f(\omega_0) + \Delta\omega(t)f'(\omega_0)$$

Отклик растворителя

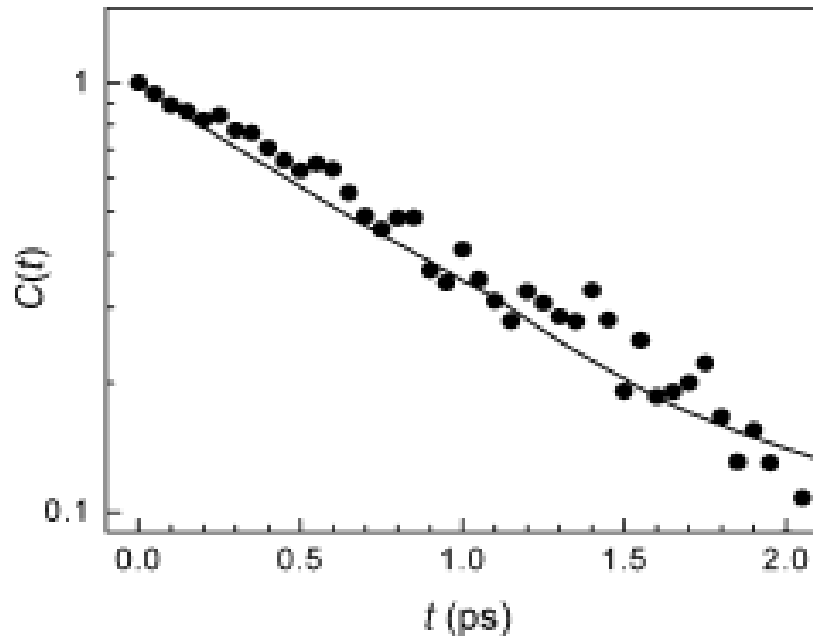
Комбинация отклика растворителя и переноса протона.

$$S_{PP}(\omega, t) = \alpha(t)f_{HA}(\omega) + \beta(t)f'_{HA}(\omega) + (1 - \alpha(t))f_{A^-}(\omega)$$

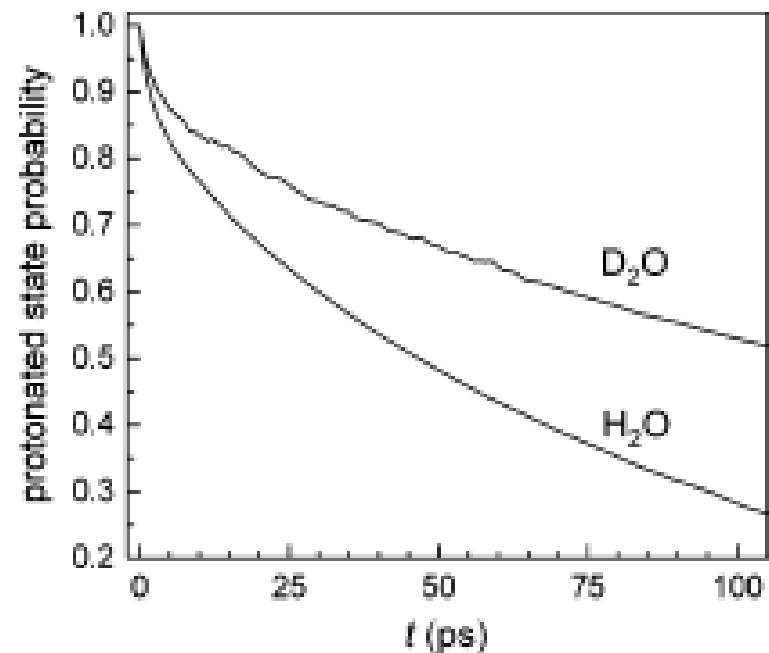


Отдельно отклик растворителя и перенос протона.

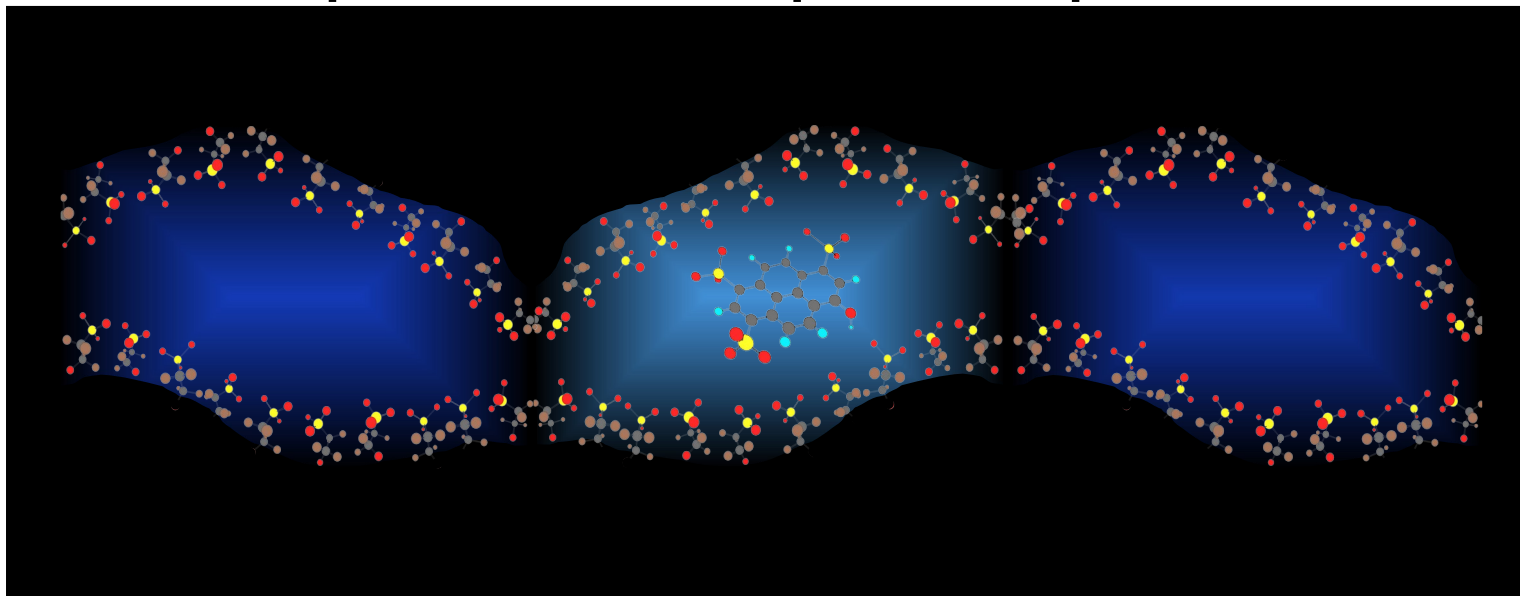
Отклик растворителя,
HPTS, MPTS



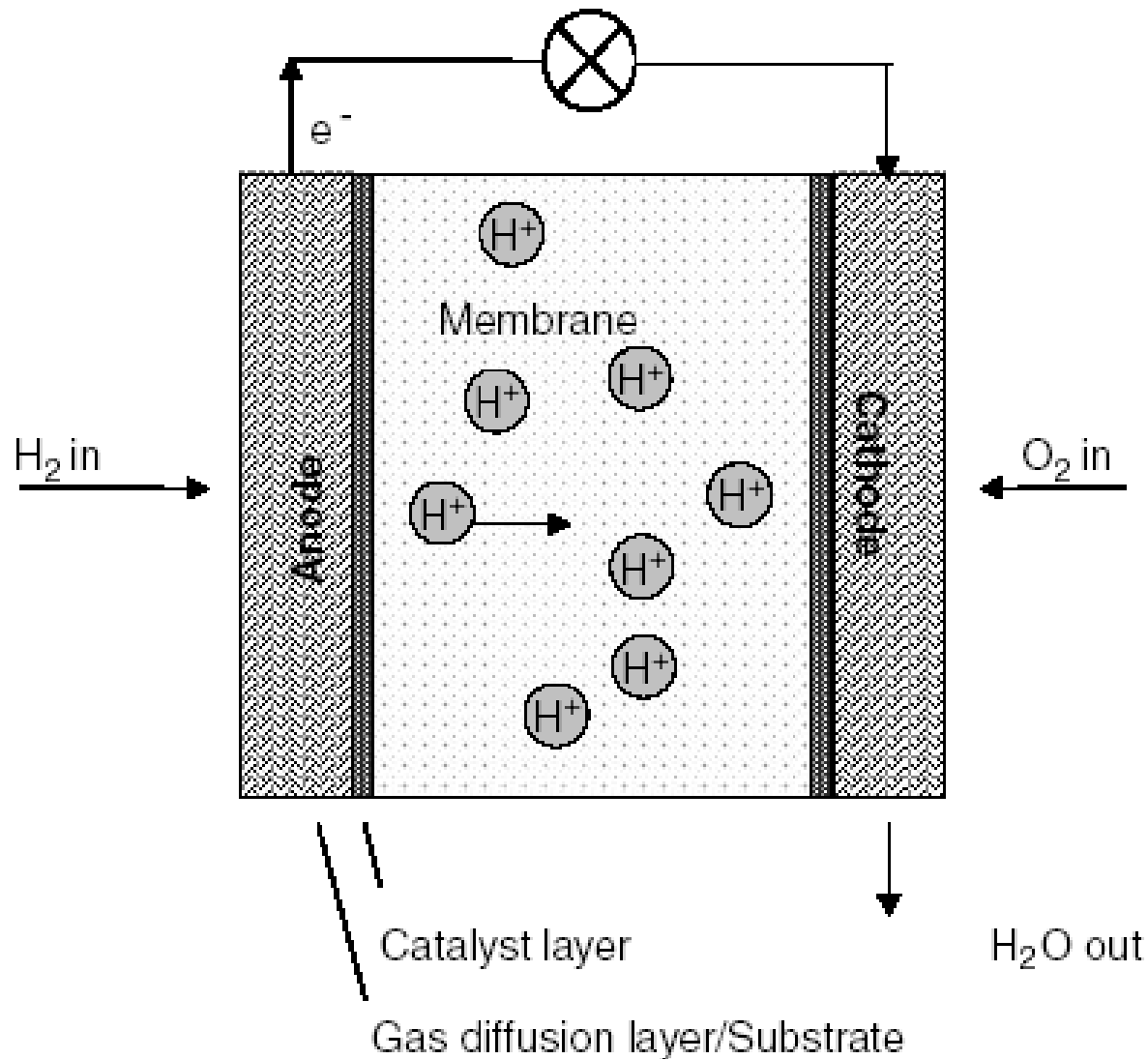
Перенос протона,
только HPTS



ESPT в наноструктурированной среде: Способ измерения эффективности протонного транспорта.

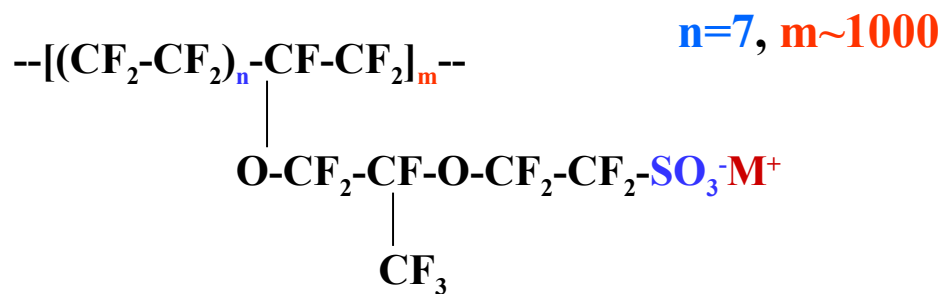


Полимерная мембрана. Электролит топливного элемента.



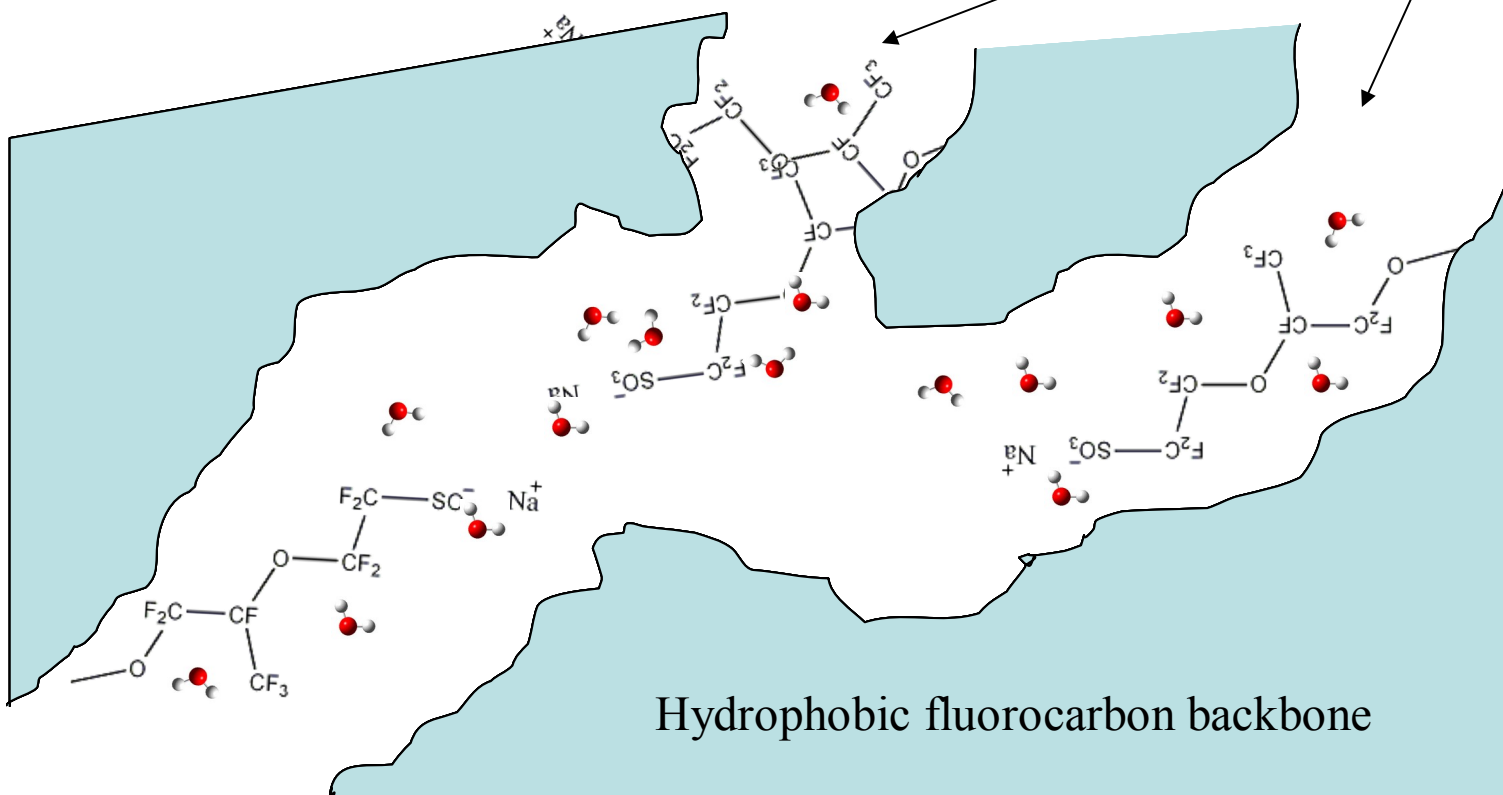
Структура полимера Нафiona.

Повторяющаяся структура полимера



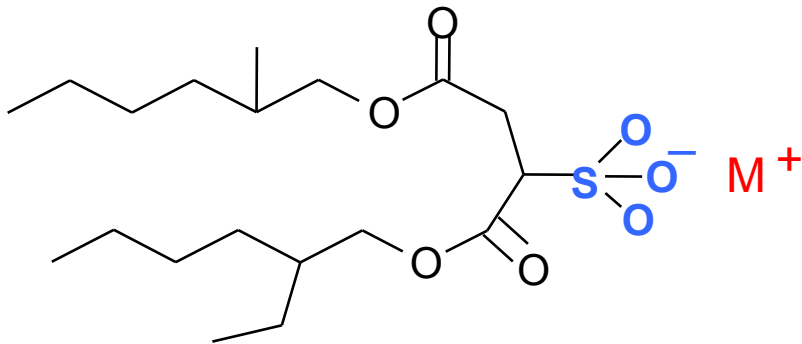
$$\lambda = \frac{\# \text{ of waters}}{\text{SO}_3^- \text{ group}}$$

Гидрофильные области



АОТ обратные мицеллы: модельные системы

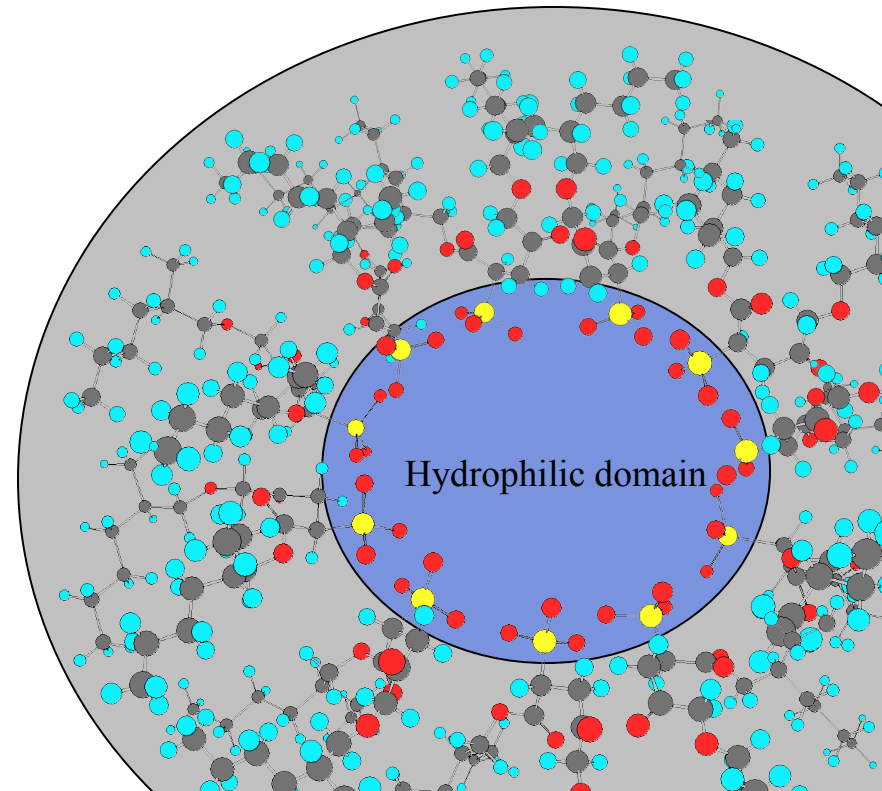
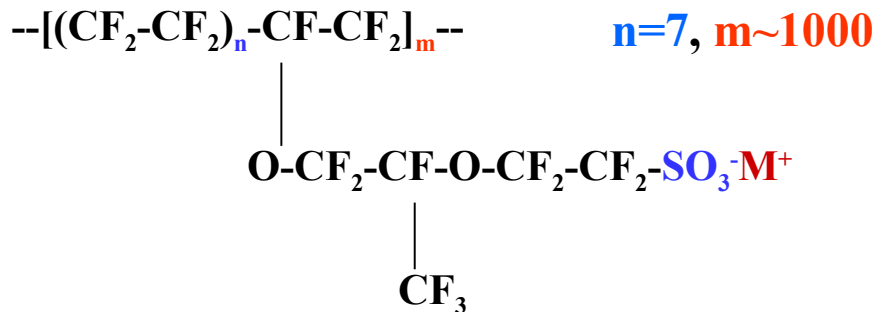
Структура Аэрозоль-ОТ (АОТ)



$$\lambda = \frac{\# \text{ of waters}}{\text{SO}_3^- \text{ group}}$$

$$d_{wp} = 0.3\lambda + 1.1 (nm)$$

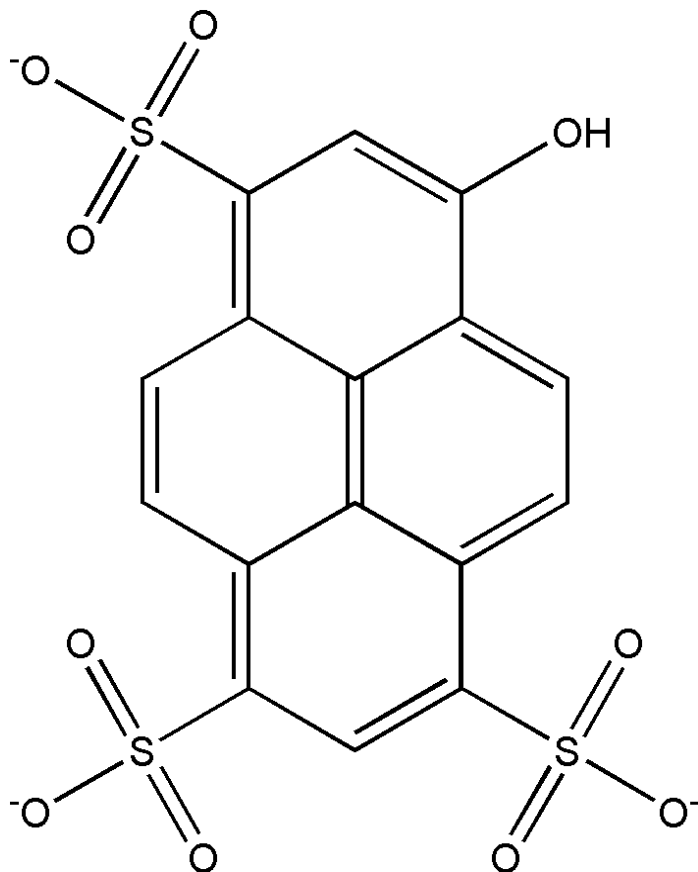
Повторяющаяся структура полимера Нафион



Размер обратной мицеллы АОТ

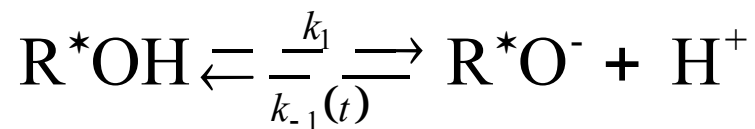
λ	$d(\text{nm})$	# H ₂ O
2	1.7	40
5	2.3	300
10	4.0	1,000
20	7.0	5,400
40	17	7,700
60	28	350,000

Фотокислота: HPTS



рКа в основном состоянии = 7.7

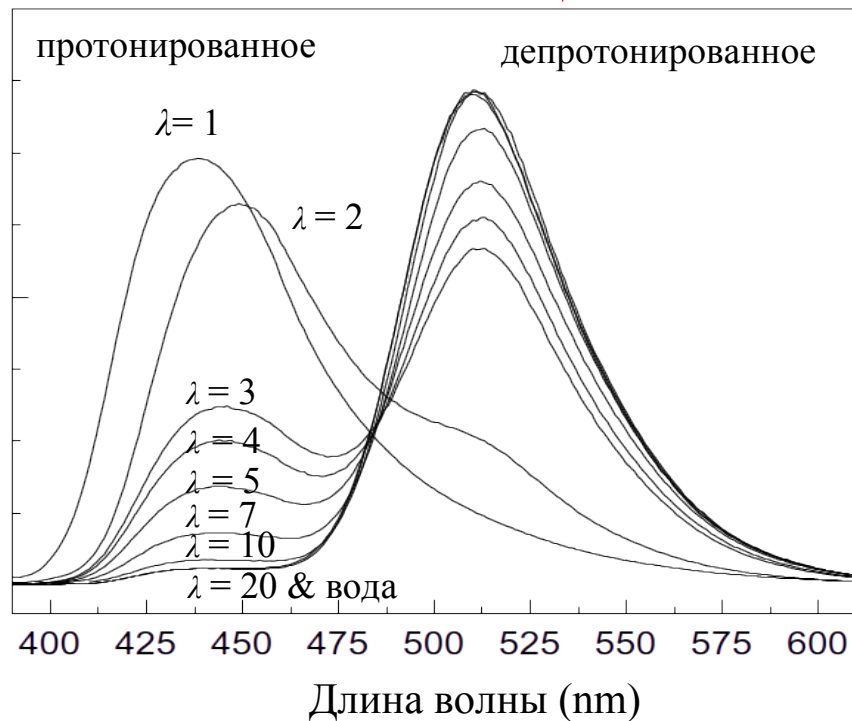
рКа в возбужденном состоянии ~ 0.7



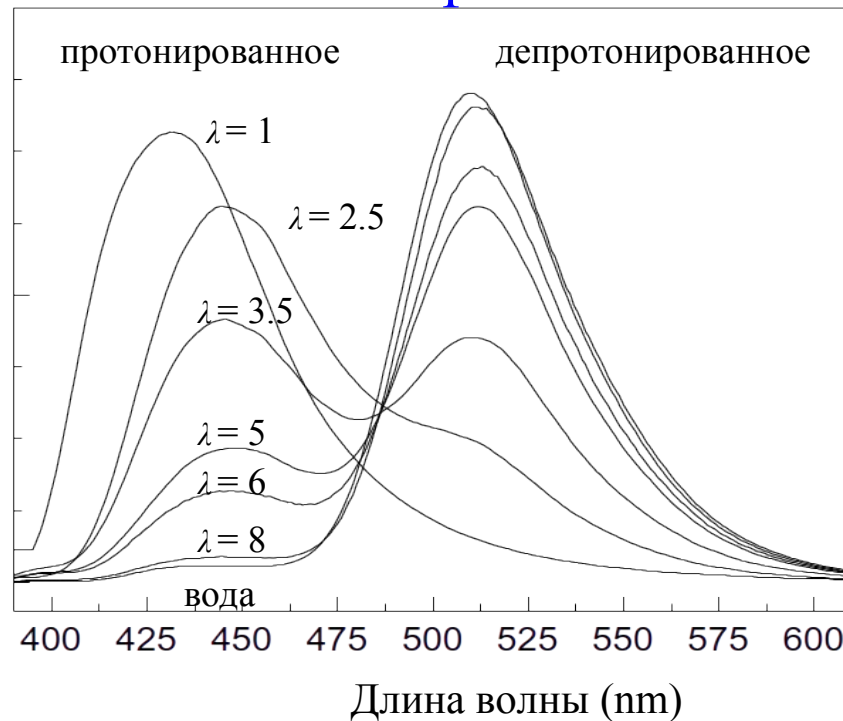
8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS)

Стационарная флуоресценция

АОТ Мицелла

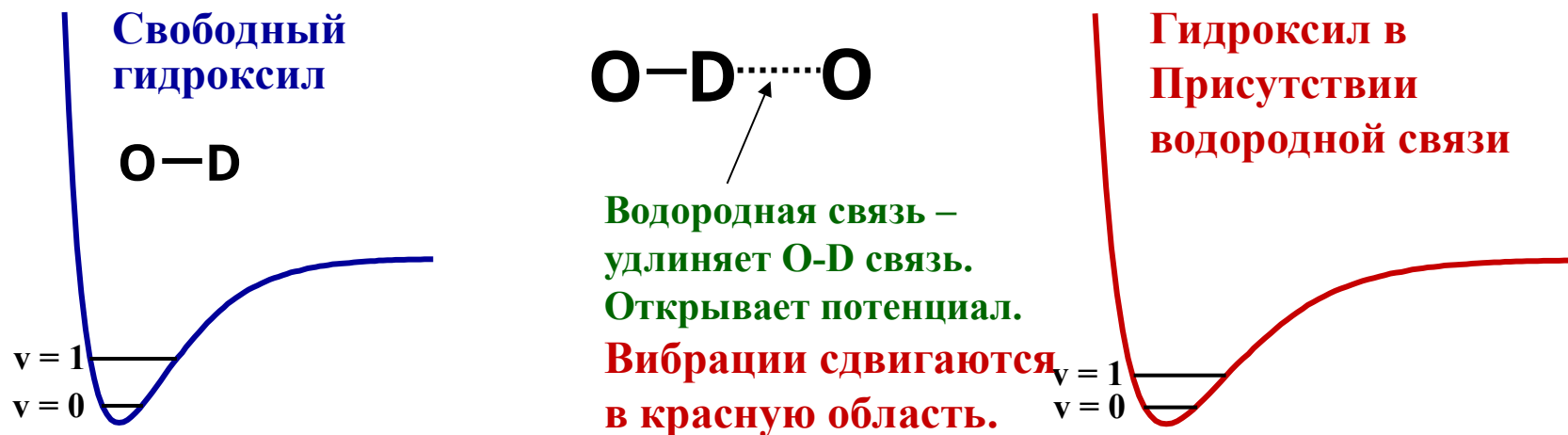


Нафийон



- Перенос протона происходит легче при большей гидрации.
- Качественное соответствие Нафийона и АОТ при одинаковом уровне гидрации.
- Результаты сходятся к воде при $\lambda=20$

Вода: Чувствительность к окружению



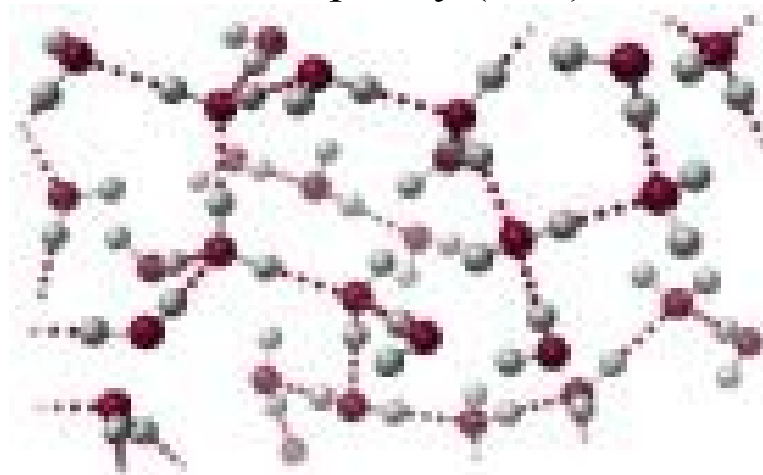
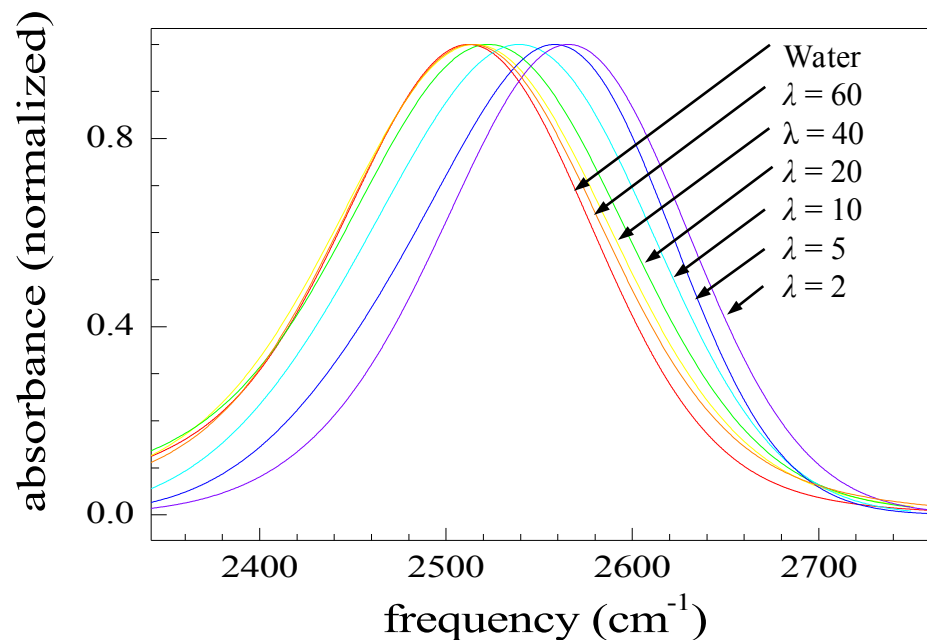
Газовая фаза O-D: 2724 cm^{-1}

Вода O-D: 2509 cm^{-1}

- Свойства **НОD** в H_2O изменяются в зависимости от структуры и динамики окружающей воды
- Частота перехода чувствительна к локальному окружению молекулы НOD.

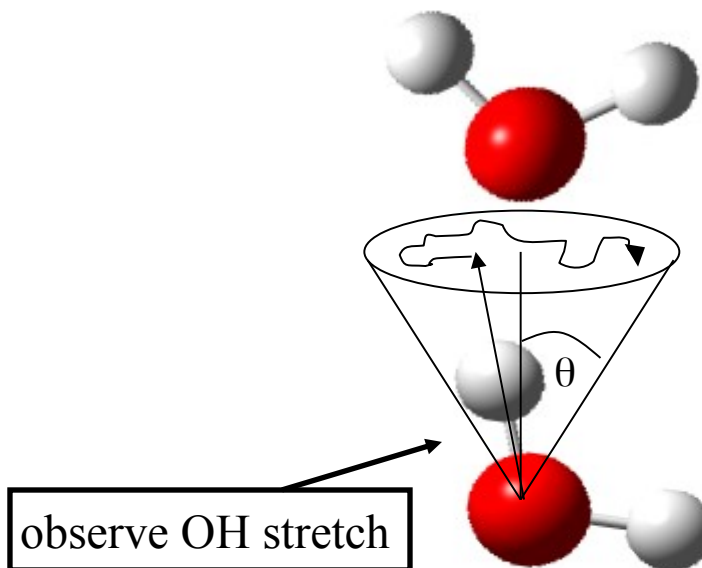
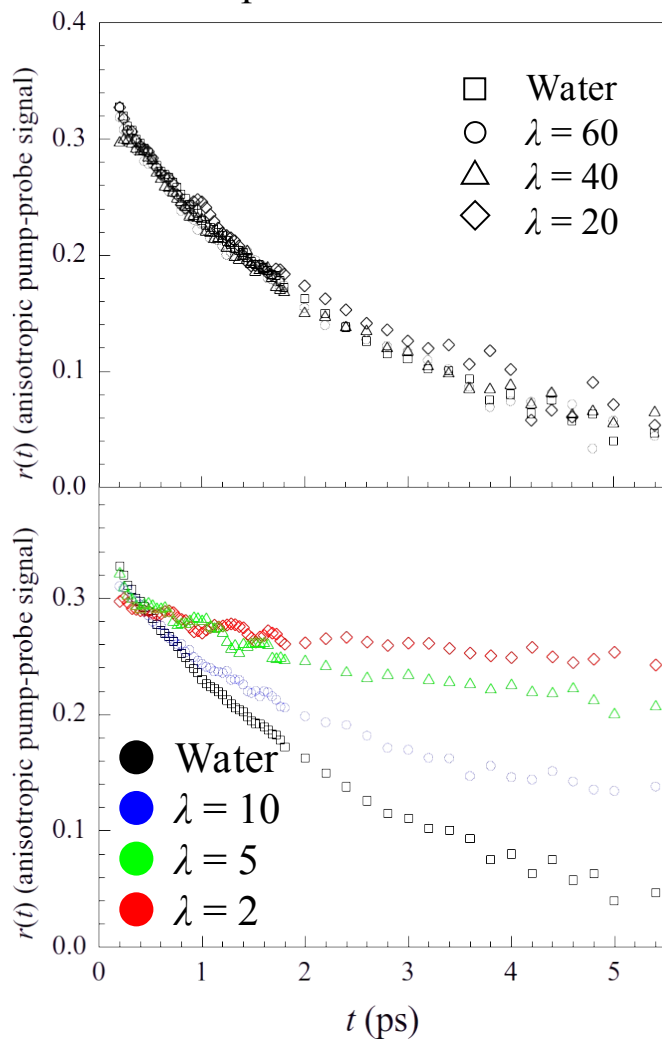
Свойства воды изменяются в наноструктурированной среде.

- ОН колебание сдвигается в голубую область (более коротких длин волн).
- Данный сдвиг свидетельствует о нарушении в структуре водородных связей.



Переориентация молекул замедляется в наноструктурированной среде.

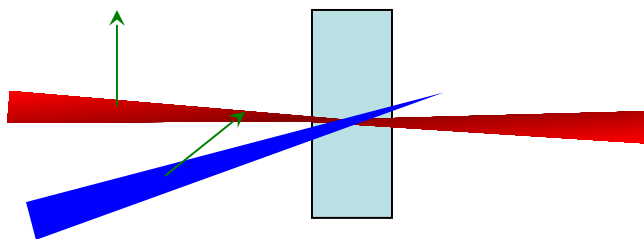
Анизотропия воды в АОТ



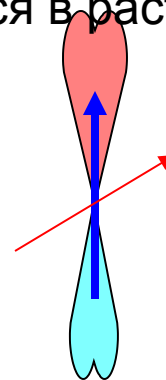
$$r(t) = \frac{2}{5} c_2(t) = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2(\theta(t)) - 1}{2} \right)$$

Поляризационно селективный pump-probe.

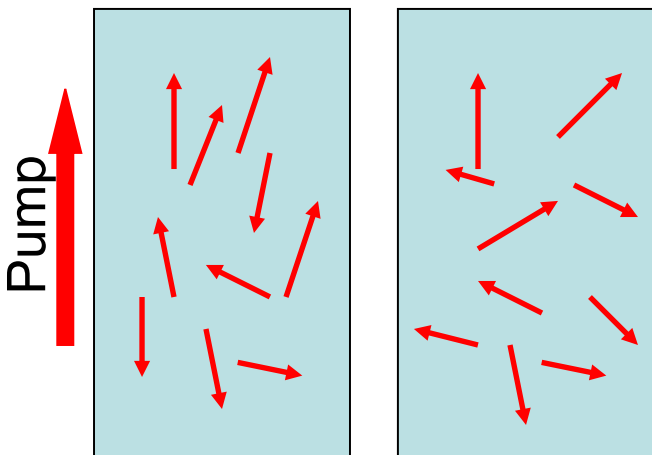
Электромагнитная волна
поляризована



Молекулы с выделенной осью
дипольного момента перехода
свободно движутся в растворе



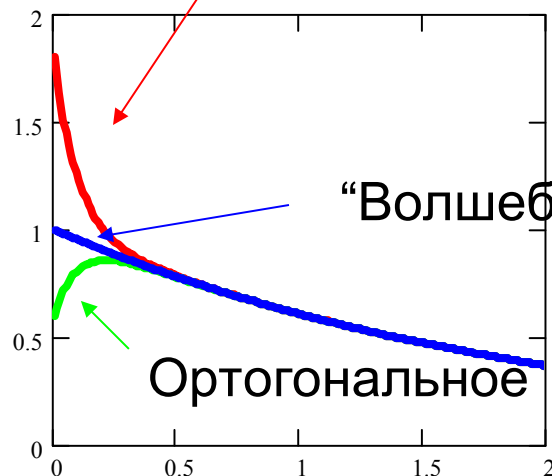
Анизотропное
распределение
диполей постепенно
исчезает



Наведенное поглощение

“Magic” геометрия

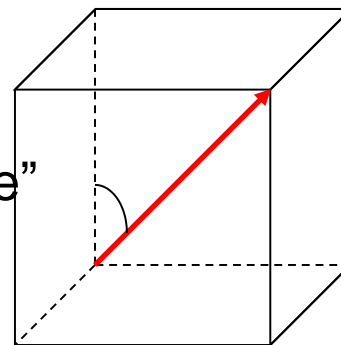
Параллельное



“Волшебное”

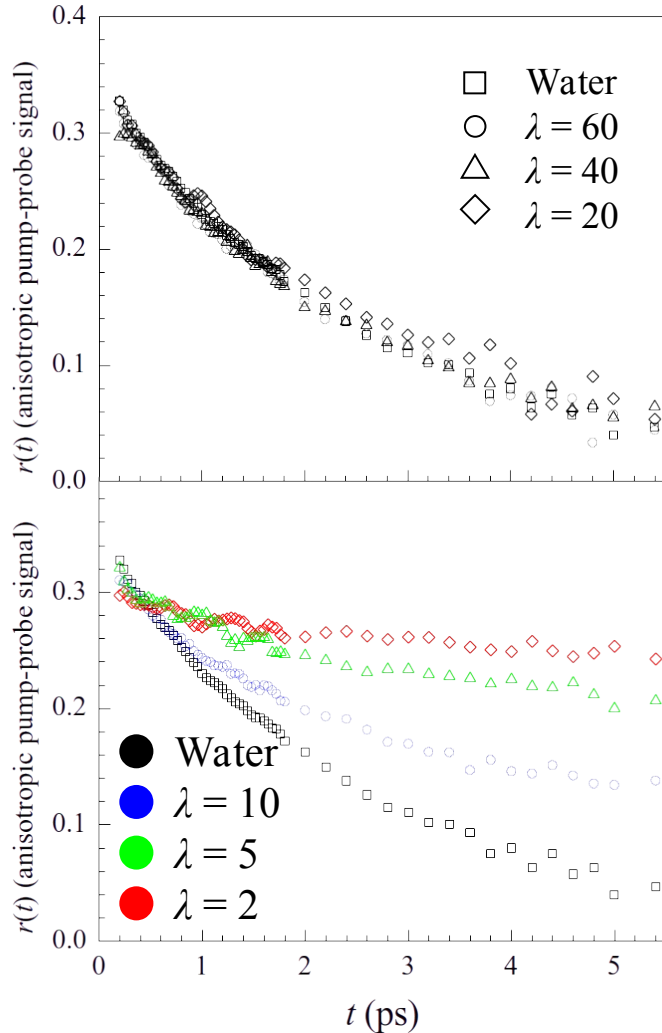
Ортогональное

Время

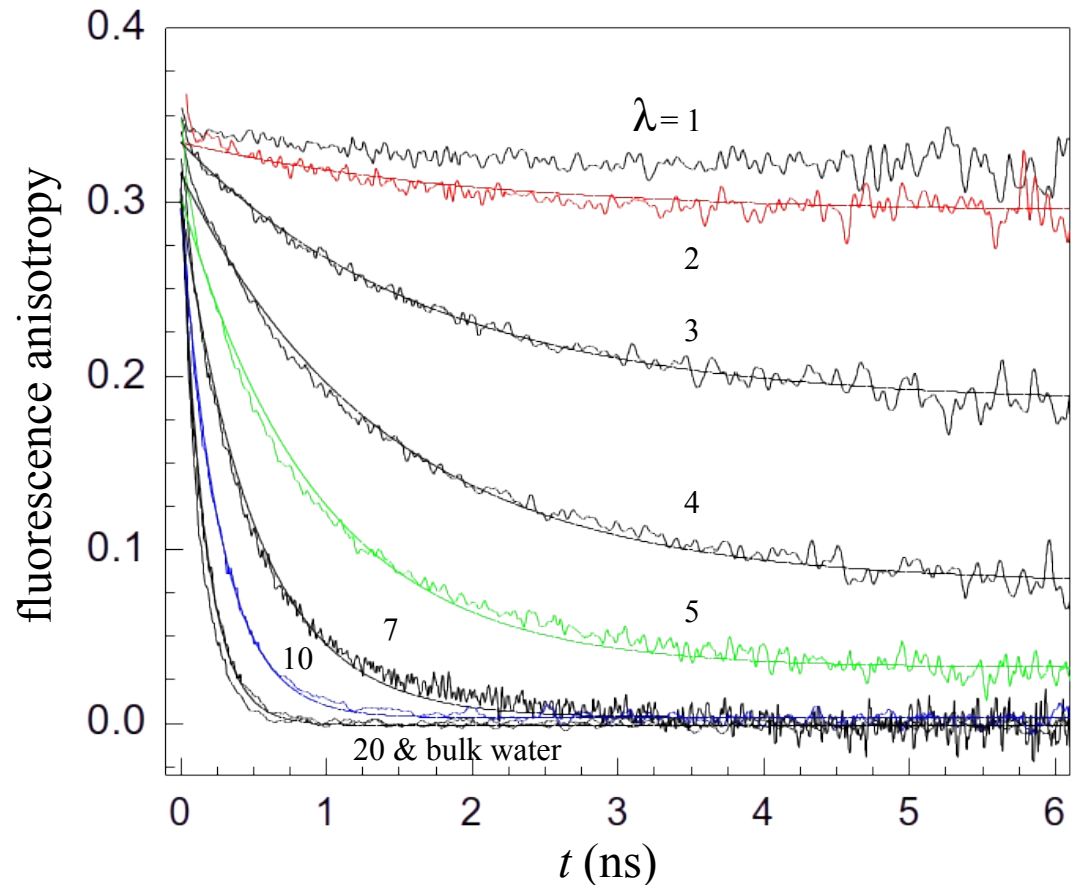


Переориентация молекул замедляется в наноструктурированной среде

Анизотропия воды в АОТ

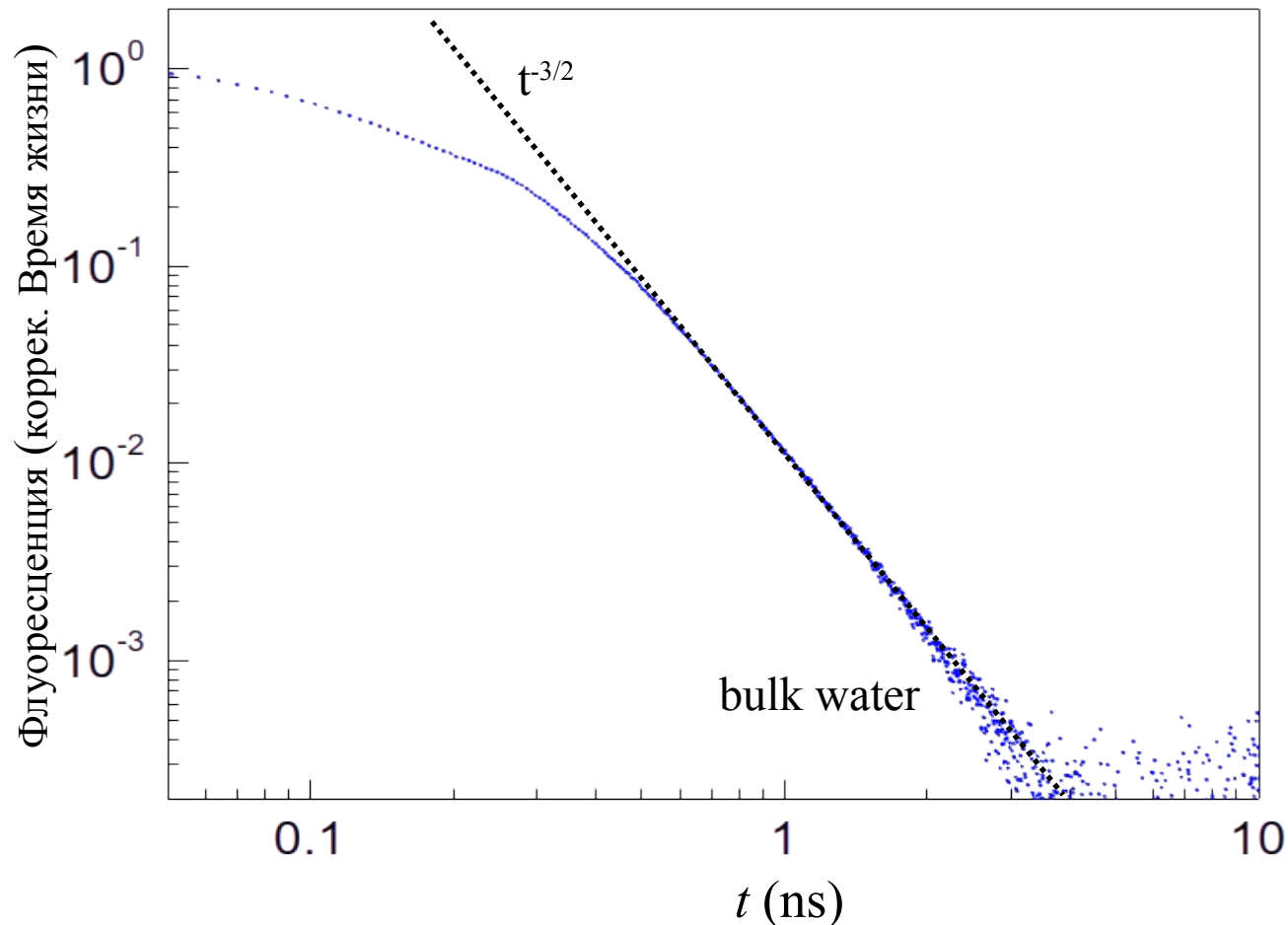


НPTS анизотропия в АОТ



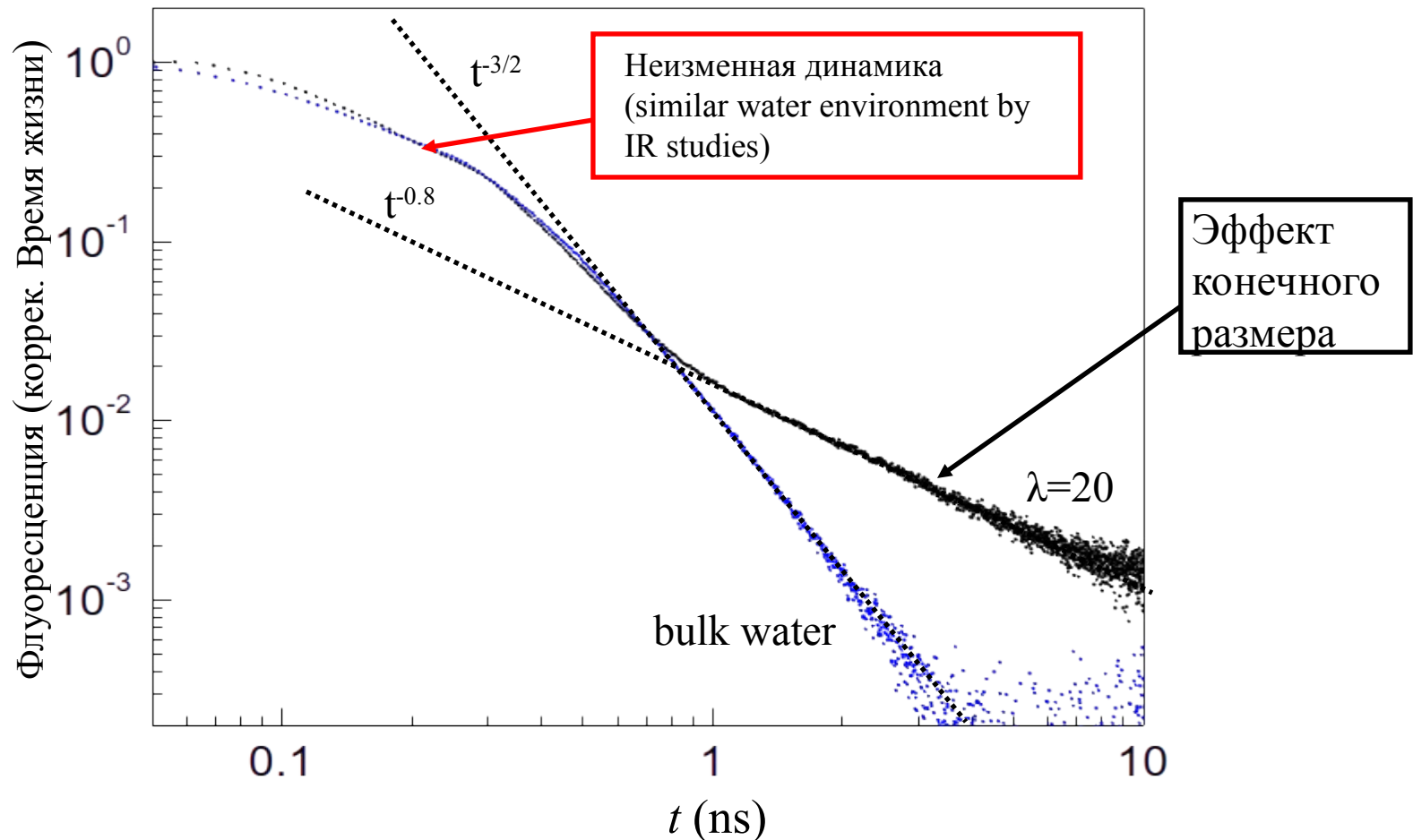
Асимптотическое поведение

- Экспоненциальный спад на коротких временах (одномолекулярная диссоциация)
- Степенной закон на длинных временах (геминантная рекомбинация)
- В сплошной воде спад $t^{-3/2}$



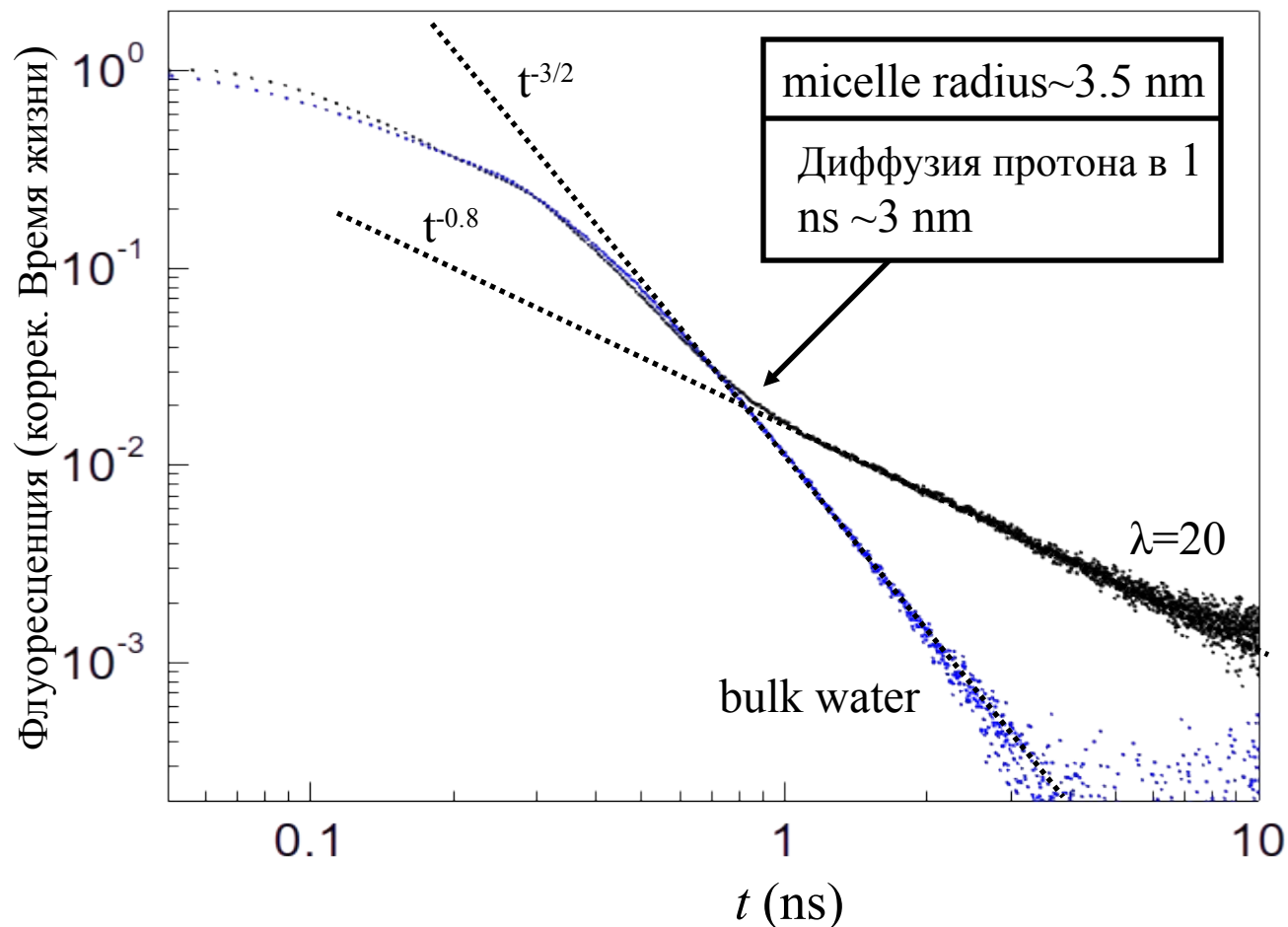
Асимптотическое поведение

- Экспоненциальный спад на коротких временах (одномолекулярная диссоциация)
- Степенной закон на длинных временах (геминантная рекомбинация)
- В сплошной воде спад $t^{-3/2}$ в мицеллах $t^{-0.8}$



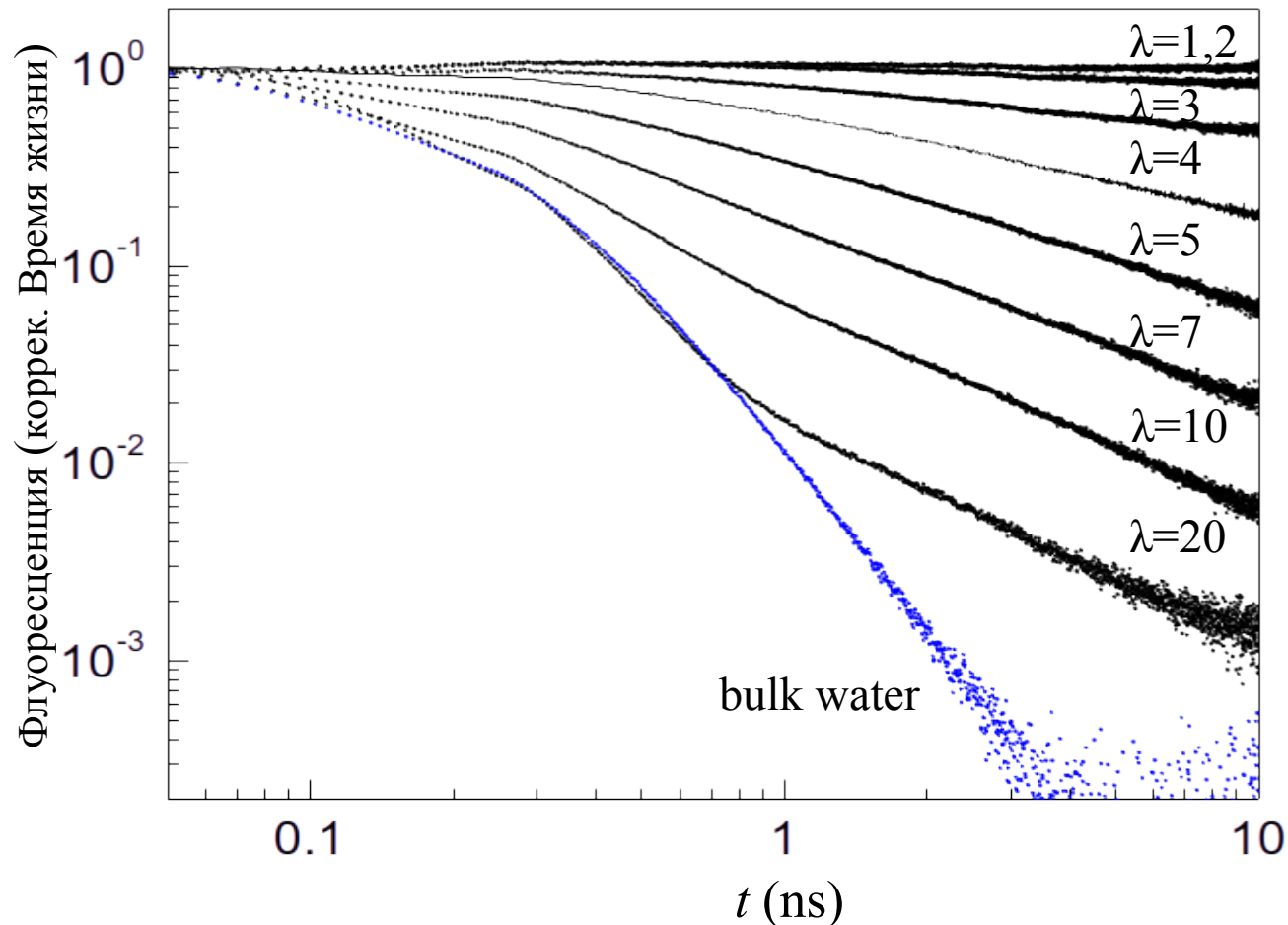
Асимптотическое поведение

- Экспоненциальный спад на коротких временах (одномолекулярная диссоциация)
- Степенной закон на длинных временах (геминантная рекомбинация)
- В сплошной воде спад $t^{-3/2}$ в мицеллах $t^{-0.8}$

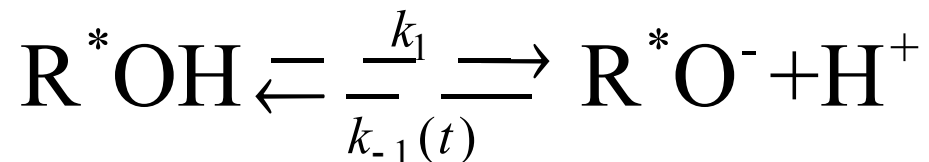


Асимптотическое поведение

- Экспоненциальный спад на коротких временах (одномолекулярная диссоциация)
- Степенной закон на длинных временах (геминантная рекомбинация)
- В сплошной воде спад $t^{-3/2}$ в мицеллах $t^{-0.8}$



Полу-эмпирическая модель переноса протона



находим “размерность” для
согласования с
экспериментом

$$k_{-1}(t) = k_{-1} t^{-n/2}$$

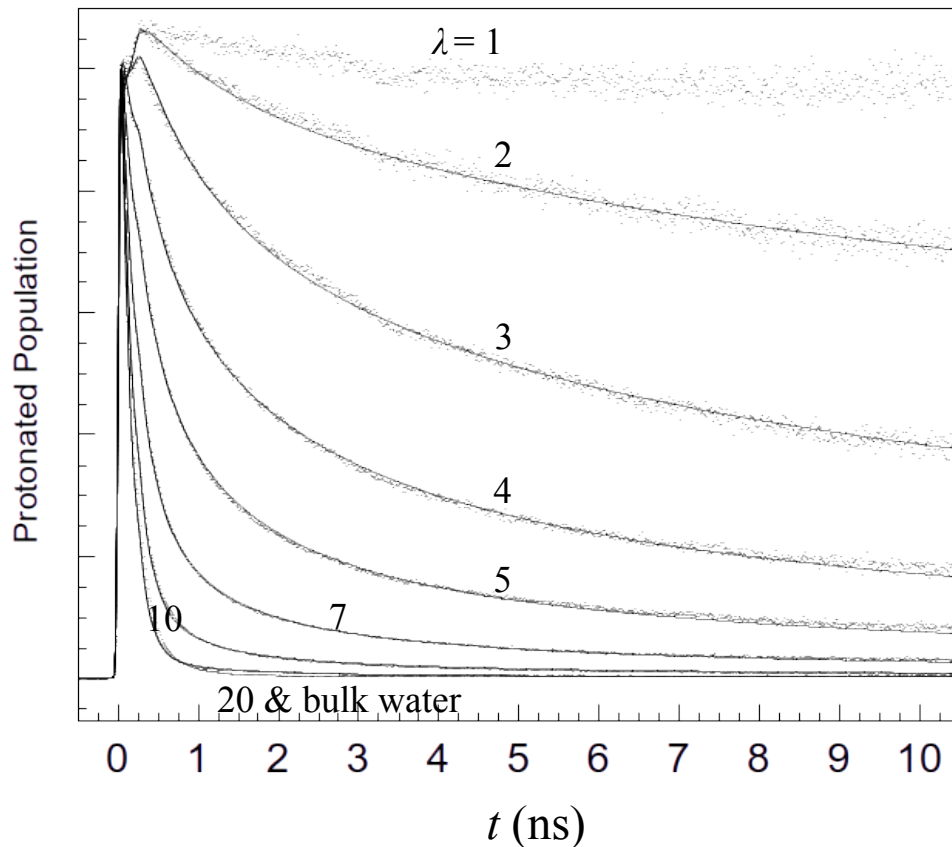
Кинетические уравнения

$$\begin{pmatrix} \frac{d[\text{RO}^*\text{H}]}{dt} \\ \frac{d[\text{RO}^{*-}]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_{-1} t^{-0.8} [\text{RO}^{*-}] \\ k_1 & -k_{-1} t^{-0.8} [\text{RO}^{*-}] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [\text{RO}^*\text{H}] \\ [\text{RO}^{*-}] \end{pmatrix}$$

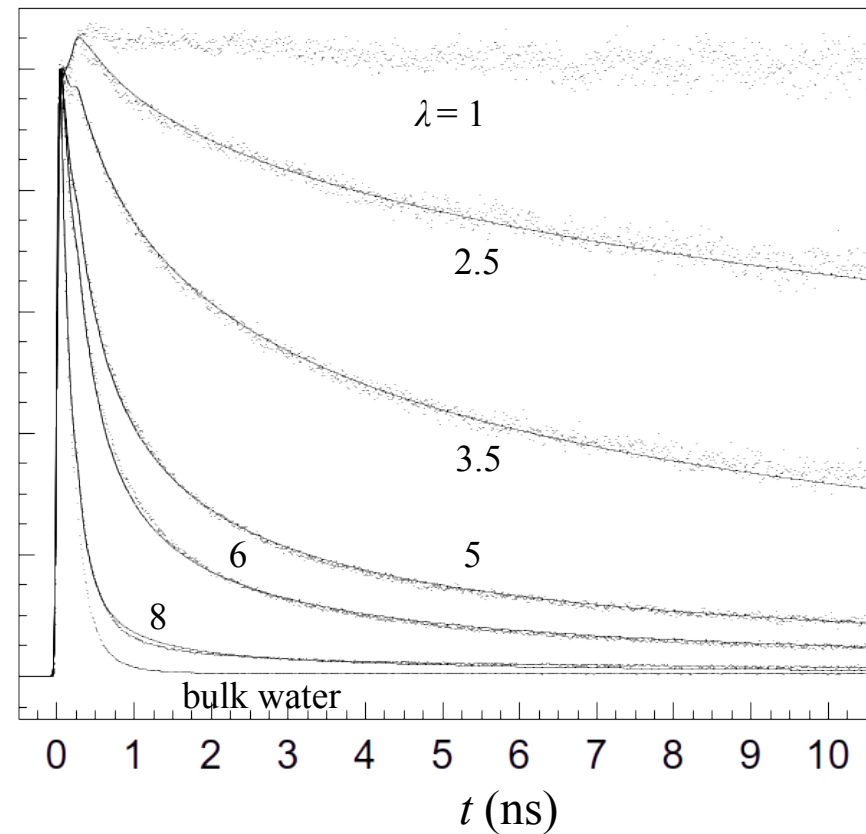
Похожая динамика в АОТ и Нафине

- Модель (сплошная) в свертке с откликом инструмента
- Похожие константы скоростей для одинакового содержания воды

АОТ



Нафийон



- Динамика переноса протона существенно изменяется в наноструктурированной среде.
- Изменения связаны как с изменением свойств воды так и с ограничением объема реакции.
- Близкие скорости депротонации НРТС в Нафione и АОТ при одинаковом уровне гидратации.
- In both Nafion and AOT, proton transport results in a $t^{-0.8}$ decay opposed to the $t^{-3/2}$ power law in bulk water.

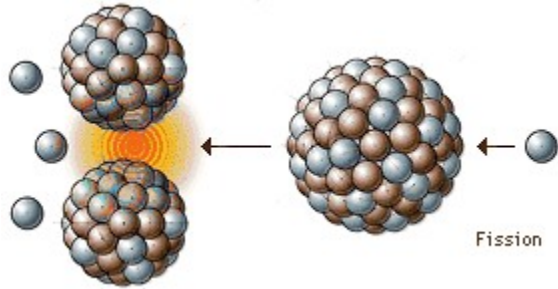
Фрактальная диффузия?



Кинетика фазового перехода

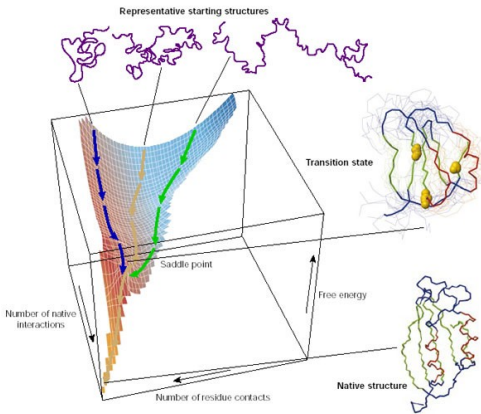
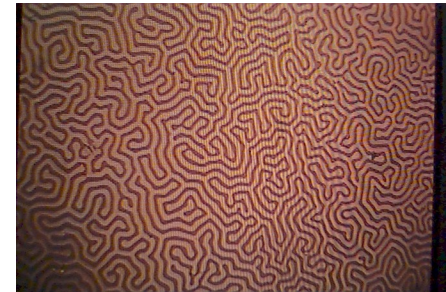
Фазовые переходы – один из видов самоорганизации

Поиск и релаксация к новому равновесному состоянию

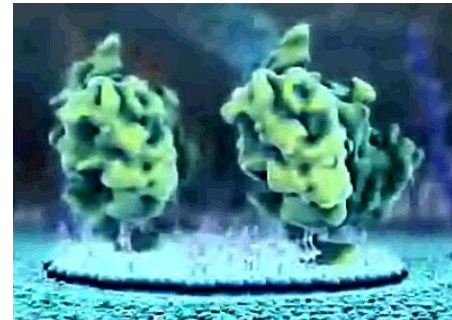


Ядерная материя.
Nuclear matter

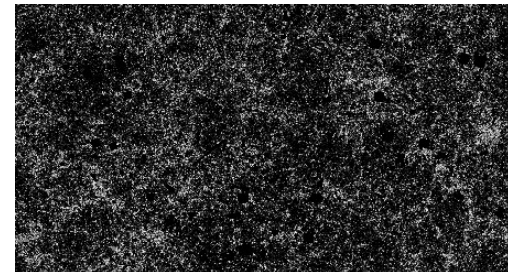
Конденсированное состояние
Condensed matter



Биология. Протеины.
Lipid rafts.

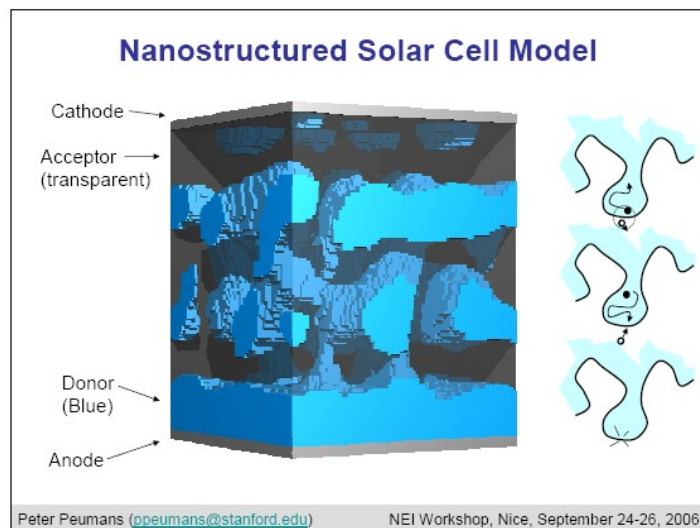


Крупно-масштабная
структура вселенной



Ближе к практике.

Полимерные солнечные батареи

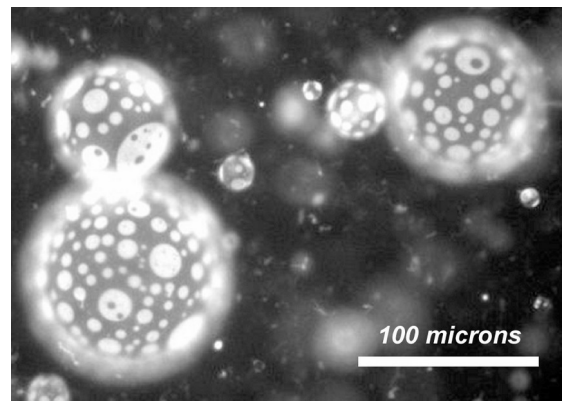


Peter Peumans group at
Stanford

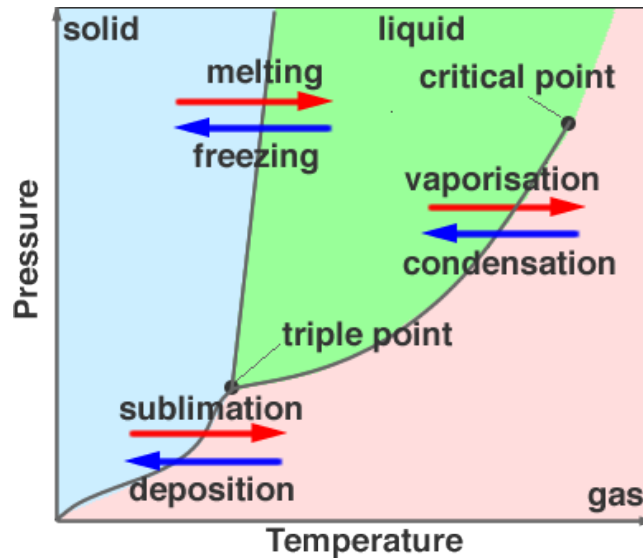
Перемешивание в микрофлюидике.



Olivier Dauchot (CEA Saclay)

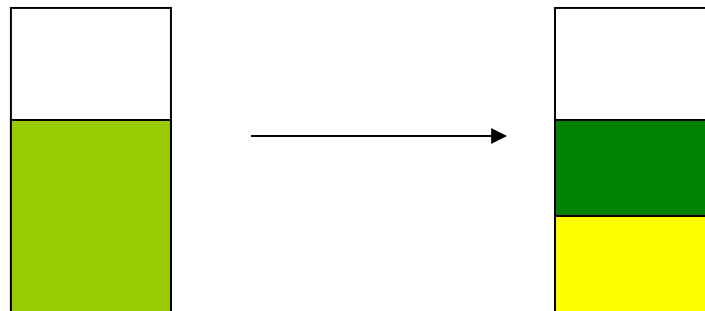


Фазовые переходы в жидкостях.



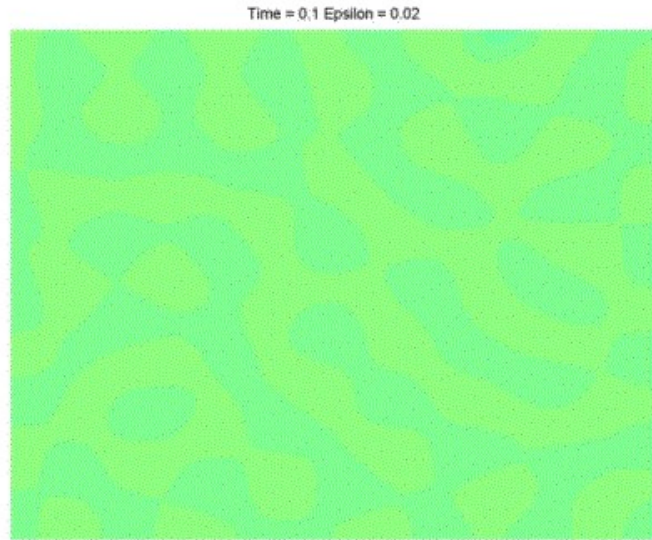
Параметр порядка – Плотность.

Другой пример – двухкомпонентные смеси.



Параметр порядка – разница в составе.

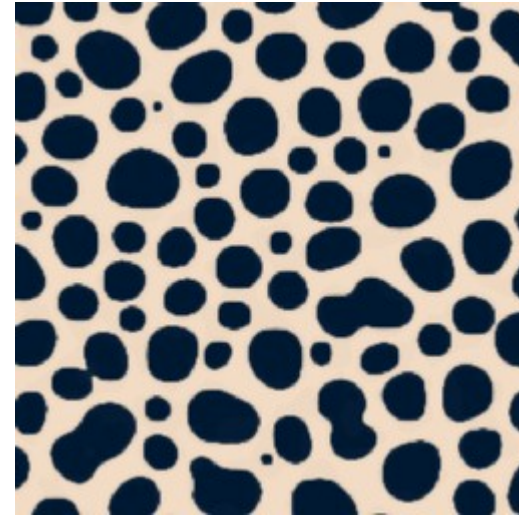
Что мы можем сказать о пространственной организации и динамике фазового перехода ?



Модель Кана-Хилларда

$$\gamma(q) = \lambda \left[a(T - T_c)q^2 + \frac{c}{2}q^4 \right]$$

Неустойчивость с волновым вектором q экспоненциально нарастает с характерным временем $1/\gamma$



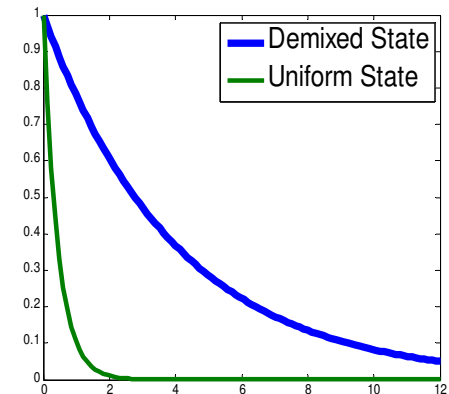
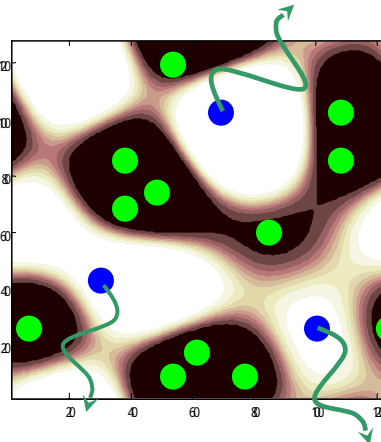
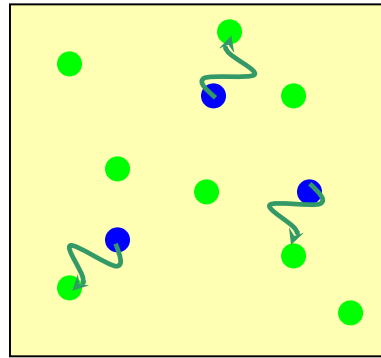
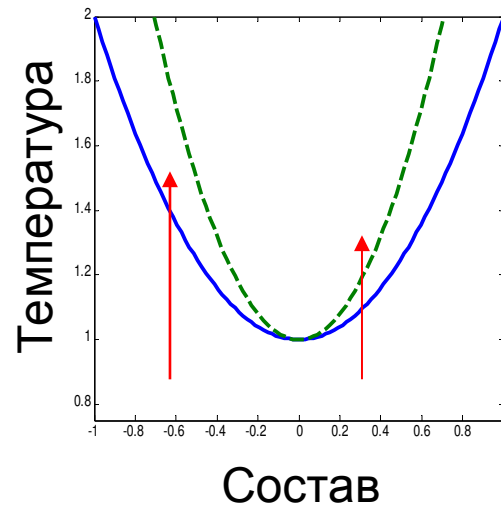
Беккер, Доринг.
Нуклеация и рост.

$$\frac{\partial n_l(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{R_l}{k_B T} \frac{\partial E_l}{\partial l} n_l(t) + R_l \frac{\partial}{\partial l} n_l(t) \right)$$

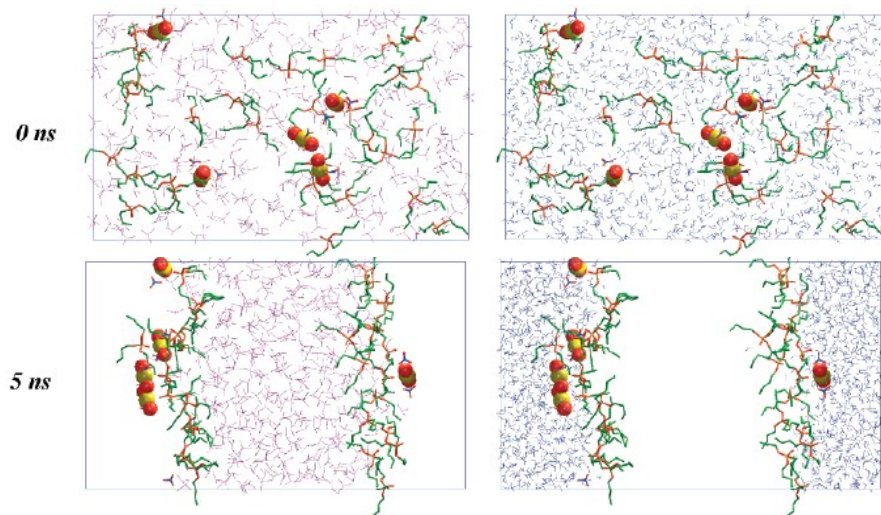
Количество ядер новой фазы с характерным размером L

Информация о пространственной организации фазового перехода? Перенос оптического возбуждения в смеси с нижней критической температурой.

Water/2,6-dimethylpyridine (2,6-lutidine)

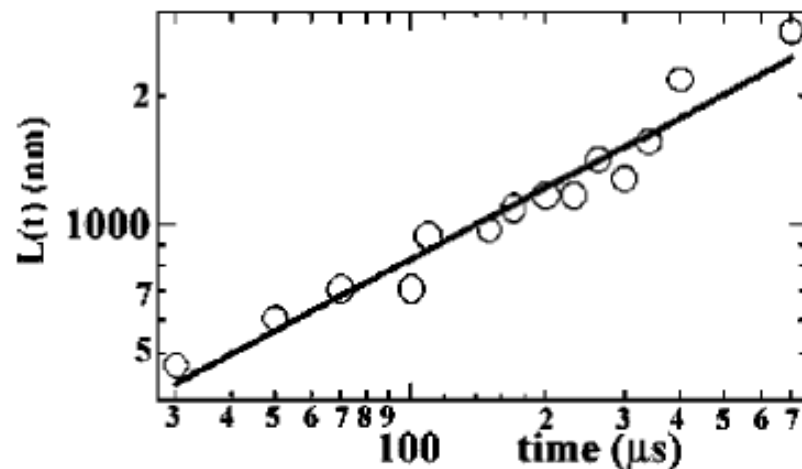


Каковы пространственные и временные масштабы?

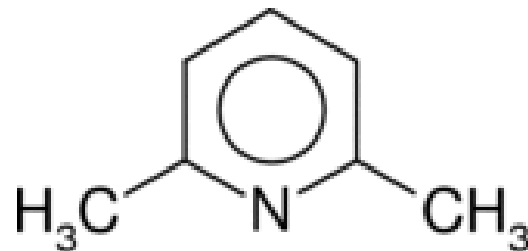
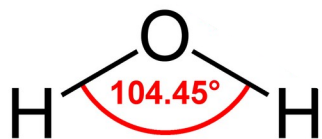


Baaden et al.

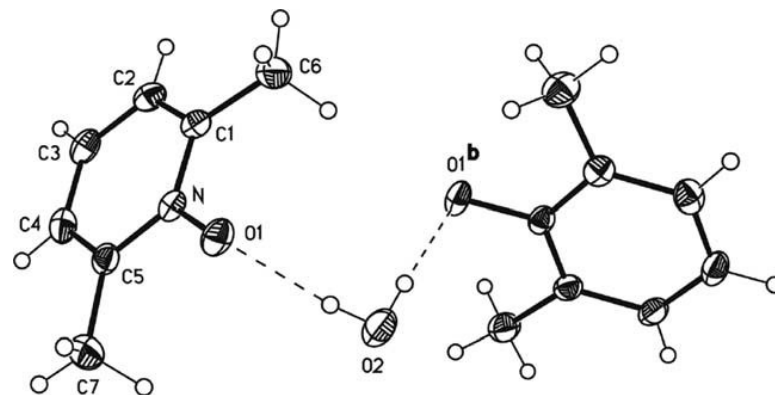
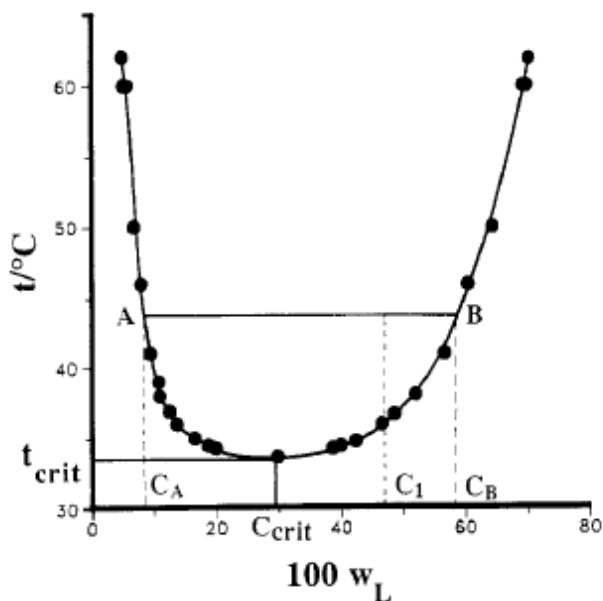
J. Phys. Chem. B 2002, 106, 434–441



Вода/2,6-диметилпиридин.

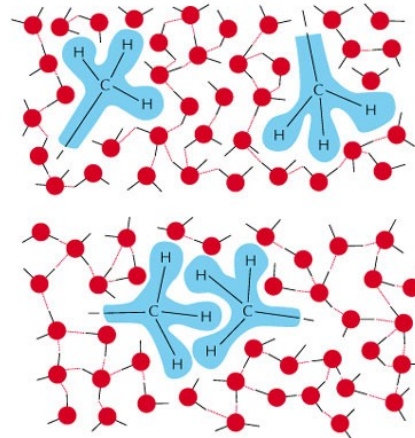


Фазовая диаграмма –инвертирована. Для инициации возможно использовать лазерный температурный скачок

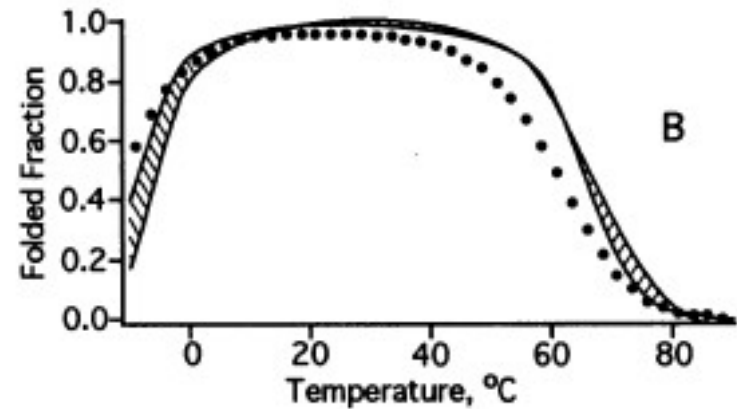
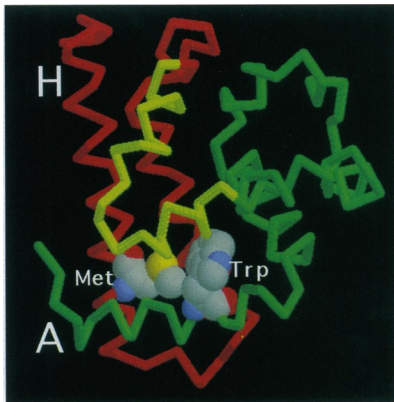


Planas, et. al. Journal of Molecular Structure 787 (2006) 121-126

Какова причина фазового расслоения при повышении температуры?



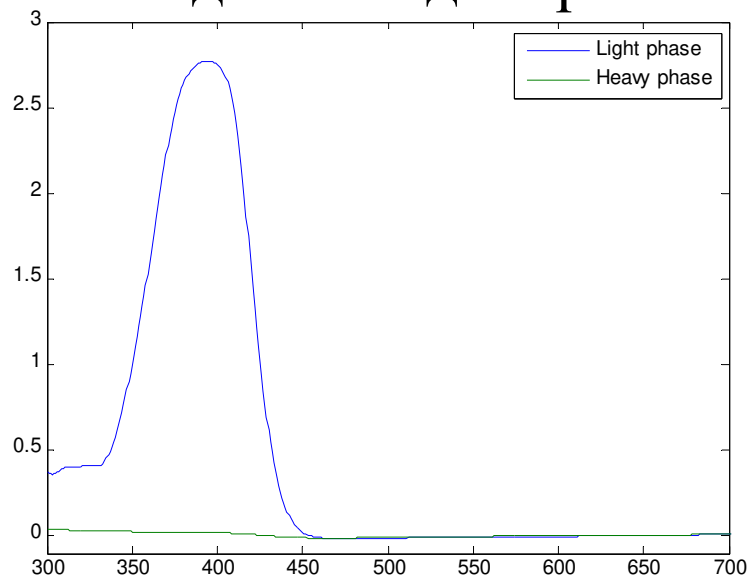
Холодная денатурация протеинов.



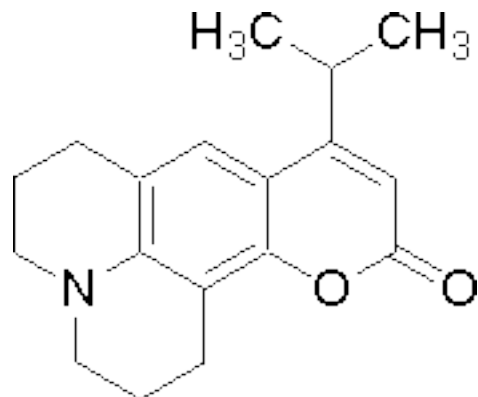
R.M. Ballew, et. al. PNAS 93, 5759-5764 (1996)

Необходимы молекулы, привязанные к своим фазам.

Разделение донора

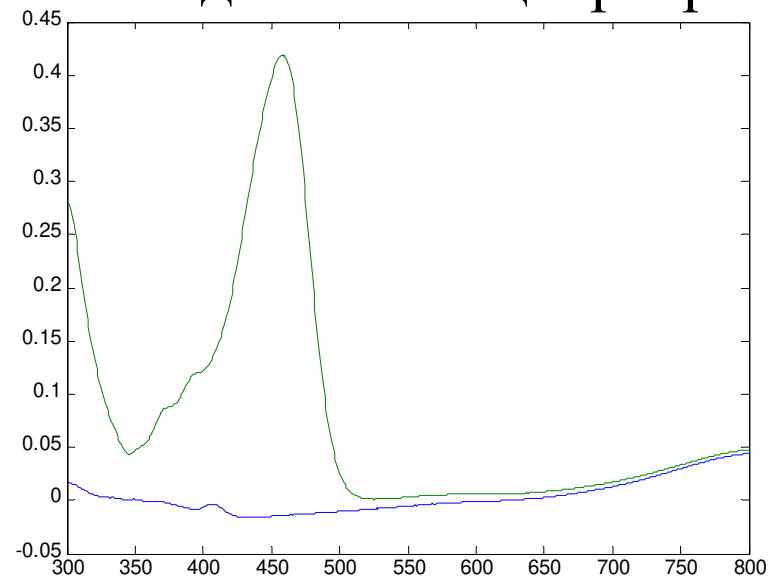


Длина волны, nm

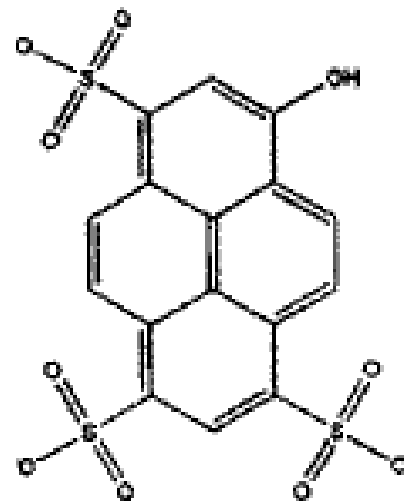


Coumarin 480

Разделение акцептрора

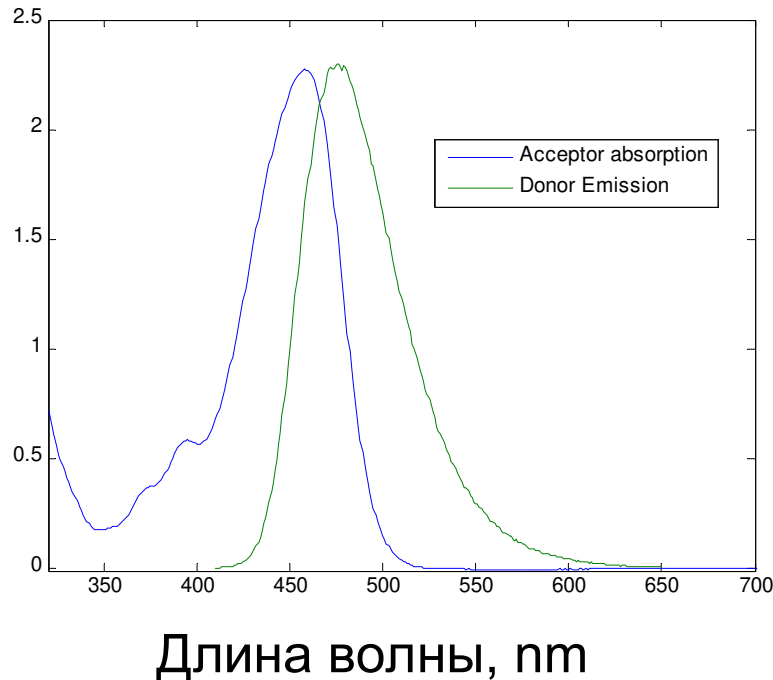


Длина волны, nm



HPTS

Обладают способностью к обмену электронным возбуждением в однородной фазе.



Скорость передачи оптического возбуждения (Форстер)

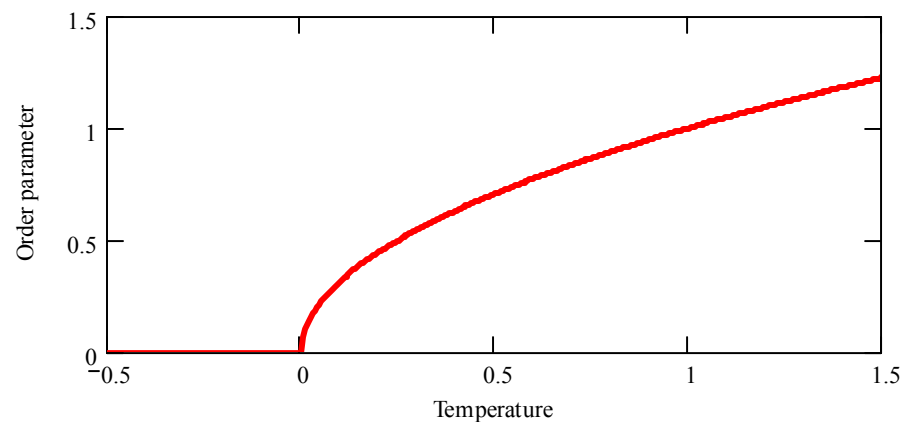
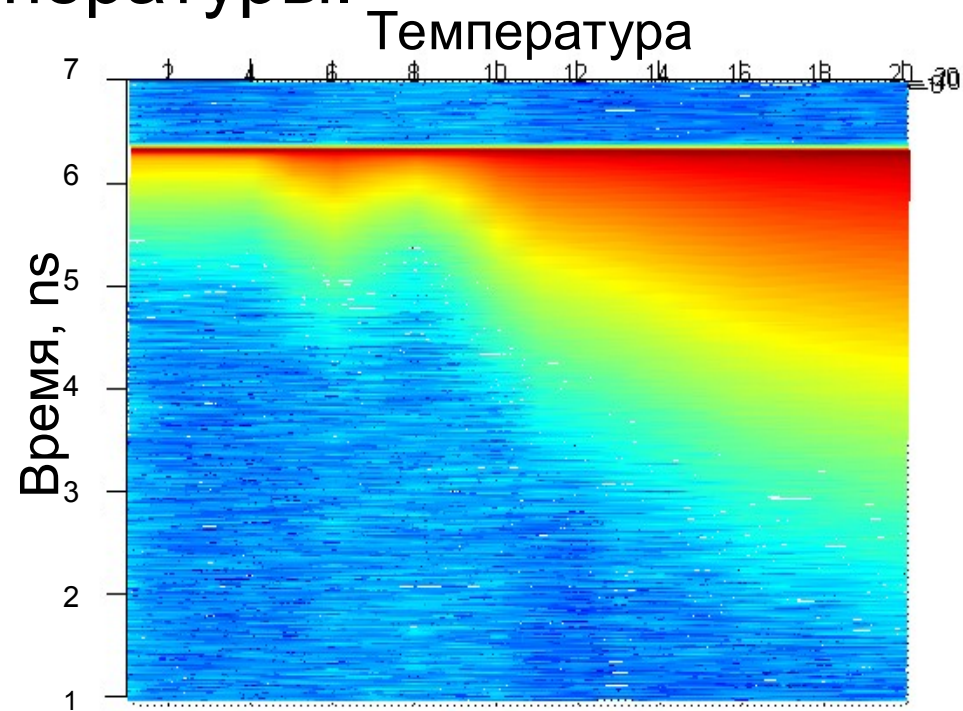
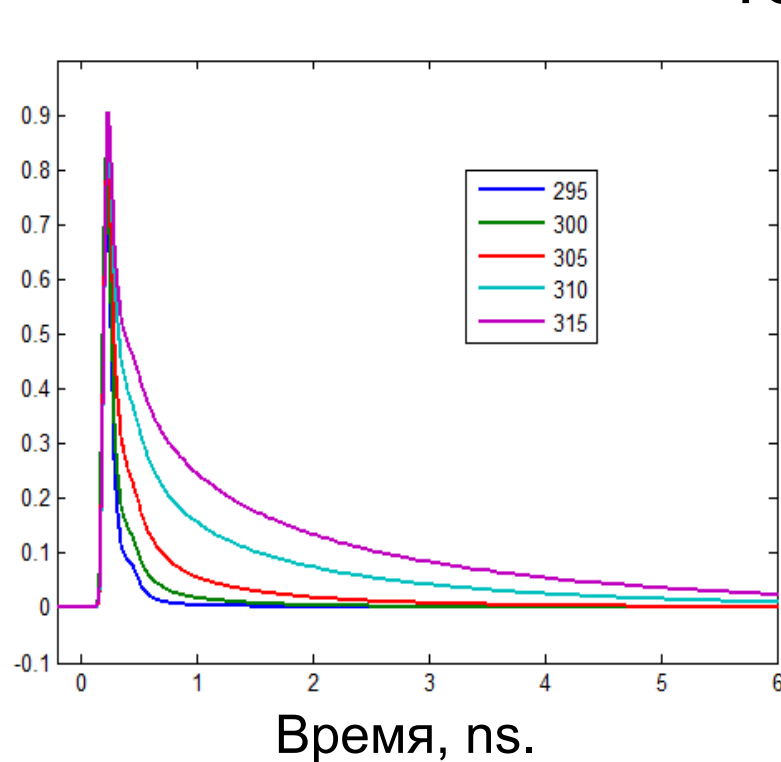
$$k_f(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

τ Время жизни флуоресценции

R_0 Характерное расстояние передачи

$$R_0 \sim \varepsilon \int D_e(\lambda) A_A(\lambda) d\lambda$$

Кинетика спадания флуоресценции, как функция температуры.



Измерение расстояния передачи возбуждения.

Измерение в глицерине. Доноры и акцепторы зафиксированы.

$$I(t)_{DA} = \exp\left(-\frac{t}{t_L} - 2\gamma\left(\frac{t}{t_L}\right)^{0.5}\right)$$

$$\tau_L = 4.7 \text{ ns}$$

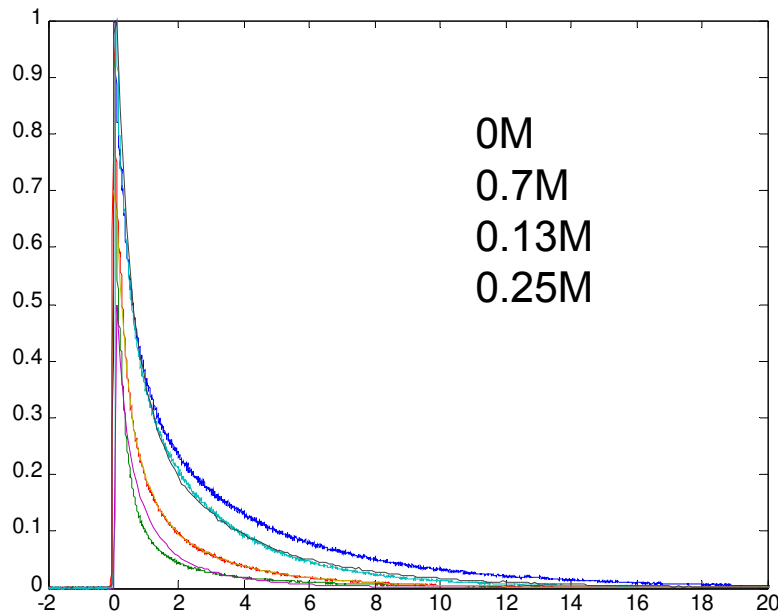
Время жизни

$$R_0 = 3.3 \text{ nm}$$

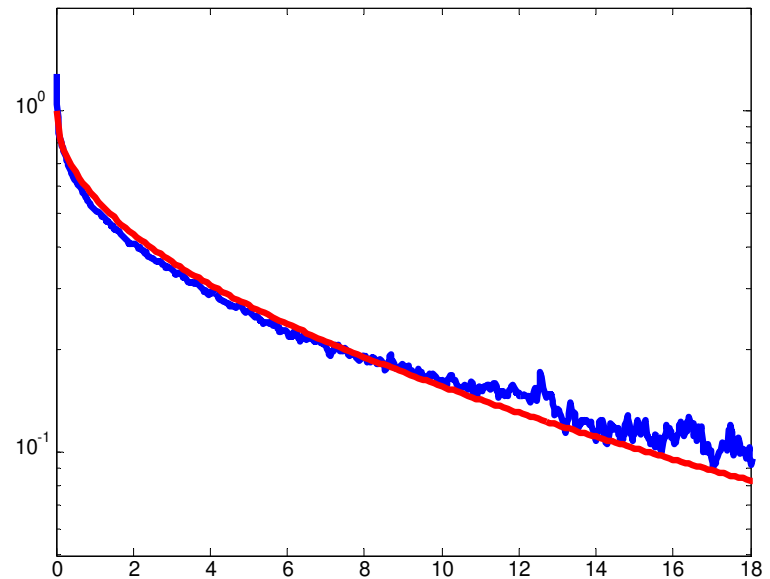
Форстеровское расстояние

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{C}{C_0}$$

$$C_0 = \left(\frac{4\pi}{3} R_0^3\right)^{-1}$$



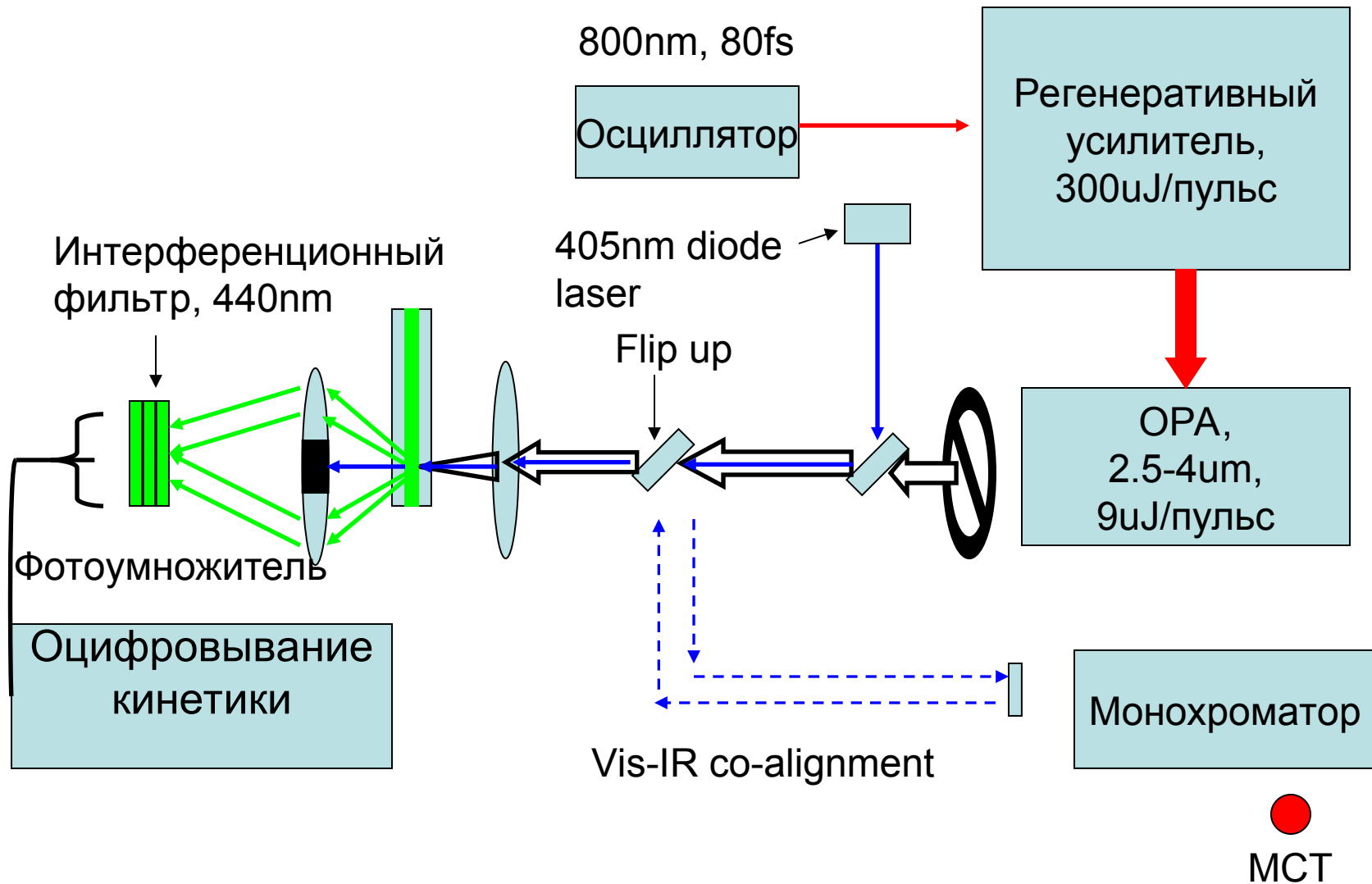
Время, ns.



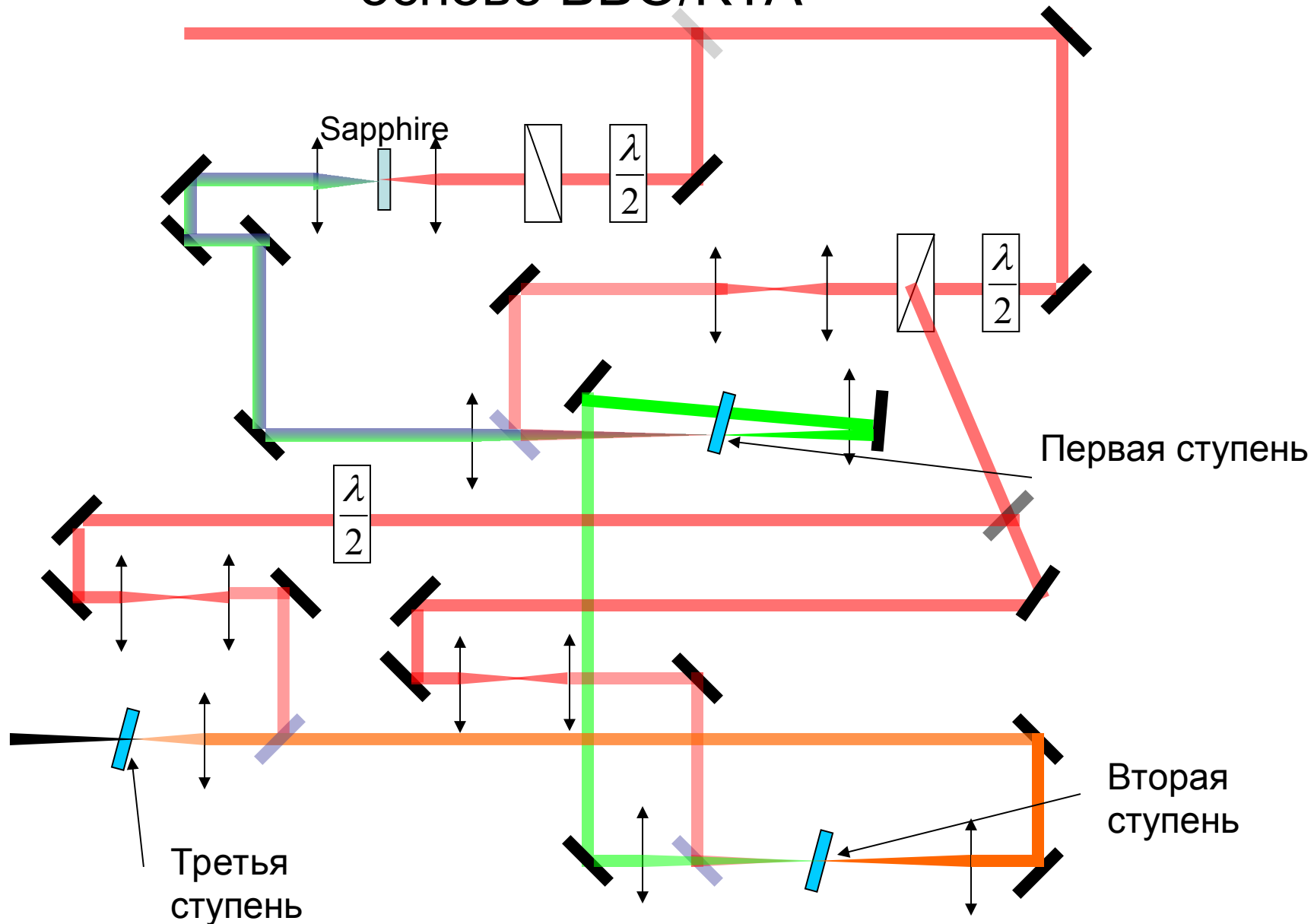
Время, ns.

Температурный скачок.

Время-разрешенная флуоресценция .

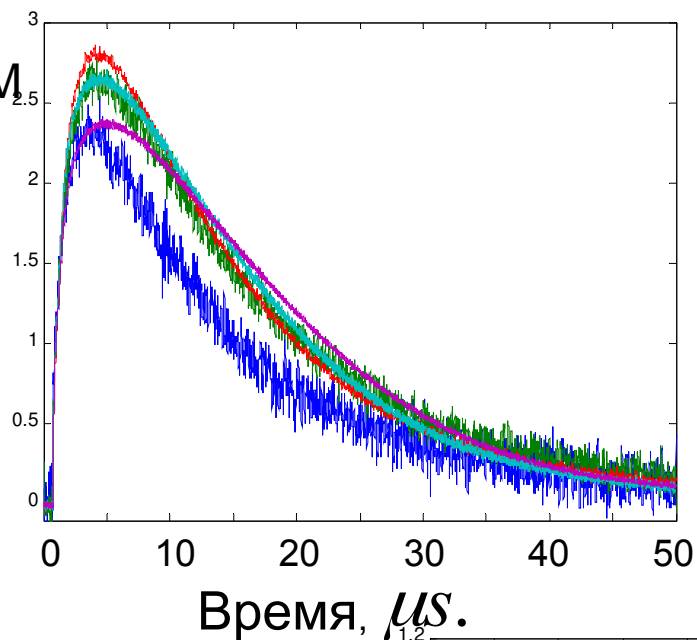


Оптический параметрический усилитель на основе ВВО/КТА

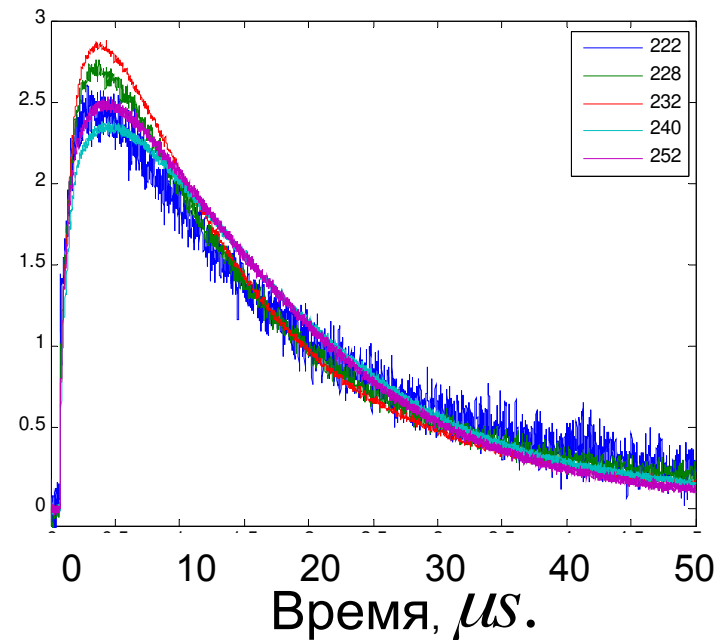


Длительная кинетика, 0-50 микросекунд

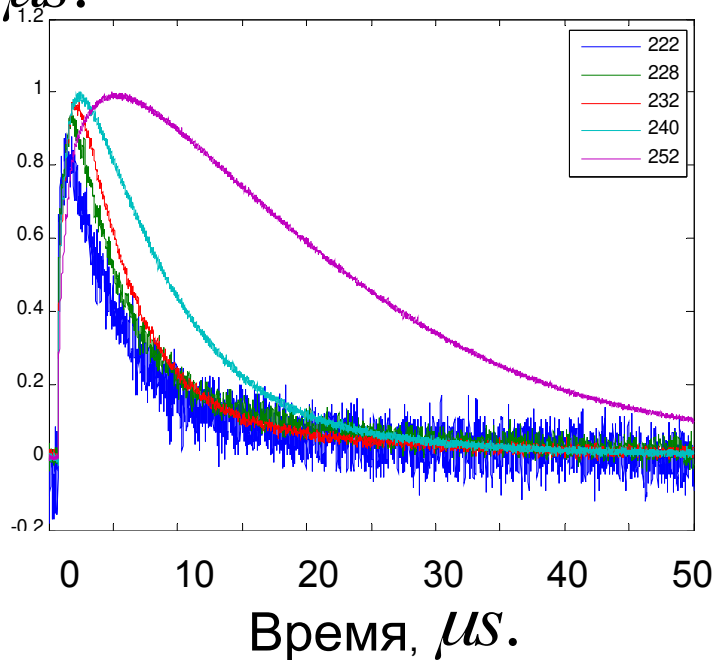
[A]=
=50mM



[A]/2



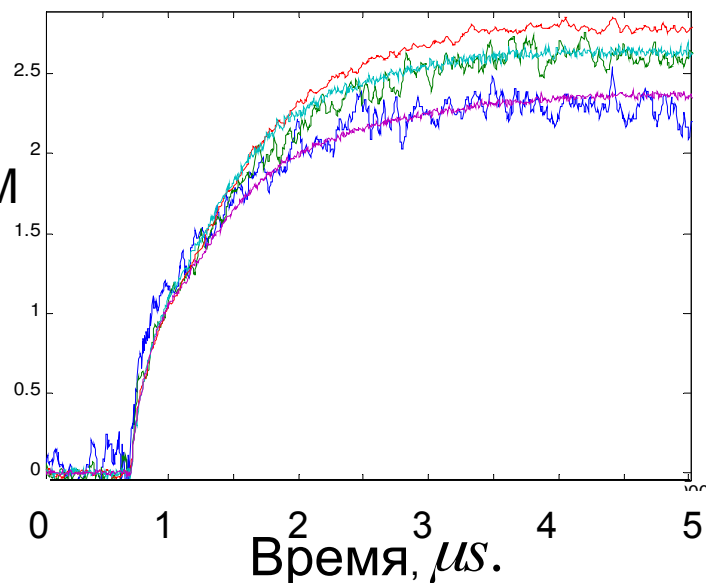
[A]/4



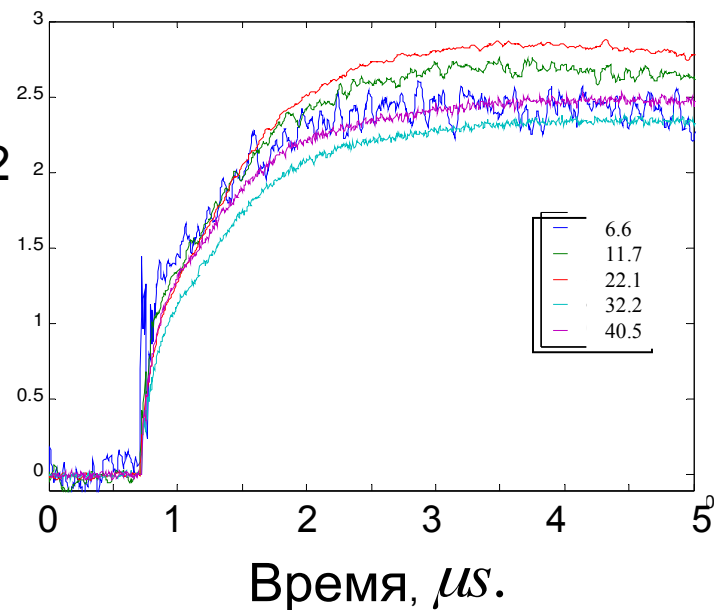
6.6
11.7
22.1
32.2
40.5

Промежуточный временной масштаб, 0-5 микросекунд

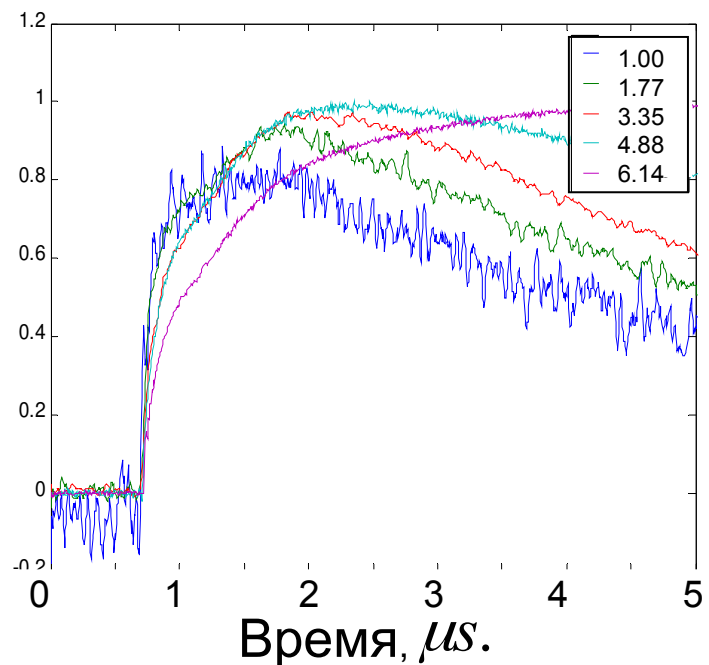
$[A]=$
 $=50\text{mM}$



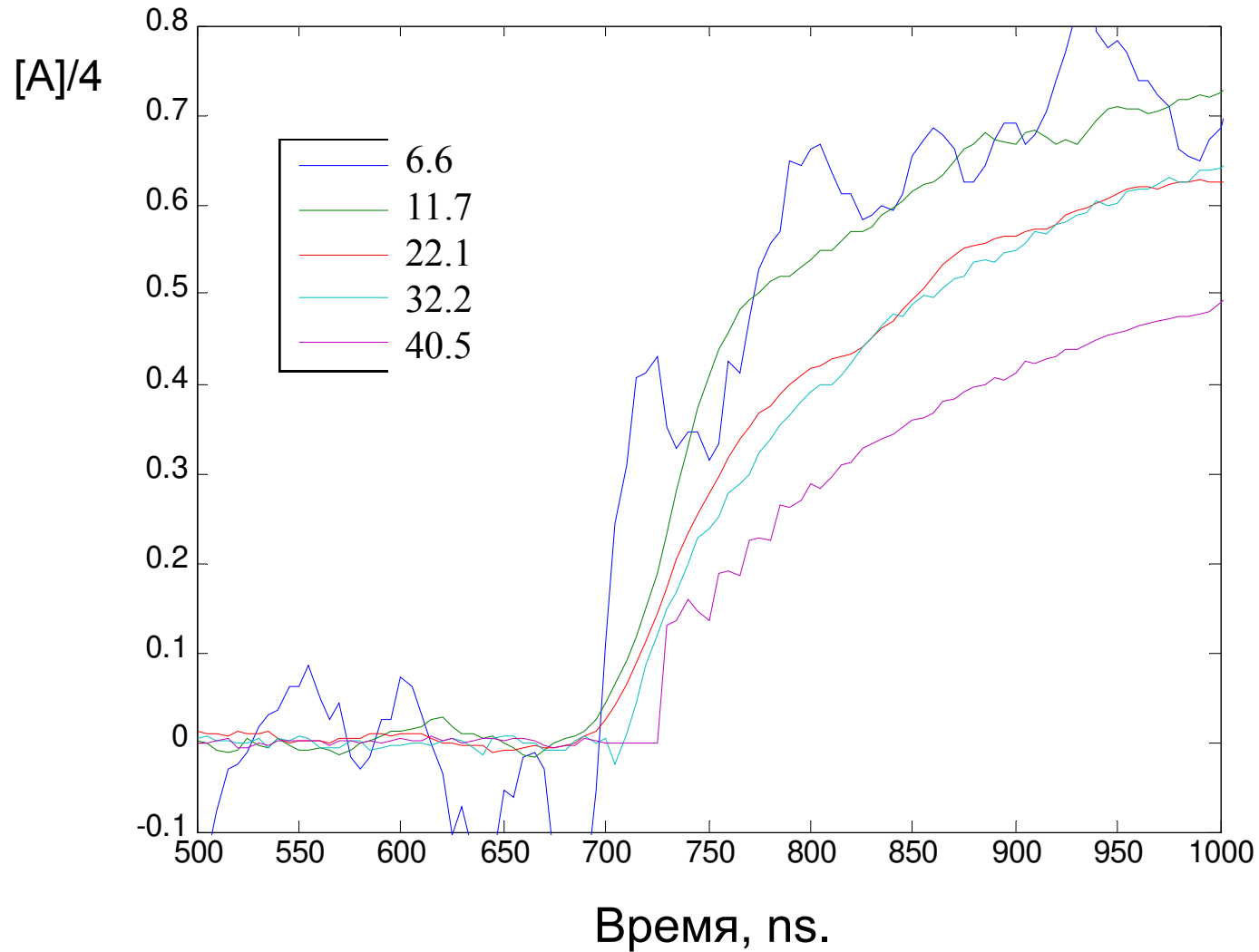
$[A]/2$



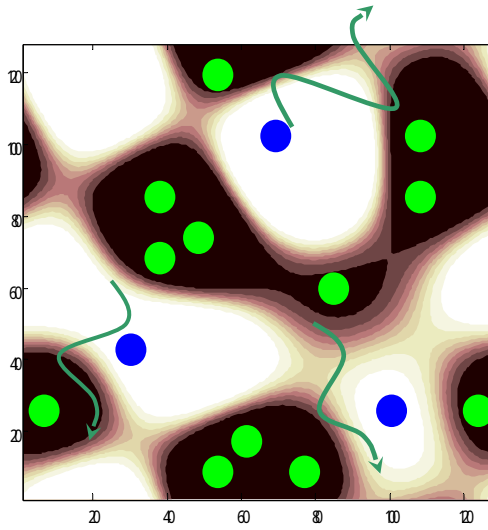
$[A]/4$



Короткий временной масштаб, 0.5-1 микросекунд

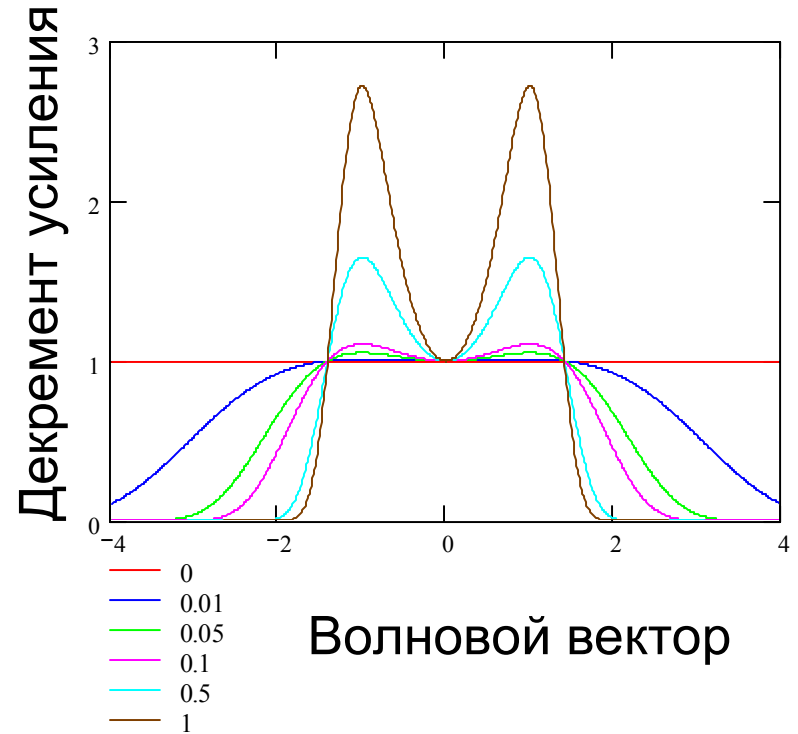


Теоретическая модель передачи возбуждения при разделении фаз.



Передача возбуждения при
спиноидальном распаде

$$\gamma(q) = \lambda \left[a(T - T_c)q^2 + \frac{c}{2}q^4 \right]$$

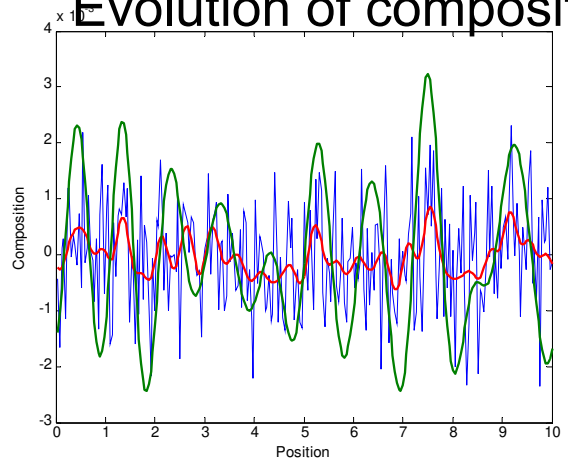


$$\Phi_l(t) = \left\langle \rho_D(r_D) \exp \left(- C \int dr_A \rho_{A|D}(r_D, r_A) (1 - \exp(-tw(r_D - r_A))) \right) \right\rangle_{ensemble}$$

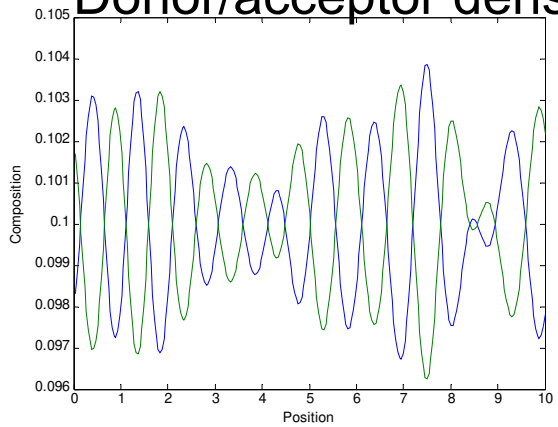
$W(r)$ – скорость передачи возбуждения

Вероятностное описание положения донора/акцептора

Evolution of composition

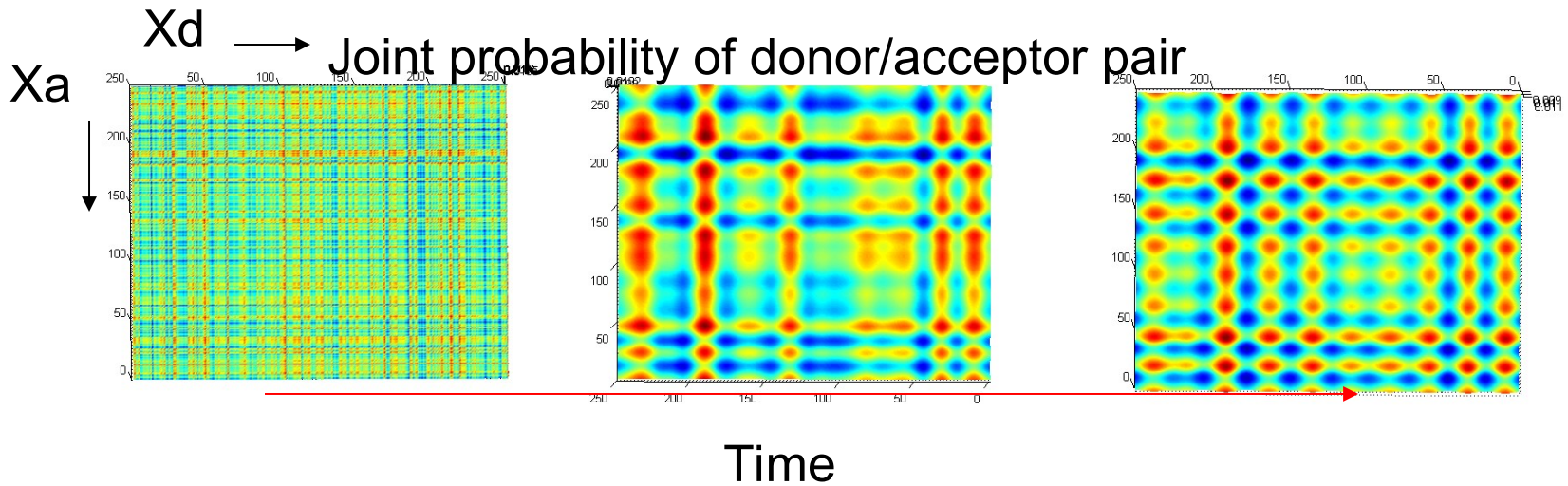


Donor/acceptor densities



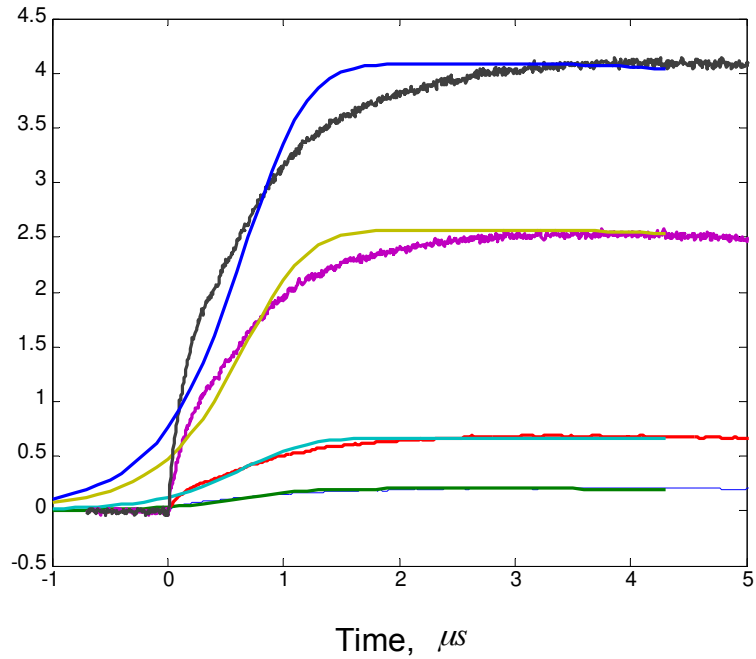
Position

Position

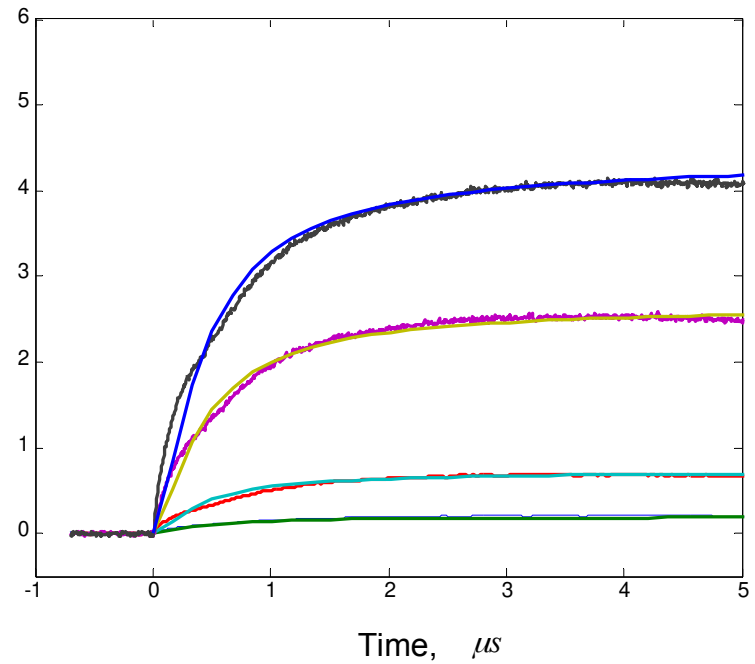


Теоретическая аппроксимация.

Экспоненциальный рост
доменов

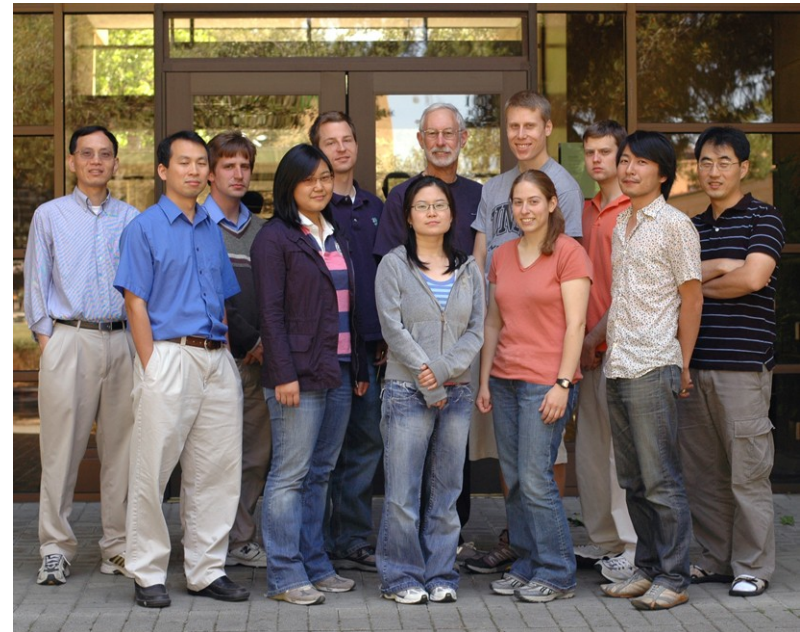
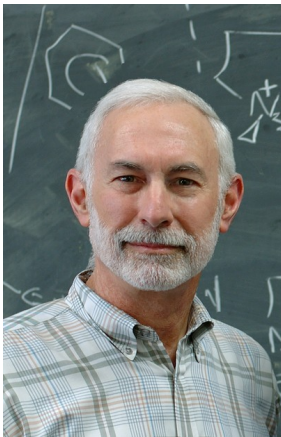


Степенной рост доменов



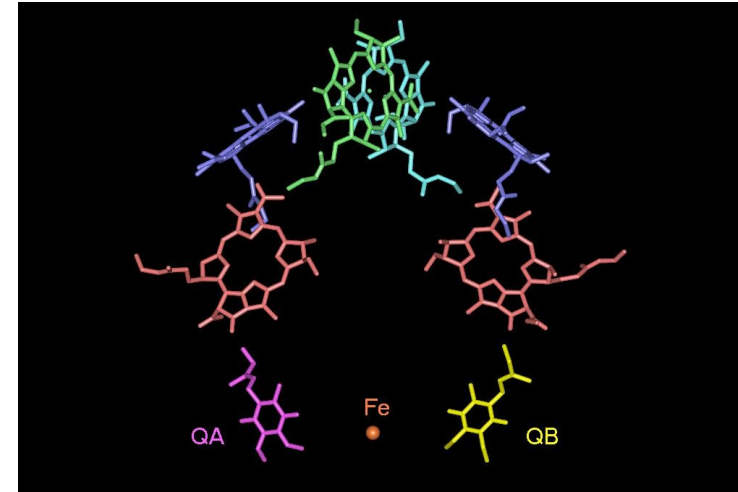
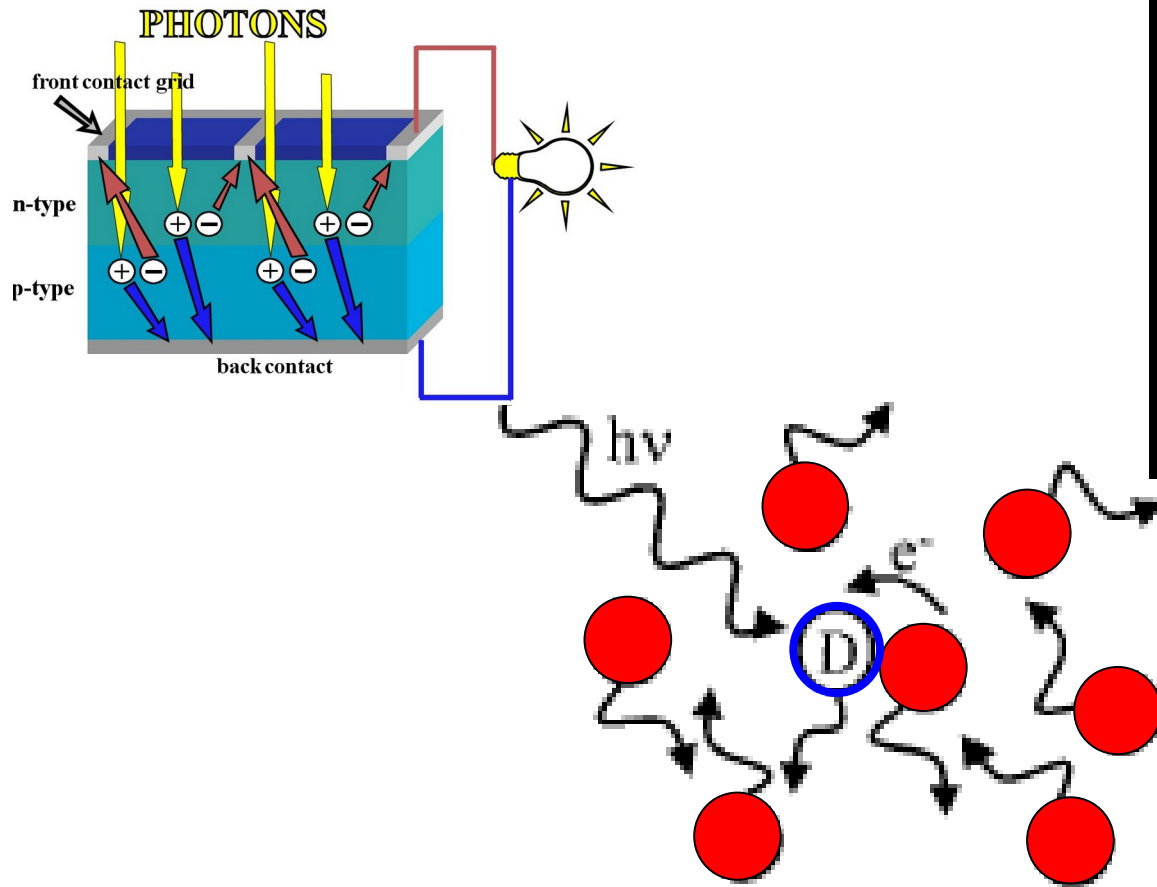
Acknowledgements

- My scientific advisor, Dr. Michael Fayer
- Friends and Coworkers, Ben Spry, Ksenia Glusac, Vladimir Saik, members of the Fayer group.
- Teachers: Alexander Popov, Oleg Sliva, Boris Zel'dovich



Photoinduced electron transfer.

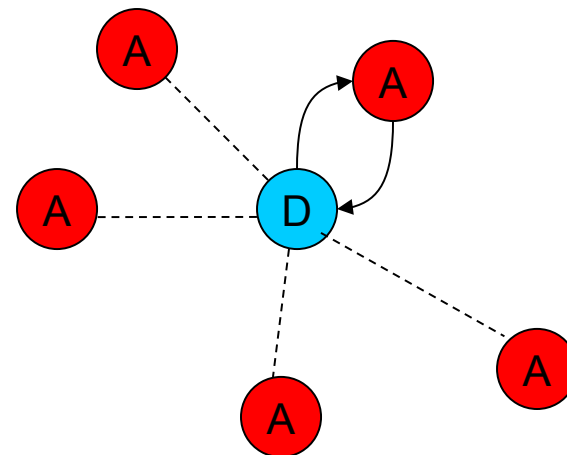
Relaxation channel of great practical importance



Starting point – Solid Solution

$$\frac{dP_{ex}}{dt} = - \left[\frac{1}{\tau} + \sum_{i=1}^n k_f(\vec{r}_i) \right] P_{ex}$$

$$\frac{dP_{CT}^i}{dt} = k_f(\vec{r}_i) P_{ex} - k_b(\vec{r}_i) P_{CT}^i$$



$$P_{ex}(t) = \exp(-t/\tau) \left\langle \exp \left(\sum_{i=1}^n k_f(\vec{r}_i) t \right) \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{dP_{CT}^i(t)}{dt} \right\rangle_{n-1} = \langle k_f(\vec{r}_i) P_{ex}(t) \rangle_{n-1} - \langle k_b(\vec{r}_i) P_{CT}^i(t) \rangle_{n-1}$$

Inokuti-Hirayama averaging, thermodynamic limit, for the population of the excited state,

$$P_{ex}(t) = \exp(-t/\tau) \exp \left(- 4\pi C \int_0^\infty (1 - \exp(-k_f(r)t)) r^2 dr \right)$$

$$\frac{d\langle P_{CT}^i(t) \rangle}{dt} = k_f(\vec{r}_i) P_{ex}(t) - k_b(\vec{r}_i) \langle P_{CT}^i(t) \rangle_{n-1}$$

Survival of the excited state

$$\langle P_{CT}^i(R, t) \rangle = \int_0^t k_f(\vec{r}) \exp(-k_b(\vec{r})(t - t')) P_{ex}(t') dt'$$

Survival of the charge transferred state

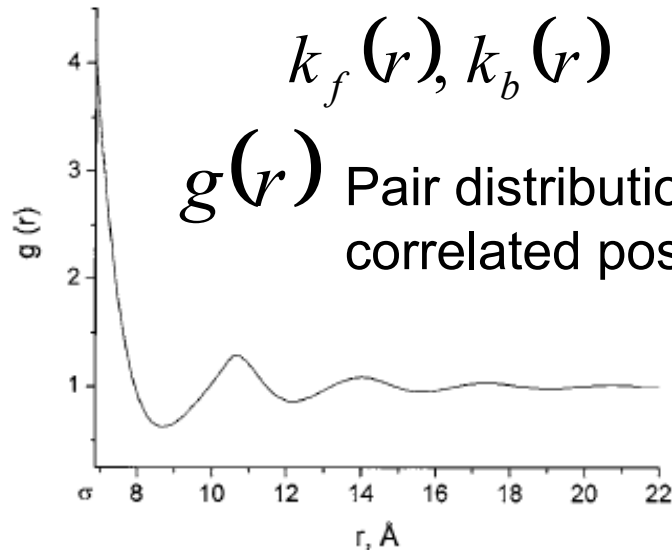
Using single pair survival probabilities, diffusion, Pair distribution.

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{ex}(t|r_0) = L_{r_0}^+ S_{ex}(t|r_0) - k_f(r_0) S_{ex}(t|r_0)$$

$$L_{r_0}^+ = \frac{1}{r_0^2} \exp(V(r_0)) \frac{\partial}{\partial r_0} \left(D(r_0) r_0^2 \exp(-V(r_0)) \frac{\partial}{\partial r_0} \right)$$

$$P_{ex}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-4\pi C \int_{R_m}^{\infty} [1 - S(t|r_0)] r_0^2 g(r_0) dr_0\right)$$

$$P_{CT}(t) = 4\pi C \int_{R_m}^{\infty} \int_0^t S_{CT}(t-t'|r_0) S_{ex}(t'|r_0) P_{ex}(t') dt' g(r_0) k_f(r_0) r_0^2 dr_0$$



$k_f(r), k_b(r)$

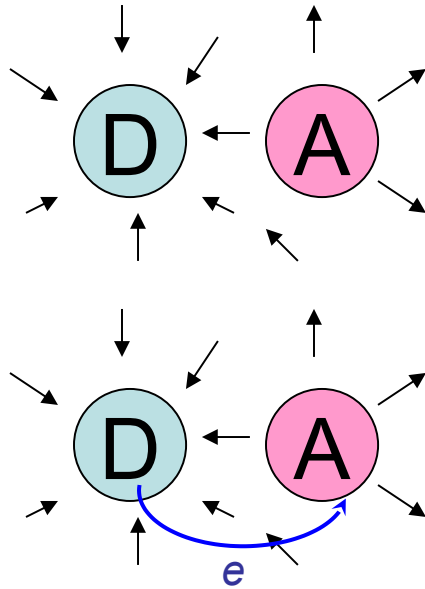
Forward transfer and recombination rates

$g(r)$ Pair distribution,
correlated positions

$$D(r) = D \left[1 - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{r_m - r}{\sigma}\right) \right]$$

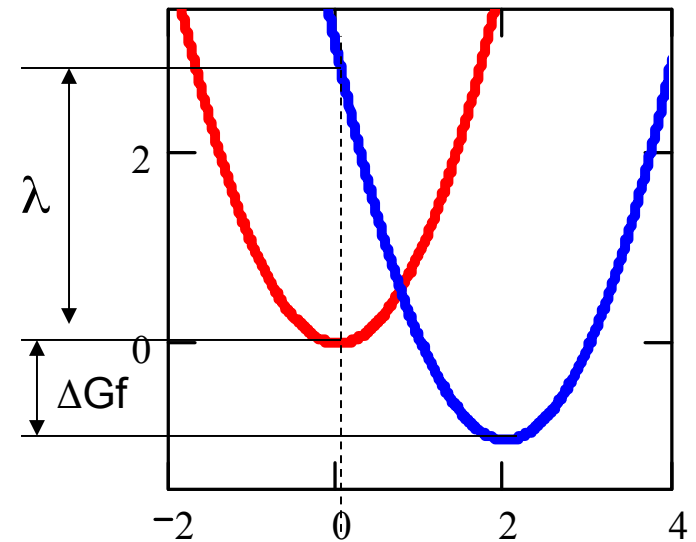
Hydrodynamic effect,
correlated motions.

Electron transfer rate, Marcus Equation



Dipoles of the solvent are equilibrated

Once we transfer the electron dipoles are still equilibrated but with old charge distribution. \rightarrow Barrier

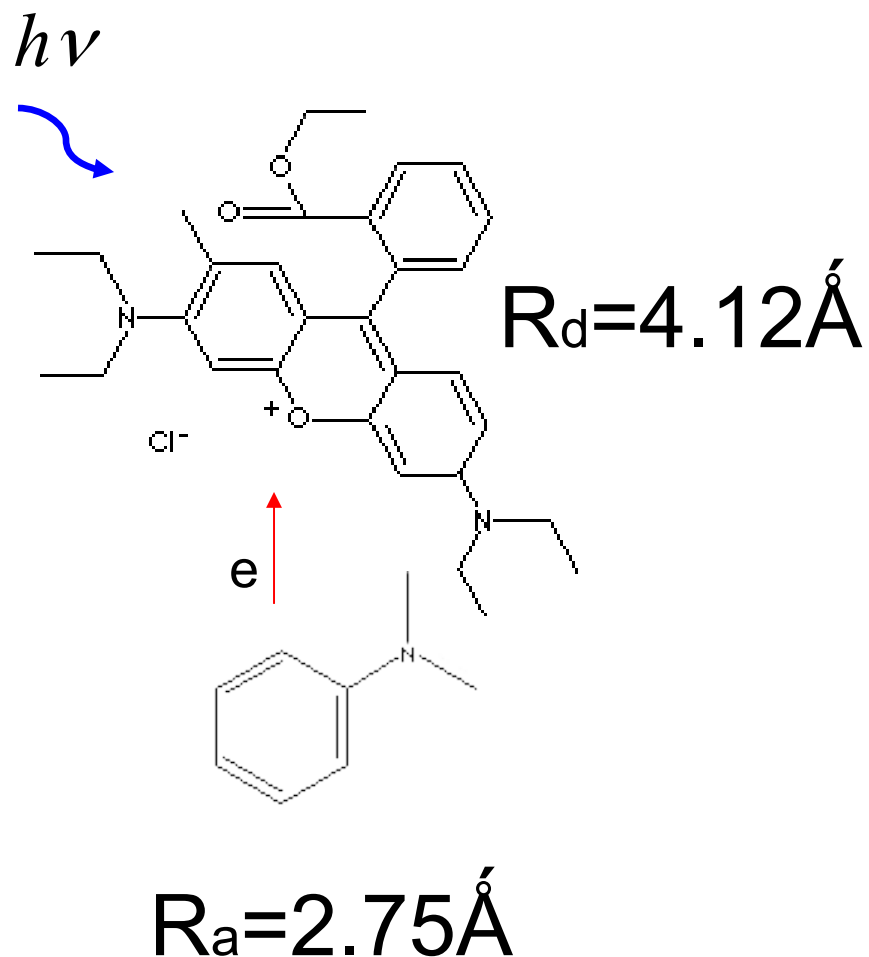
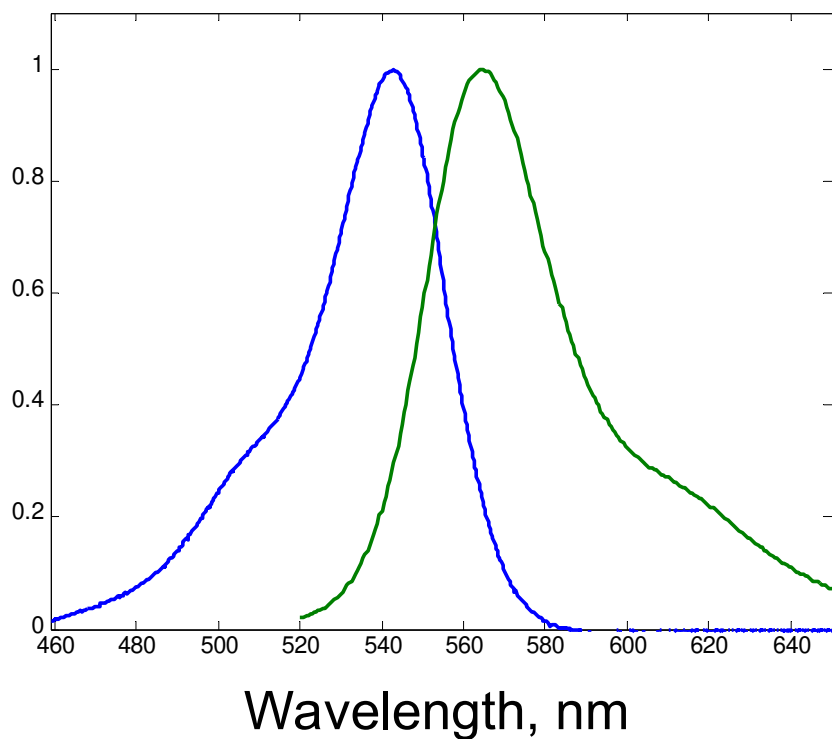


$$k_f(r) = \frac{2\pi}{\hbar \sqrt{4\pi\lambda_s(r)k_B T}} J_f^2 \exp(-\beta_f r) \exp\left(-\frac{(\Delta G_f + \lambda_s(r))^2}{4\lambda_s(r)k_B T}\right)$$

$$\lambda_s(r) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{r_d} + \frac{1}{r_a} - \frac{2}{r} \right)$$

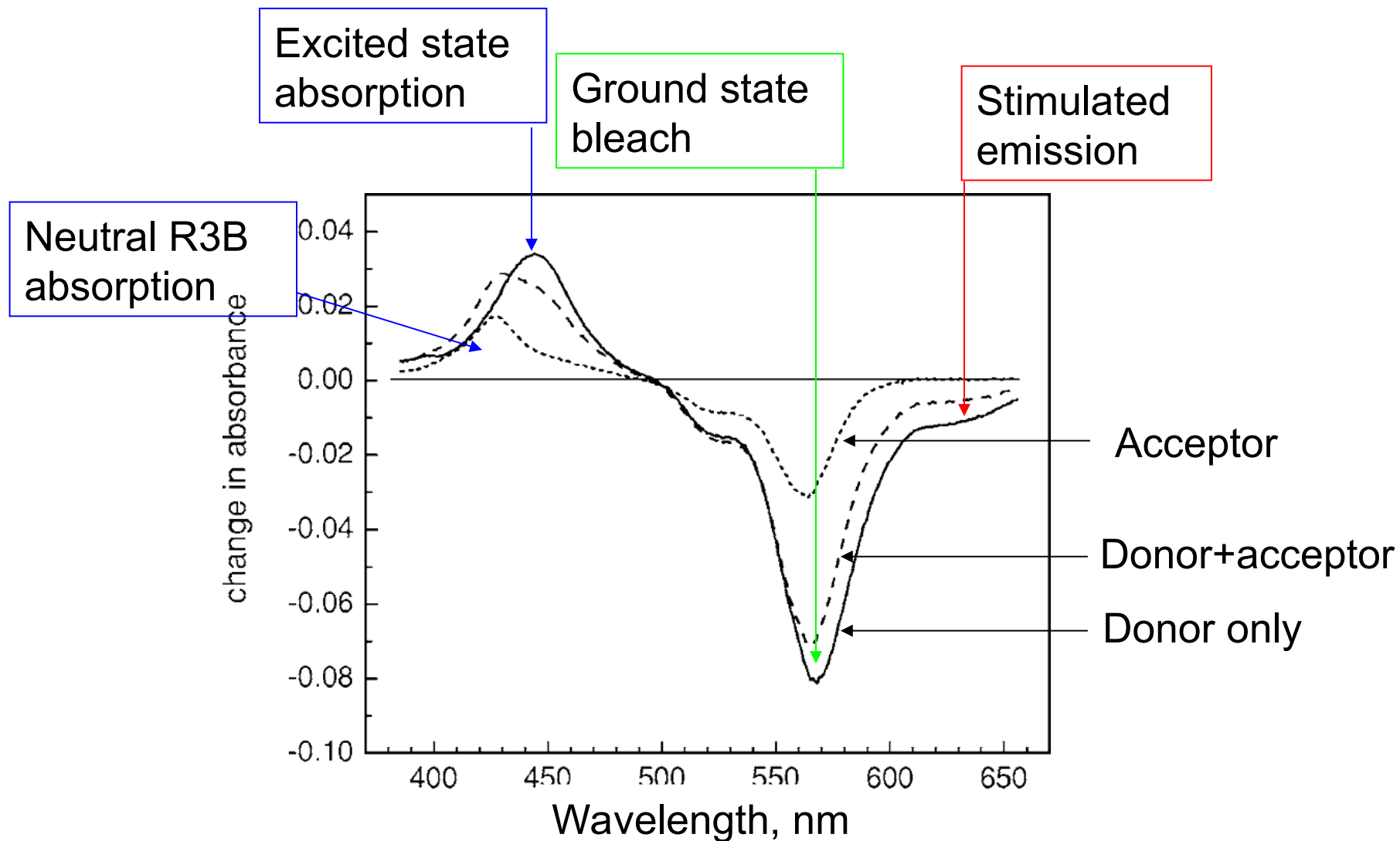
Electron transfer pair – Rhodamin 3B, N,N-dimethylaniline.

Spectral properties of the Rhodamine 3B

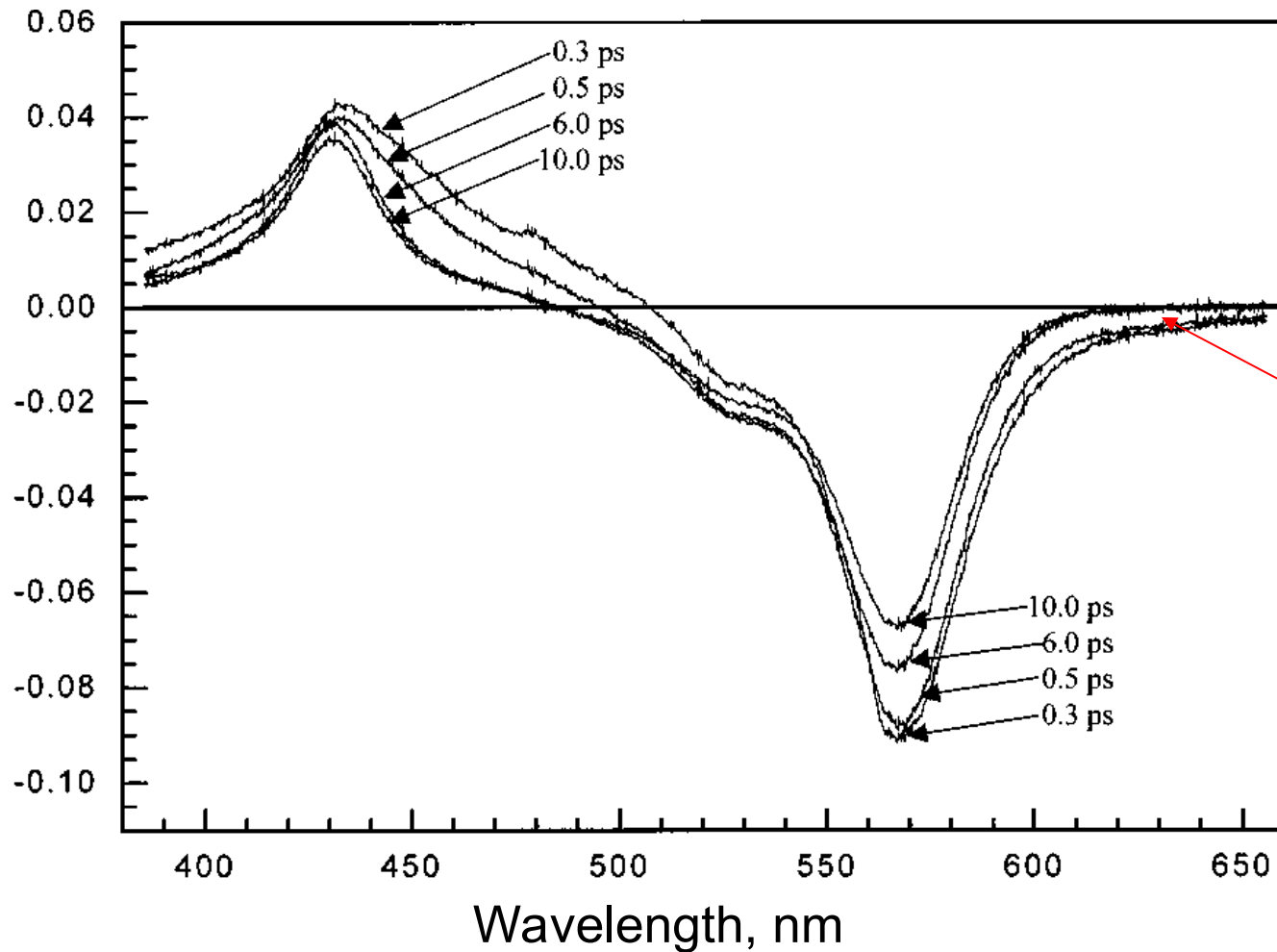


Transient absorption difference spectra

8 ps delay, solvent – acetonitrile.

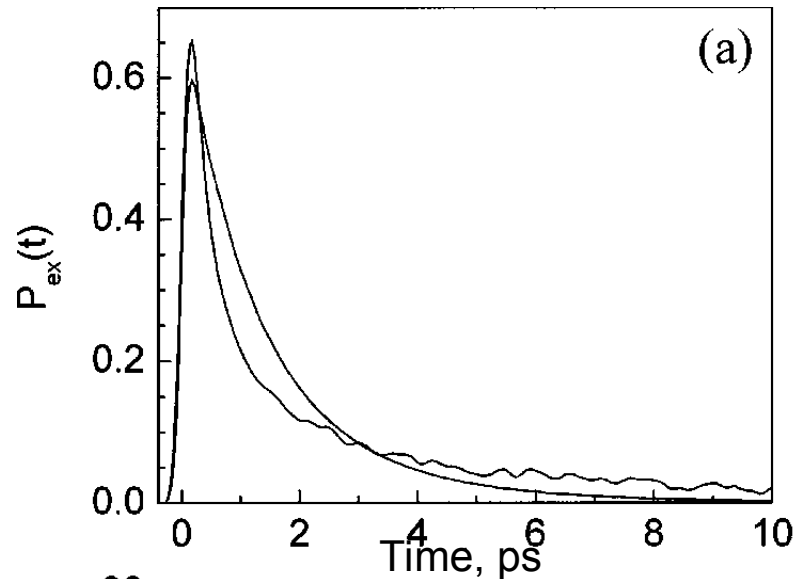


Donor in pure acceptor.



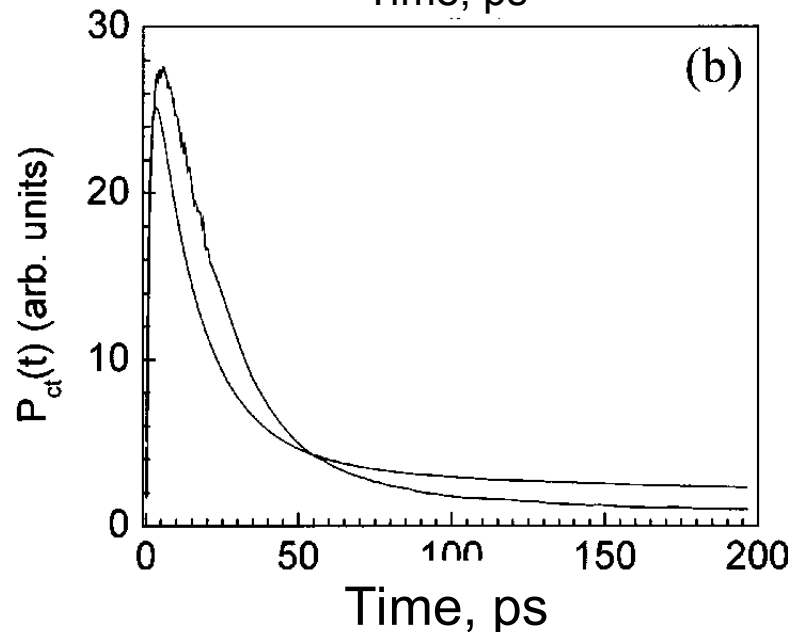
Excited state is rapidly depleted.

Kinetics of the electron transfer/recombination in pure acceptor



Electronic coupling matrix element

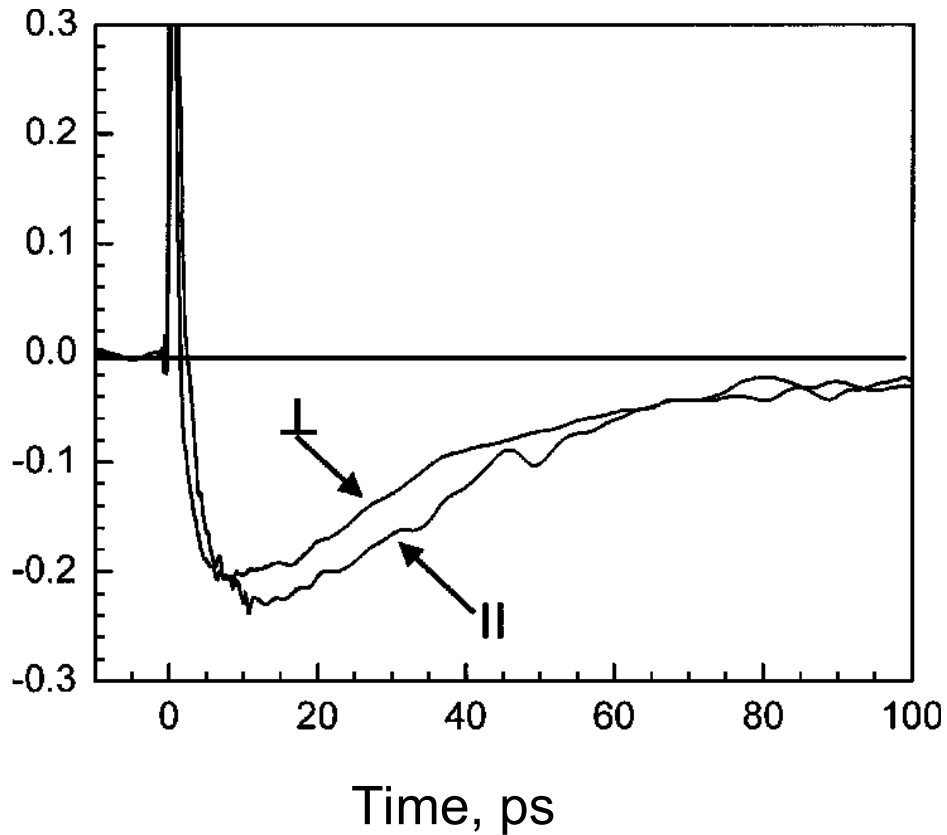
$$J_f = 50 \text{ cm}^{-1}$$



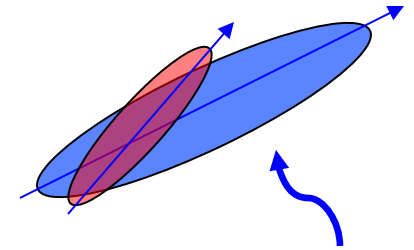
Electron transfer rate at the contact

$$K = 100 \text{ ns}^{-1}$$

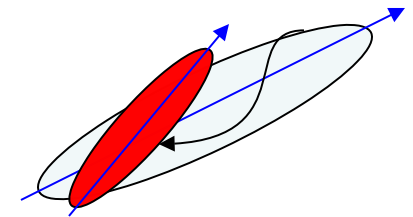
Anisotropy of the electron transfer



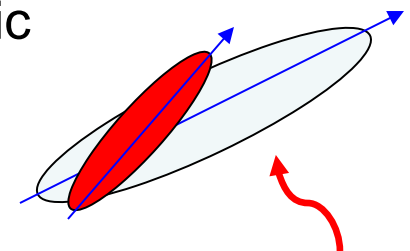
Anisotropic
excitation



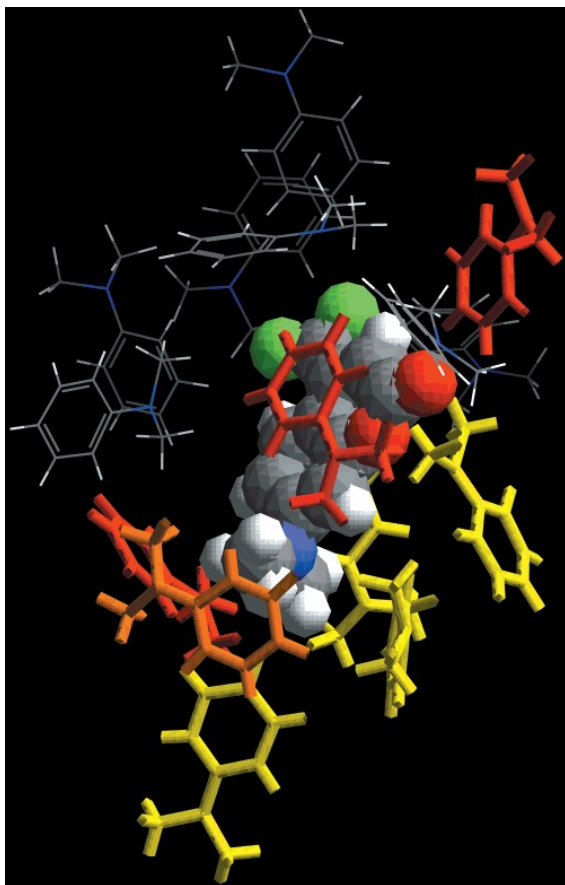
Anisotropic
transfer



Anisotropic
probing

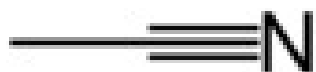


Coumarin 152 (C152) and nearest-neighbor DMA solvent molecules.

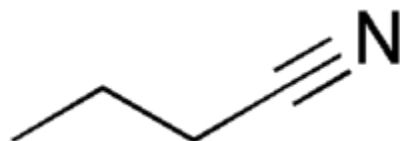


Gray < 50 cm⁻¹
Yellow ~ 50 and 100 cm⁻¹,
Orange ~ 100 and 150 cm⁻¹
Red > 150 cm⁻¹.

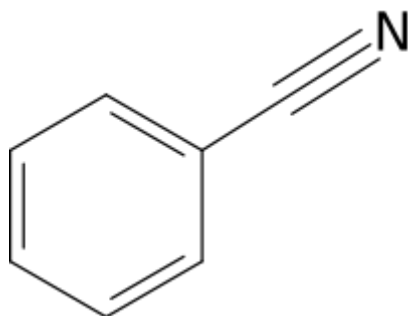
Electron transfer in polar liquids.



Acetonitrile



Butyronitrile



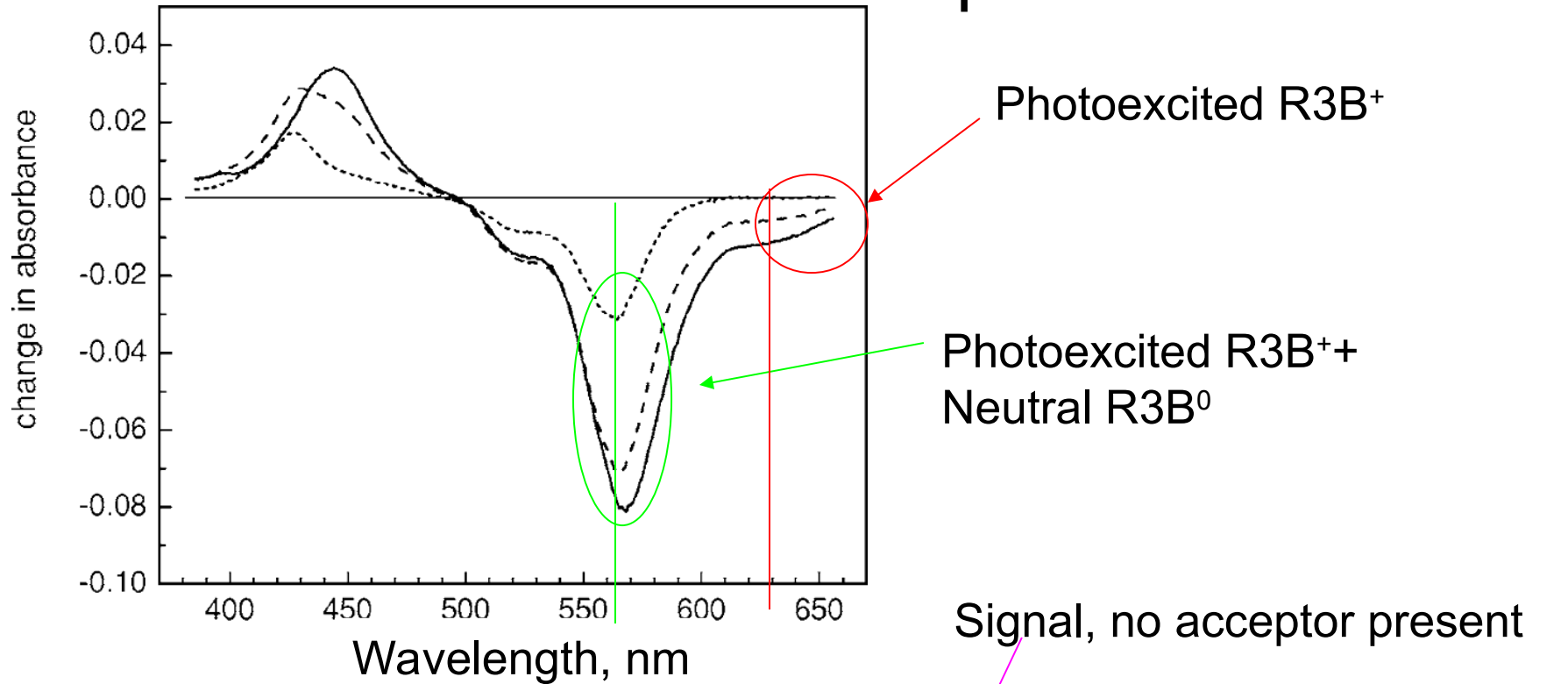
Benzonitrile

Solvent	ϵ_s	ϵ_o	η (cP)	T_b (°C)	T_m (°C)	σ (Å)	D_{DA}^a (Å ² /ns)	D_{rd}^b (Å ² /ns)
Acetonitrile	36.6	1.8	0.34	82	-42	3.6	440	380
Butyronitrile	20.9	1.9	0.62	118	-110	3.7	240	210
Benzonitrile	25.9	2.3	1.27	191	-11	4.5	120	100

^aDonor-acceptor (R3B⁺-DMA⁰) diffusion constant.

^bRadical pair (R3B-DMA⁺) diffusion constant.

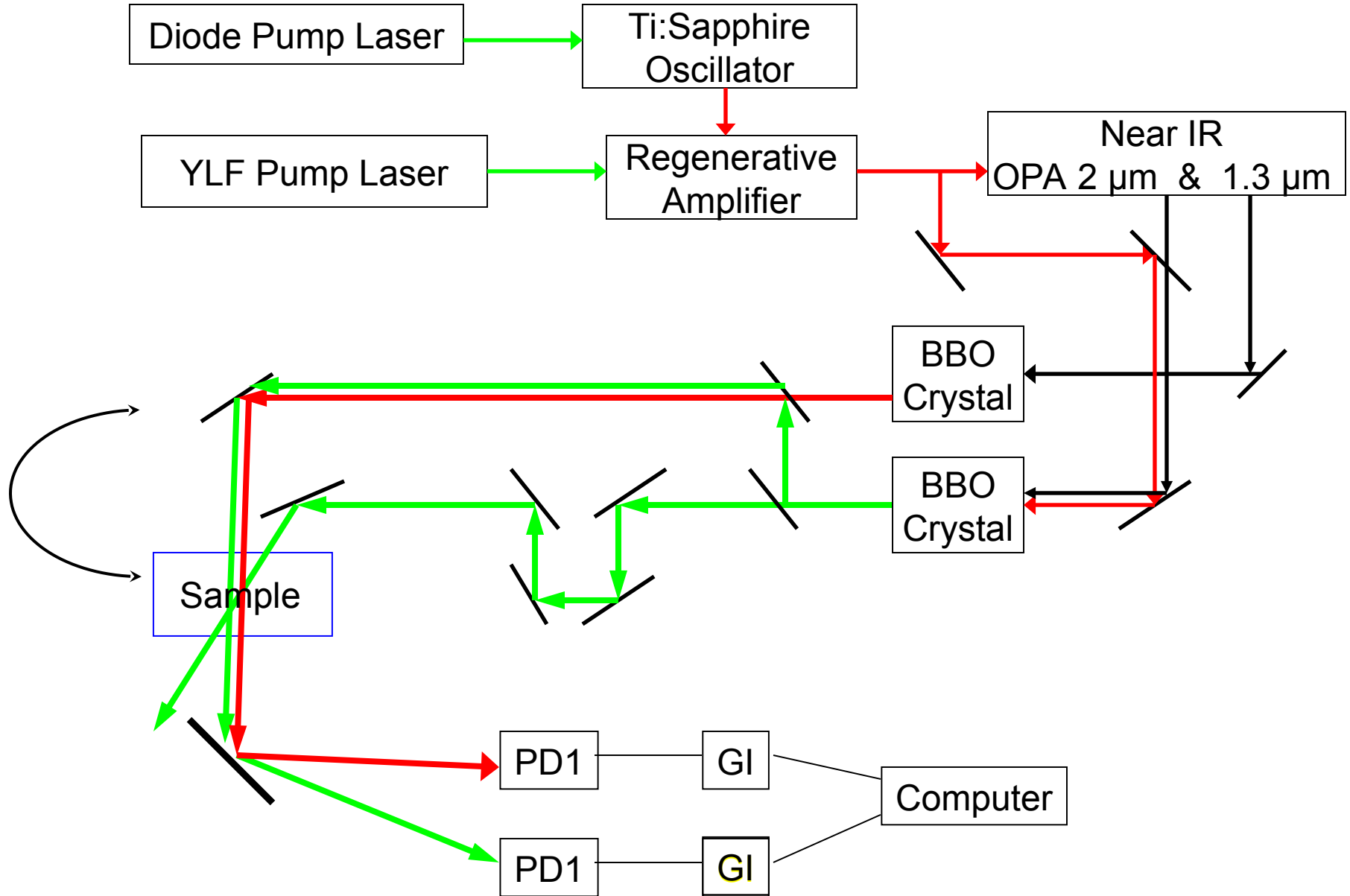
Extracting the amount of the charge transferred state from spectra



$$P_{ex}(t) = S_{630}^W(t)$$

$$P_{ct}(t) = S_{565}^W(t) - \frac{S_{565}^N(t)}{S_{630}^N(t)} S_{630}^W(t)$$

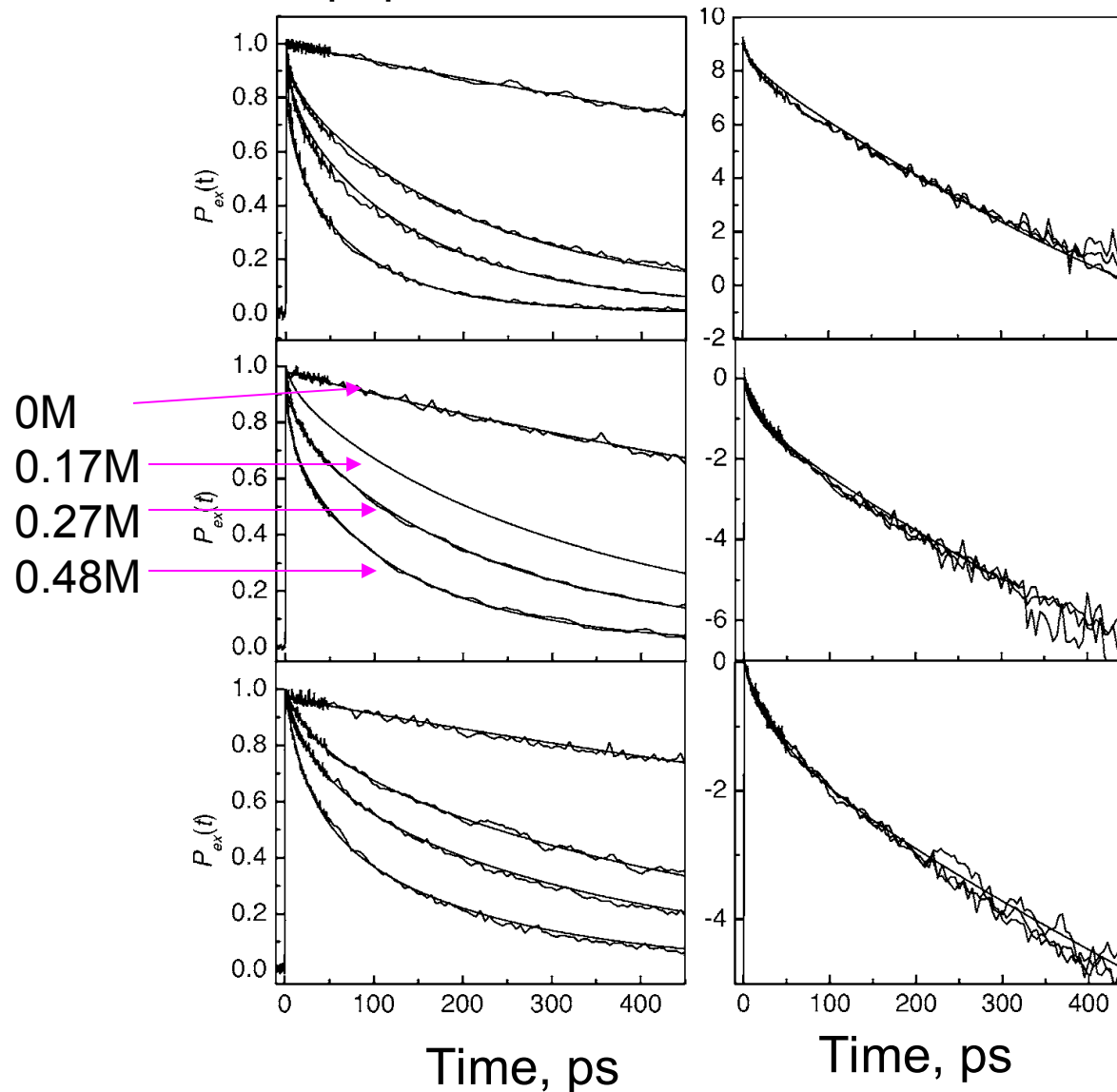
Correlated detection



Forward electron transfer.

Excited state
population

Acceptor concentration
independent form

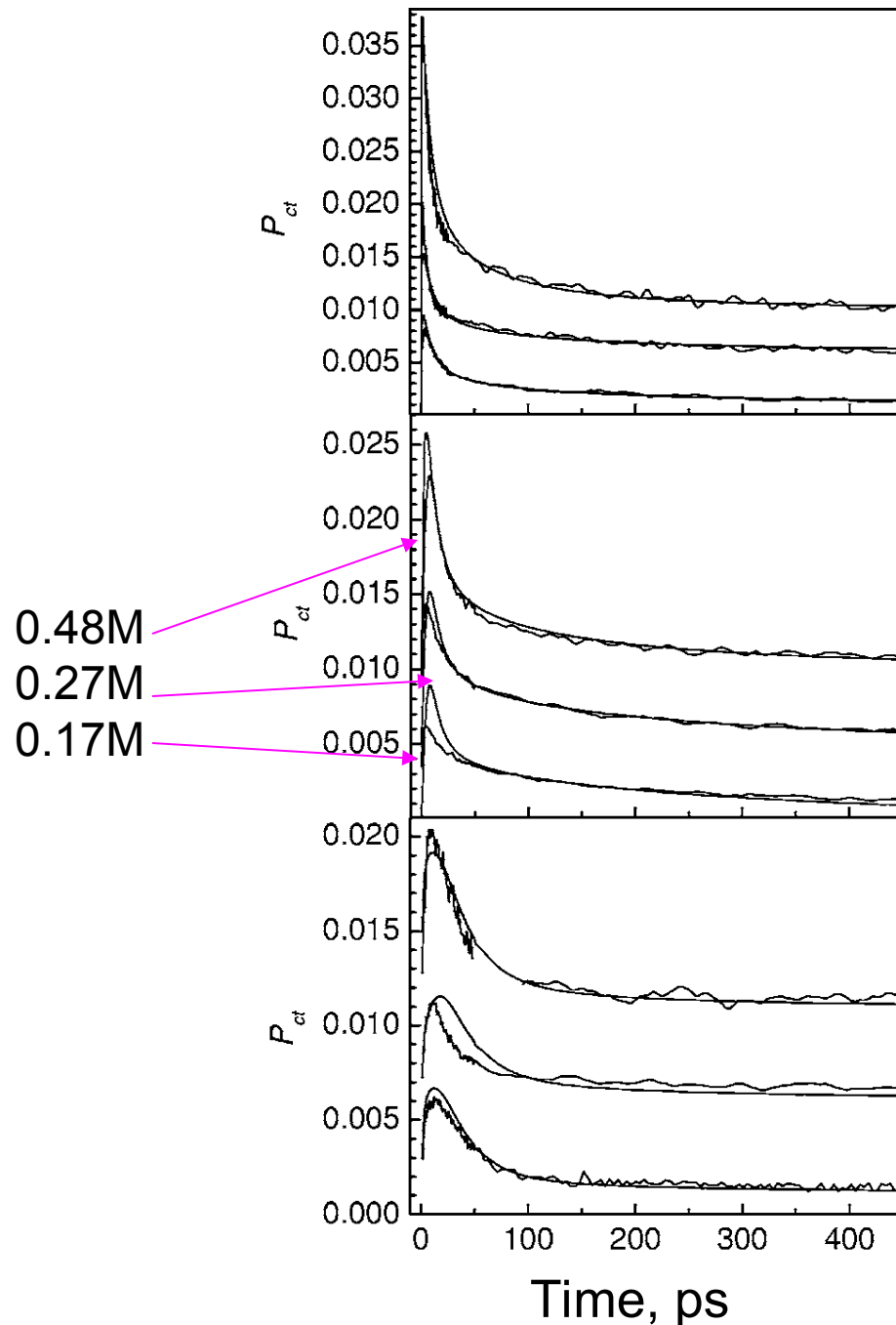


Acetonitrile
 $Jf = 155$

Butyronitrile
 $Jf = 85$

Benzonitrile
 $Jf = 55$

Geminate recombination.



Acetonitrile
 $Jb = 200$

Butyronitrile
 $Jb = 110$

Benzonitrile
 $Jb = 30$

Effective matrix element depends on viscosity.

Combined effect of diffusion and angular degrees of freedom

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + D_\varphi \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} - k_f(r, \varphi) S = 0$$

Survival probability in the steady-state diffusion controlled regime

Let's scale up the rotational diffusion constant by α

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + (1 + \alpha) \cdot D_\varphi \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} - k_f(r, \varphi) S = 0$$

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + D_\varphi \frac{\partial^2 S}{\partial \left(\frac{\varphi}{\sqrt{1 + \alpha}} \right)^2} - k_f(r, \varphi) S = 0$$

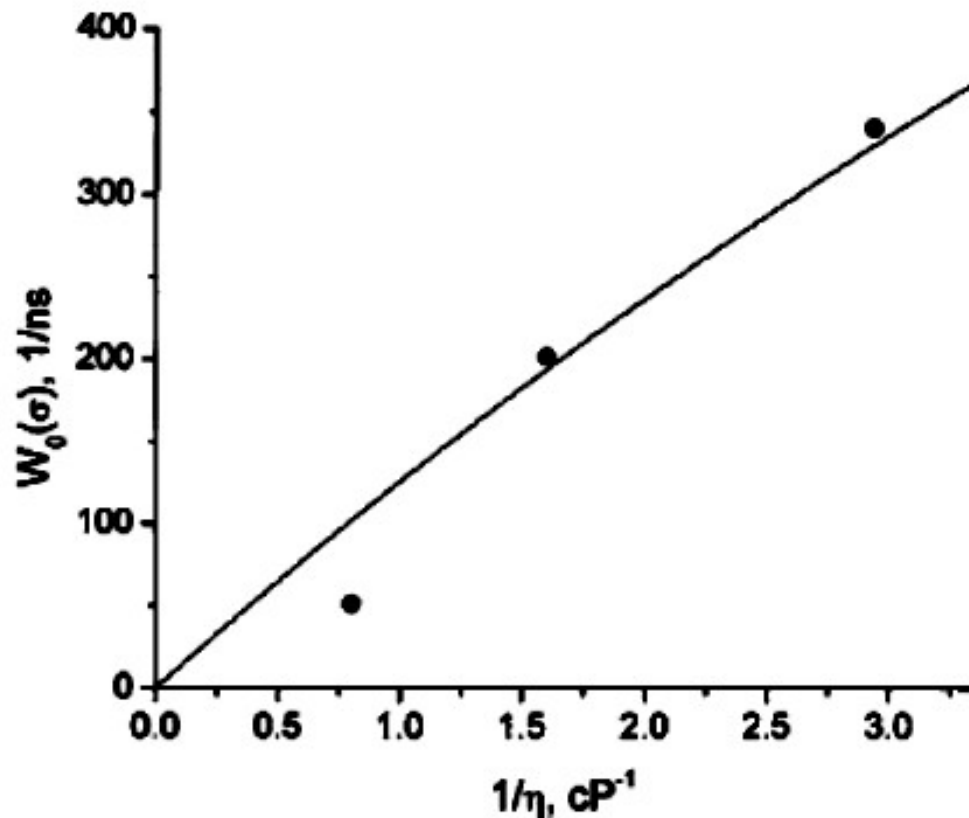
Absorb scaling into the angular variable φ .

How does the rate changes?

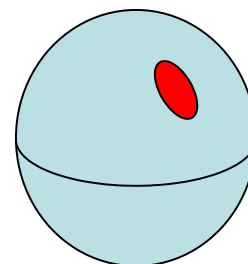
$$\begin{aligned} k_f &= A \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{1}{w(r)}|\varphi|\right) \rightarrow \\ &\rightarrow A \cdot \left(1 + \alpha \frac{|\varphi|}{2w(r)}\right) \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{1}{w(r)}|\varphi|\right) \end{aligned}$$

$$A_{new} \rightarrow \left\langle A_{old} \cdot \left(1 + \alpha \frac{\varphi}{2w(r)}\right) \right\rangle$$

Chemical anisotropy.



Reactive spot model.



$$W_0 = \frac{w_c s}{1 + w_c(1-s)\tau_0} \begin{cases} \frac{s}{1-s} \frac{1}{\tau_0} = \frac{\text{const}}{\eta} & \text{rotational control} \\ w_c s & \text{kinetic limit.} \end{cases}$$

V. S. Gladkikh and A. I. Burshtein, J. Chem. Phys. **126**, 014506 2007

A.I. Burshtein and B. I. Yakobson, Chem. Phys. **28**, 415 1978.

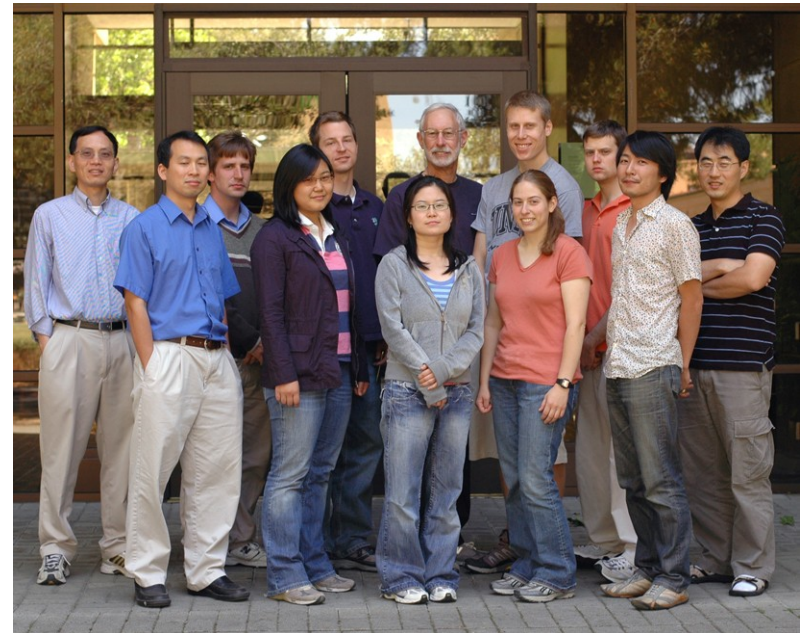
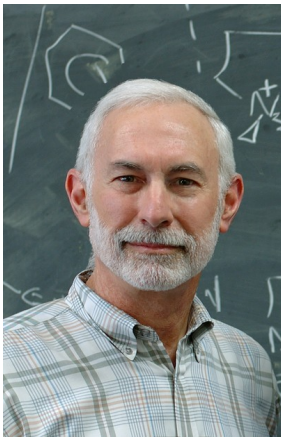
An aerial photograph of a university campus. In the background, a tall, white clock tower with a red-tiled roof stands out against a hazy sky. The campus is filled with numerous buildings, mostly with red-tiled roofs and light-colored walls. There are green lawns, trees, and a winding road in the foreground. The overall scene is a wide-angle, high-altitude view of the entire campus area.

Acknowledgements

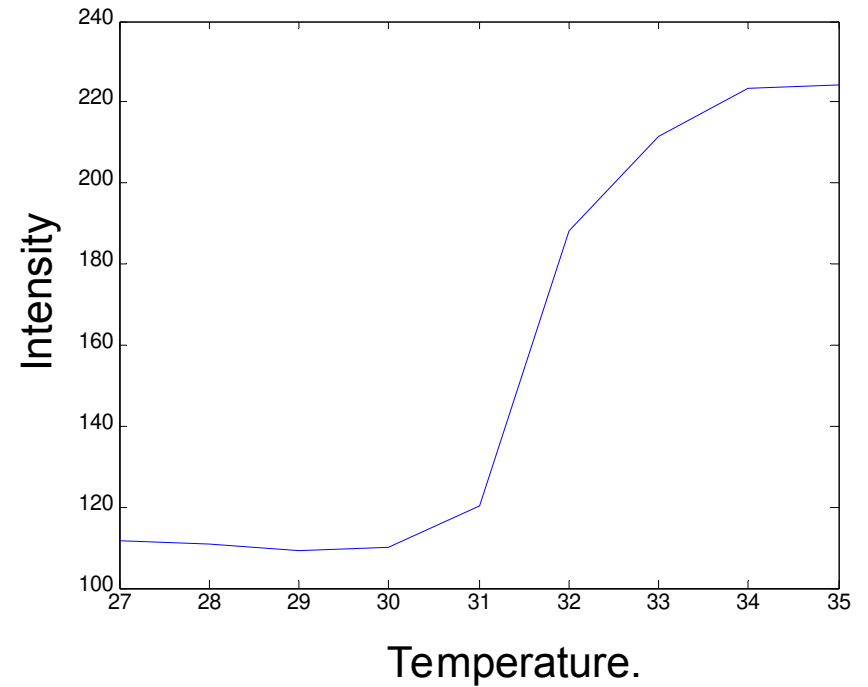
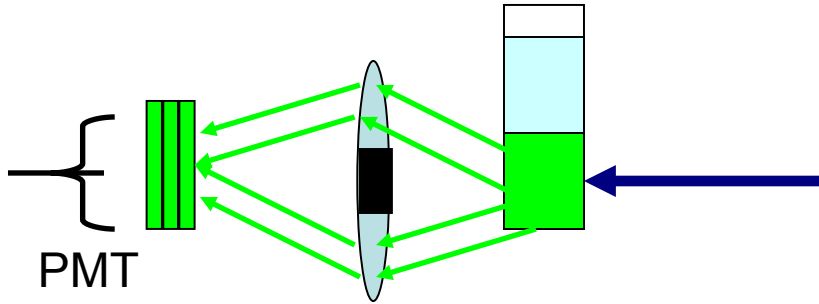
- My scientific advisor, Dr. Michael Fayer
- Ben Spry, Ksenia Glusac, Vladimir Saik, members of the Fayer group.
- Teachers: Alexander Popov, Oleg Sliva, Boris Zel'dovich

Acknowledgements

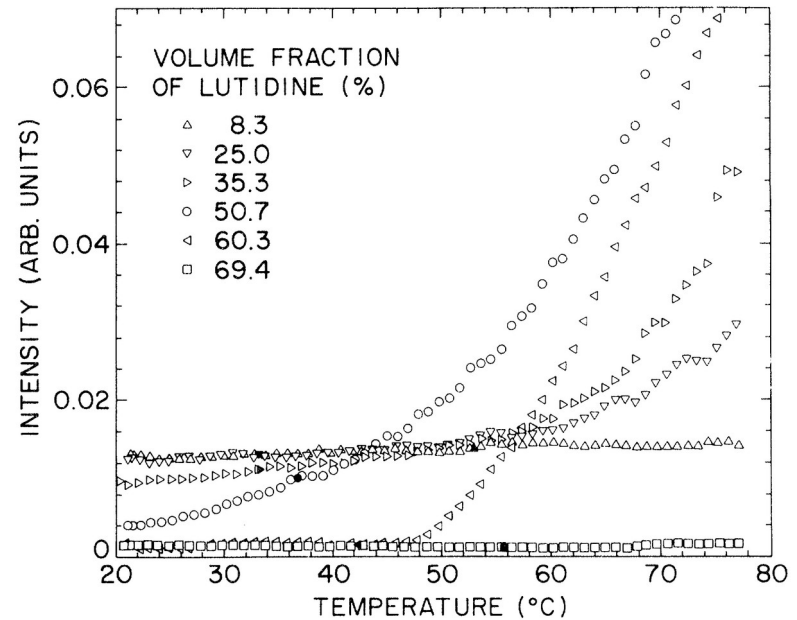
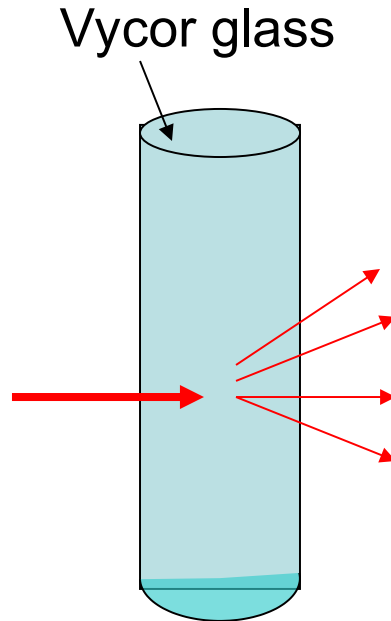
- My scientific advisor, Dr. Michael Fayer
- Friends and Coworkers, Ben Spry, Ksenia Glusac, Vladimir Saik, members of the Fayer group.
- Teachers: Alexander Popov, Oleg Sliva, Boris Zel'dovich

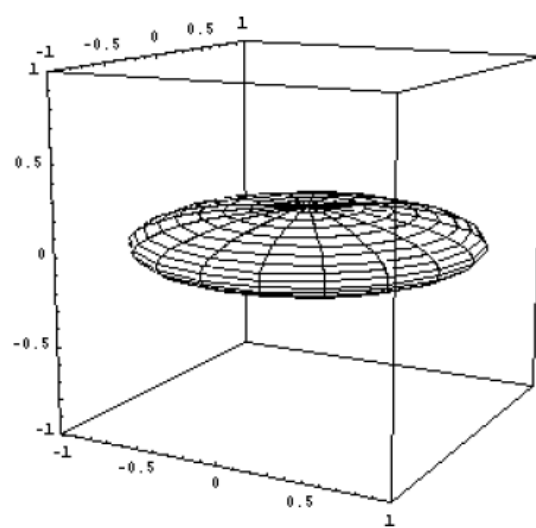
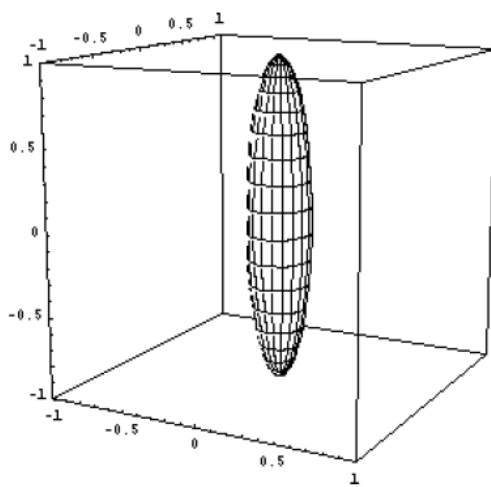
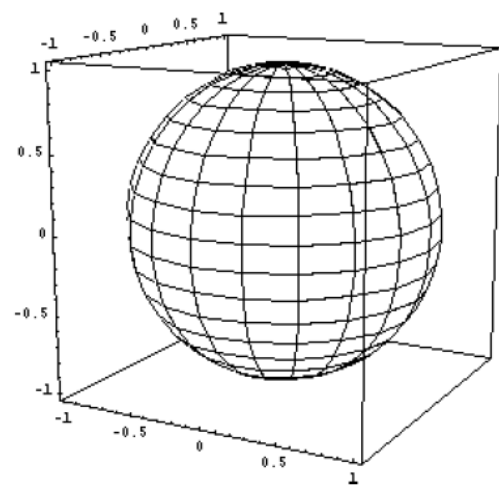


Acceptor affinity to polar phase



Phase transition in confinement.







Информация о пространственном распределении из данных о передаче возбуждения.

Донор и акцептор движутся независимо

$$\rho_{A|D}(r_D, r_A) = \rho_A(r_A)$$

$$F(t) = \int dr_D \left\{ \rho_D(r_D) \exp \left(- C \int \rho_A(r_A) (1 - \exp(-tw(r_D - r_A))) dr_A \right) \right\}$$

Предел малых концентраций

Пространственная корреляция
донора-акцептора

Конволюция, используем
преобразование Фурье

$$F(t) = 1 - C \int dr_D \left\{ \int \langle \rho_D(r_D) \rho_A(r_A) \rangle_{ensemble} (1 - \exp(-tw(r_D - r_A))) dr_A \right\}$$

Suppose that we are in the regime, where dye concentrations are not very far away from the uniform state

$$\begin{aligned} \rho_D(r_D) &= \exp(-\alpha_D c(r_D)) \approx 1 - \alpha_D c(r_D), \\ \rho_A(r_A) &= \exp(-\alpha_A c(r_A)) \approx 1 - \alpha_A c(r_A) \end{aligned}$$