

АСИМПТОТИЧЕСКАЯ СТАДИЯ КИНЕТИКИ ЭКСИТОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ С РЕГУЛЯРНОЙ И НАРУШЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

В работе сделан обзор наиболее важных результатов известных публикаций по кинетике реакций в конденсированных системах, имеющих отношение к экситонным процессам в макромолекулярных цепях природного и синтетического происхождения. Рассмотрены математические модели, учитывающие корреляционные и флуктуационные эффекты в кинетике одномерных реакций. Предложены новые модели для дистанционной аннигиляции «изолированных» экситонов: возбуждений на цепи, заключенных в пределах ее сопряженных отрезков, а также модель, учитывающая затрудненный транспорт экситонов, вследствие крутильных колебаний боковых звеньев цепи.

Введение

В отношении электронных свойств идеальная цепь однородного полимера представляет собой линейный кристалл. Это означает, что в такой системе могут существовать коллективные электронные возбуждения в виде экситонов и даже более сложных по структуре квазичастиц (например, экситонных солитонов), возникающих в трансляционно-инвариантных объектах. Так, работами В.Л. Ермолаева – Г.И. Лашкова [1] и М.В. Алфимова – Ю.Б. Шекки [2] была доказана возможность миграции электронной энергии по триплетным уровням ароматических ядер в синтетических несопряженных полимерах. Макромолекулы типа поли-N-винилкарбазола (ПВК) представляют собой углеродные цепи с ароматическими боковыми группами, π -электронные системы которых определяют в основном оптические свойства полимеров. Миграция электронных возбуждений (синглетных и триплетных) также происходит по этим группам [3-5]. Известно, что расстояние между хромофорами для ПВК составляет величину $\sim 2,5$ А. В серии работ В.Н. Ящук с соавторами [6-8] исследовалась эффективность переноса энергии при изменении расстояния между хромофорными группами, путем введения в цепь «нейтральных» участков. Совокупность данных по сигналам флуоресценции, фосфоресценции и замедленной флуоресценции аннигиляционного типа свидетельствовала в пользу переноса энергии возбуждения по макроцепи ПВК. В [8] изучались особенности триплетного экситонного прыжкового механизма переноса энергии в несопряженных полимерах с подвешенными к основной цепи бензофенонподобными группами. Исследовался сополимер метилметакрилата с метакрилатом, монопропандиол эфира бензофенонкарбоновой кислоты (БКК-ММА) с различным содер-

жанием групп бензофенона. Были получены спектры поглощения и люминесценции растворов БКК-ММА, определены зависимости интенсивности фосфоресценции от интенсивности возбуждающего света и зависимости степени поляризации от содержания звеньев БКК в сополимере. Оказалось, что миграция Т-экситонов и их эффективная аннигиляция в макромолекулах БКК-ММА осуществляется начиная с 33%-ого содержания бензофеноноподобных звеньев. Критическое расстояние прыжка для триплетных экситонов в изучаемых полимерах оценено авторами [8] в 20 Е.

В [9] Чакраборти и Бурхартом (Chakraborty D.K., Burkhart R.D.) наблюдалась замедленная флуоресценция (ЗФ) и замедленная эксимерная флуоресценция жидких растворов поли(2-винилнафталина) в наносекундном режиме. Измерялась временная зависимость сигналов свечения раствора при температуре окружающей среды. Было установлено, что в пределах временного разрешения приборов сигнал ЗФ монотонно убывает со временем, а максимум интенсивности эксимерной ЗФ приходится на время около 300 нс. Особенности временной зависимости сигнала эксимерной ЗФ указывали на то, что один из триплетных экситонов должен быть захвачен ловушкой перед совершением аннигиляции. Авторами [9] выдвинуто предположение о том, что контроль скорости захвата триплетных возбуждений ловушками может осуществляться внутренним вращением скелета цепи.

Доказательства осуществления первичных процессов передачи энергии в полимерных цепях настолько убедительны, что в настоящее время проводятся исследования, ставящие своей целью получение информации об особенностях протекания процесса в различных условиях – для использования явления в нанотехно-

логиях [10-11]. Отчетливо проявившийся ранее интерес к электронным (и экситонным в том числе) процессам в макромолекулах и молекулярных агрегатах [12] в последние годы значительно возрос. Так, было установлено, что в 1D-структурах становится особенно важной роль флуктуационных эффектов [13-15].

Удобным способом мониторинга экситонной динамики служит регистрация экситонной, или экситон-индуцированной, люминесценции макромолекулярных систем. Гибель возбуждений на ловушках, распределенных по цепи, экситон-экситонная аннигиляция или взаимное тушение квазичастиц в парах «экситон – возбужденный (локализованный) центр» влияют на характеристики свечения как самих цепей, так и зондов на них. Изменяются и кинетические параметры импульсной люминесценции, и величина квантового выхода свечения, определяемого чаще всего в условиях стационарной фотоактивации системы. Измерение указанных характеристик и обработка сигналов на основе специализированных математических моделей процессов позволяют установить микрохарактеристики элементарных актов взаимодействия экситонов, дискриминировать различные механизмы их миграции, реагирования и гибели в линейных макромолекулах.

Флуктуационные и корреляционные эффекты в 1D-структурах: кинетика тушения на стоках и барьерные ограничения миграции экситонов

Б.Я. Балагуров и В.Г. Вакс в ставшей уже классической работе [13] привели точное решение задачи о кинетике гибели броуновской частицы в одномерной системе со случайно размещенными, неподвижными ловушками. Было показано, что учет флуктуаций плотности ловушек приводит к замедлению процесса тушения. На участке цепи длины l между двумя соседними ловушками справедливо обычное уравнение диффузии для локальной плотности $n(x, t)$ экситонов с координатой x к моменту времени t . На границах отрезка с координатами x_i, x_{i+1} выполняется $n(x_i, t) = n(x_{i+1}, t) = 0$, а в начальный момент $n(x, 0) = v(N - cL) / L \approx vN / L = n_0$, где L – длина цепочки, N – общее число узлов на цепочке, v – доля возбужденных узлов, а $c \ll N / L = a^{-1}$ – концентрация ловушек. Если распределение ло-

вушек случайное, функция распределения по длинам отрезков имеет пуассоновский вид $f(l) = c \exp(-cl)$. В результате усреднения по длинам отрезков с функцией $f(l)$ для закона убыви концентрации $n(t)$ мигрирующих экситонов, в результате их захвата ловушками, получено выражение

$$n(t) = \frac{4n_0}{\pi^2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha}{\xi^2}\right) \frac{\xi}{\text{sh}\xi} d\xi, \quad \alpha = \frac{\pi^2 c^2 L^2}{2N^2} \frac{t}{\tau_0}. \quad (1)$$

Через τ_0 в (1) обозначено время экситонного прыжка с узла на узел. Замечая, что комбинация параметров $L^2 / (N^2 \tau_0)$ представляет собой коэффициент диффузии экситона, безразмерный параметр α можно переписать в виде $\alpha = \pi^2 c^2 D t / 2$.

При $t \gg \tau_0 N^2 / (Lc)^2$ из (1) впервые в [13] был получен асимптотический закон гибели частиц на одномерной решетке с неподвижными ловушками

$$n(t) = 8 \left(\frac{2c^2 D t}{3\pi} \right) \exp\left[-\frac{3}{2} \pi^{2/3} (c^2 D t)^{1/3}\right]. \quad (2)$$

Флуктуационная кинетика (2) в одномерной системе не является экзотической, как в случае систем более высокой размерности, особенно при $d > 2$. Флуктуационный режим тушения экситонов на цепочке со стоками наступает рано: имеет место быстрый выход на асимптотическую стадию реакции. Степенной показатель $1/3$ в показателе экспоненты (2) характеризует знаменитое «замедление кинетики», по сравнению со случаем игнорирования флуктуаций плотности тушителей, когда степенной показатель равен S (модель Смолуховского), или 1 в формально-кинетической модели.

В [14] вопрос о флуктуационном замедлении кинетики гибели диффузионно-подвижных частиц в системах различной пространственной размерности, включая и $d = 1$, рассматривался с учетом движения ловушек. Было показано, что в одномерной решетке замедление возникает при произвольной подвижности стоков. Рассмотрение проблемы основывалось на точном решении (1) в случае неподвижных ловушек, а результирующий закон убыви концентрации $n_{\text{res}}(t)$ поглощаемых стоками частиц представлялся в виде произведения $n(t)$ на экс-

пониженный фактор – вероятность сохранения к моменту t свободными от стоков интервалов, образованных в начальный момент $t = 0$

$$n_{\text{res}}(t) = n(t) \exp\left[-\frac{4c}{\pi^{1/2}} (D_S t)^{1/2}\right]. \quad (3)$$

Коэффициент диффузии D_S в (3) характеризует подвижность стоков. При обращении в нуль одного из коэффициентов D_S или D зависимость (3) редуцируется к одному из хорошо изученных вариантов неподвижного компонента бинарной системы: экситонов или ловушек. При D_S и D , отличных от нуля, авторы [14] предлагают рассматривать (3) как интерполяционную формулу.

При подвижных ловушках флуктуационное замедление кинетики тушения экситонов наступает при

$$t \gg \frac{\pi}{16c^2(D+D_S)} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^6 \frac{\left[1 + (D_S/(D+D_S))^{1/2}\right]^2}{\left[1 - (D_S/(D+D_S))^{1/2}\right]^4}. \quad (4)$$

Результирующая кинетика на этой – асимптотической – стадии, с учетом перехода (1) в (3), принимает вид

$$n_{\text{res}}(t) \approx \exp\left\{-\left[\frac{3\pi}{4}\left(\frac{D}{\tilde{D}}\right)^{1/3} \tau^{1/3} + \left(\frac{D_S}{\tilde{D}}\right)^{1/2} \tau^{1/2}\right]\right\}, \quad (5)$$

$$\tilde{D} = D + D_S, \quad \tau = 16\pi^{-1}c^2\tilde{D}t.$$

При $D_S/\tilde{D} < 1/4$ на временах, удовлетворяющих условию (4), но ограниченных неравенством $\tau \ll (3\pi/4)^6 D^2 \tilde{D}/D_S^3$, диффузия стоков не меняет картины, возникающей при $D_S = 0$. В показателе экспоненты (5) доминирует тогда первое слагаемое, а кинетика экситонов определяется выражением (2). Однако на больших временах диффузия стоков ускоряет гибель частиц, по сравнению со случаем $D_S = 0$. Теперь уже доминирует второе слагаемое, которое определяет вероятность сохранения величины флуктуационных интервалов к моменту времени t . В то же время даже на этой стадии результирующий закон дезактивации является замедленным по сравнению с предсказаниями теории Смолуховского для одномерной системы подвижных ловушек. Несмотря на одинаковую временную зависимость $\sim t^{1/2}$, фактором замедления в (5) выступает отношение $D_S/\tilde{D} < 1$. Эта кинетика справедлива на больших временах при произвольных значениях D_S/\tilde{D} . При

$D_S/\tilde{D} > 1/4$ зависимости (1)-(2) вообще не реализуются, а на временах, удовлетворяющих условию (4), сразу развивается кинетика, контролируемая диффузионным «заплыванием» в интервалы ловушек.

Случай одномерных цепочек с неидеальными ловушками (малыми константами скорости k_r захвата экситонов) рассматривался в [15]. Было обнаружено наличие промежуточных флуктуационных асимптотик, предваряющих кинетические стадии (2) и (5). Для медленной реакции $k_r a/D \ll a/\langle l \rangle$. При $Dt \gg l^2$ вероятность $W(t|l)$ выживания экситона на интервале длины l с f ловушками на его концах дается формулой $W(t|l) = \exp[-(f/l)k_r t]$. Параметр f принимает значения 2 или 1 в зависимости от того, какой тип дефекта цепочки находится на границе интервала: ловушка (сток) или отталкивающий примесный центр (барьер для экситона). Результирующая кинетика в этом случае определяется выражением

$$n_{\text{res}}(t) = n_0 \sum_{f=0}^2 p_f W(t|l) \approx$$

$$\approx n_0 \left\{ W(\infty) + \exp\left[-2[fk_r(c+n_b)t]^{1/2}\right] \right\}. \quad (6)$$

Факторы p_f в (6) – вероятности образования соответствующего интервала, не содержащего дефектов; $W(\infty)$ – предельное значение вероятности W , равное доле интервалов без ловушек; n_b – концентрация примесных центров или дефектов структуры барьерного типа. Зависимость (6) сменяет классический закон гибели частиц, вытекающий из теории Смолуховского. Новый кинетический режим возникает на временах $t > (c+n_b)/k_r c^2$. При $t \gg (c+n_b)/k_r c^2$ промежуточная асимптотика (6) сменяется истинной (2).

В [15] рассмотрена и ситуация с подвижными ловушками. Оценка вероятности выживания экситонов в цепочке с реакционным контролем процесса гибели на ловушках аналогична (3) и имеет вид

$$n_{\text{res}}(t) \approx n_0 \left\{ W(\infty) + \exp\left[-2[fk_r(c+n_b)t]^{1/2} - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{4c}{\pi^{1/2}} (D_S t)^{1/2} \right] \right\}. \quad (7)$$

Второе слагаемое в показателе экспоненты (7) отвечает за вероятность «сохранения» интер-

вала и представляет собой поток Смолуховского в одномерной системе диффундирующих с коэффициентом D_s ловушек.

Характер результирующего распада возбуждения зависит от соотношения слагаемых показателя (7):

$$\ln[n_{\text{res}}(t)/n_0 - W(\infty)] \approx \begin{cases} -2[fk_r(c+n_b)t]^{1/2}, & D_s/(k_r a) \ll (c+n_b)/(c^2 a) \\ -4c(D_s t)^{1/2}/\pi^{1/2}, & D_s^2/(k_r a)^2 \gg (c+n_b)/(c^2 a) \end{cases} \quad (8)$$

При большой подвижности ловушек промежуточная асимптотика (7) не проявляется, а классическое затухание по Смолуховскому сменяет «далекая» флуктуационная асимптотика (5).

Таким образом, закон дезактивации некогерентных экситонов в одномерной цепочке, без учета их взаимодействия друг с другом, формируется в зависимости от типа дефектов решетки (примесный центр с функцией стока либо отражающий барьер), их концентрации, характера распределения, а также возможности и эффективности миграции включений по цепи.

Флуктуационные и корреляционные эффекты в 1D-структурах: аннигиляции экситонов в регулярных цепях и внутри отрезков дефектных цепей

Помимо гибели на ловушках мигрирующие вдоль цепи экситоны дезактивируются в результате парной экситон-экситонной аннигиляции. Лушниковым [16] на базе решеточной модели было получено точное решение задачи о кинетике диффузионно-контролируемой аннигиляции в одном измерении. Было показано, что в чистом (безпримесном) 1D-мерном кристалле концентрация n аннигилирующих частиц изменяется по закону, который на больших временах принимает вид $n \propto t^{-1/2}$, вместо $n \propto t^{-1}$ для трехмерного случая. Исследование проведено для двух типов начальных условий: 1) все узлы решетки вначале заняты экситонами; 2) все узлы вначале свободны. Кинетика средней концентрации возбуждений $n_{1,2}(t)$ для двух этих случаев определяется выражениями

$$n_1(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \left[1 - \frac{(J+2D)\sin^2(q/2)}{J+2D\sin^2(q/2)} (1 - \exp(-4\gamma_q t)) \right] dq, \quad (9)$$

$$n_2(t) = \frac{J}{\pi} \int_0^\pi \frac{\cos^2(q/2)}{J+2D\sin^2(q/2)} (1 - \exp(-4\gamma_q t)) dq. \quad (10)$$

Параметры J и D в (9)-(10) – это интенсивность внешнего источника, порождающего экситоны на решетке с общим числом узлов N , и вероятность перемещения частицы в единицу времени (эффективный коэффициент диффузии, если расстояние между узлами цепи a принять за единицу длины) соответственно. Параметр скорости релаксации γ_q зависит от J и D $\gamma_q \equiv J+2D\sin^2(q/2)$, где $q = \pm(2k-1)\pi/N$, $k=1,2,\dots,N/2$. В асимптотическом режиме, при $t \rightarrow \infty$, оба решения (9)-(10) приводят к одинаковому результату

$$n_\infty = \frac{J}{\pi} \int_0^\pi \frac{\cos^2(q/2)}{J+2D\sin^2(q/2)} dq. \quad (11)$$

Тождественными преобразованиями (9)-(11) приводятся к следующему виду

$$n_1(t) = n_2(t) + \exp[-4(J+D)t] I_0(4Dt), \quad (12)$$

$$n_2(t) = n_\infty + (J/2D) \exp[-4(J-D)t] I_0(4Dt) - 2J(J+2D) \int_t^\infty \exp[-4(J+D)\tau] I_0(4D\tau) d\tau, \quad (13)$$

$$n_\infty = J^{1/2} / [J^{1/2} + (J+2D)^{1/2}].$$

Функция $I_0(x)$ в (12)-(13) – модифицированная функция Бесселя.

На рис. 1а представлены кинетические кривые генерации-аннигиляции экситонов для двух типов начальных условий по Лушникову. Расчеты проводились нами как на основе выражений (9)-(10), так и на основе (12)-(13). В обоих случаях использованных расчетных формул получен идентичный результат. Скорость J генерации экситонов не менялась, а варьировался коэффициент диффузии D . Как и предписано выражениями (11) и (13), кинетические кривые попарно выходят на одну асимптоту, задаваемую лишь отношением параметров J/D .

В отсутствие внешнего источника, т. е. при $J = 0$, для $n_1(t)$ получаем

$$n_1(t) = \exp[-4Dt] I_0(4Dt) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} (8\pi Dt)^{-1/2}. \quad (14)$$

На рис. 1б представлены результаты расчетов кинетики релаксации экситонных плотностей $n_1(t)$ в условиях парной аннигиляции квазичастиц при различных значениях коэффициентов диффузии D , выполненные на основе выражения (14).

В статическом варианте, при полной локализации экситонов на узлах ($D = 0$), решения для $n_1(t)$ и $n_2(t)$ стремятся в пределе $t \rightarrow \infty$ к S с одинаковой скоростью $n_{1,2}(t) = [1 \pm \exp[-4Jt]]/2$. При $D \sim J$ и $Dt \gg 1$ концентрации $n_1(t)$ и $n_2(t)$ по-разному приближаются к стационарному значению n_∞ .

$$n_1(t) = n_\infty + \frac{\exp(-4Jt)}{8Jt(8\pi Dt)^{1/2}} \left(1 + \frac{J}{2D}\right)$$

$$n_2(t) = n_\infty - \frac{\exp(-4Jt)}{(8\pi Dt)^{1/2}}. \quad (15)$$

Степенная кинетическая зависимость (14) для режима аннигиляции без стационарного внешнего источника и $d = 1$ $n_1(t) \sim (Dt)^{-1/2}$ получена также в [17-19] на основе представлений о флуктуационном характере асимптотической стадии реакции парной, диффузионно-контролируемой аннигиляции. В [17-19] использова-

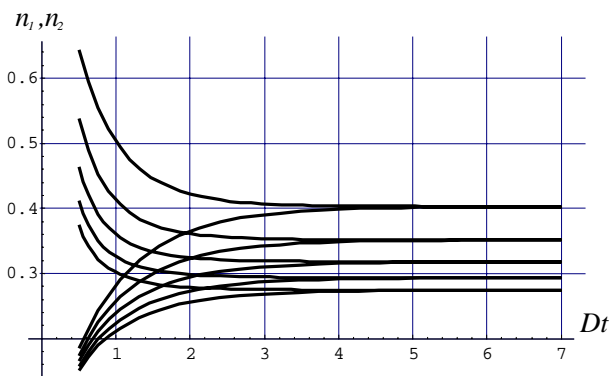


Рисунок 1а. Кинетика генерации и распада экситонов в условиях бинарной аннигиляции в одномерной системе (модель Лушниковца) при постоянной мощности источника J и различных коэффициентах диффузии D . Отношение J/D для различных кривых принимало значения $5/4, 1, 5/6, 5/7$ и $5/8$ (нижняя асимптота).

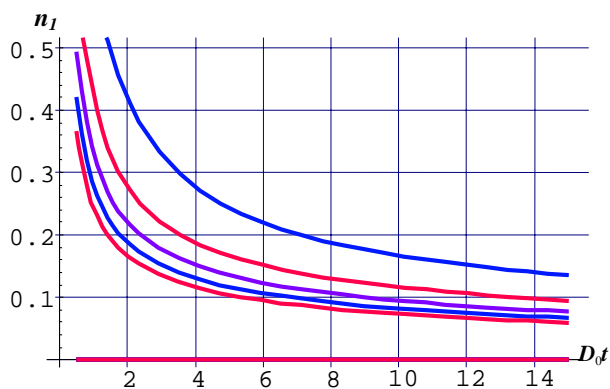


Рисунок 1б. Кинетика распада экситонов при их бинарной аннигиляции в одномерной системе без источника (модель Лушниковца) для различных значений коэффициента D диффузии экситонов, изменяющегося кратно от 1 до 5.

ны методы теории броуновского движения, развиваемые применительно к задачам химической кинетики в работах [20-22].

В работе А.И. Оникко и И.В. Зозуленко [23] исследована кинетика аннигиляции некогерентных экситонов в квазиодномерном кристалле, содержащем примеси, которые могли представлять собой ловушки или отражающие барьеры. Инородные включения делят макроцепь на отрезки различной длины. Для ловушек обоих типов мигрирующие экситоны не могут попасть на сопряженный отрезок, а блуждают по собственному интервалу до встречи с другим экситоном, с которым немедленно аннигилируют. Наблюдаемый кинетический закон представляет собой среднее по различным отрезкам. На основе решения диффузионного уравнения для двухэкситонной функции распределения авторами [23] было получено выражение для кинетики гибели пары способных к взаимной аннигиляции квазичастиц, свободно диффундирующих на отрезке, ограниченном примесями. Этот результат использовался для построения кинетической кривой аннигиляционной замедленной флуоресценции (ЗФ) 1D-мерного кристалла, содержащего инородные включения, концентрация которых существенно превышает концентрацию триплетных экситонов. Функция распределения $\rho_n(x, y, t)$ пары экситонов на отрезке с узлами обращается в нуль при попадании возбуждений на один и тот же узел: $\rho_n(x, y, t)|_{x+y=n} = 0$. Координаты x и y первого и второго экситонов отсчитываются от краев отрезка длиной n . Вероятность $\Omega_n(t)$ выживания пары экситонов к моменту времени t на отрезке с n узлами

$$\Omega_n(t) = \frac{2}{n^2} \int_0^n dx \int_0^{n-x} dy \rho_n(x, y, t). \quad (16)$$

Асимптотическое поведение $\Omega_n(t)$ отражено формулами

$$\Omega_n^{(tr)}(t) \cong \frac{32}{9} \left(\frac{2}{\pi}\right)^4 \exp\left(-\frac{5\pi^2 t}{n^2 \tau_0}\right) \quad t/\tau_0 \gg n^2 \quad (17)$$

– для случая ограничивающих отрезков цепи дефектов ловушечного типа;

$$\Omega_n^{(b)}(t) \cong 4 \left(\frac{2}{\pi}\right)^4 \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{n^2 \tau_0}\right) \quad t/\tau_0 \gg n^2 \quad (18)$$

– для случая ограничителей барьерного типа. Сравнение с кинетикой квазимономолекулярной (безаннигиляционной) гибели экситонов на решетке с ловушками показывает, что в локальном (т. е. на отдельном отрезке) асимптотическом режиме (17) скорость гибели аннигилирующих экситонов в интервале с ловушками на границах в 5 раз превышает аналогичную величину в той же системе, но без учета аннигиляции. На решетке с отталкивающими барьерами и аннигиляцией асимптотика (18) совпадает с асимптотикой, справедливой для цепи с ловушками, но без аннигиляции.

Для описания кинетики замедленной флуоресценции (ЗФ), сопровождающей аннигиляцию триплетных экситонов на цепи, важно определить скорость производства синглетных (S) экситонов в актах слияния триплетных возбуждений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Omega_n^{(Singl)}(t) &= - \left[\frac{\partial}{\partial t} \Omega_n^{(Tripl)}(t) \right]_{ann} = \\ &= - \frac{4}{n^2} \int_0^n dy \frac{\partial p_n(x, y, t)}{\partial x} \Big|_{x=n-y}. \end{aligned} \quad (19)$$

Интенсивность $I_{DF}(t)$ аннигиляционной ЗФ в одномерной решетке с дефектами определяется в результате усреднения вероятности $\Omega_n^{(Singl)}(t)$ по хаотическому распределению дефектов на цепи

$$I_{DF}(t) = \frac{c^3}{2\tau_S} \int_0^\infty dn n^2 \exp[-cn] \Omega_n^{(Singl)}(t). \quad (20)$$

Было показано, что временная асимптотика ЗФ характеризуется зависимостью вида $\exp[-\text{const } t^{1/3}]$, которая качественно отличается от асимптотического кинетического закона степенного типа в чистом 1D-мерном кристалле: $dn_T / dt \propto t^{-3/2}$.

Далее в работе мы осуществим построение новых моделей для дистанционной аннигиляции «изолированных» экситонов, т. е. возбуждений на цепи, заключенных в пределах ее сопряженных отрезков с дефектами барьерного типа на границах. Кроме того, мы кратко обсудим особенности модели, учитывающей затрудненный транспорт экситонов вследствие крутильных колебаний боковых звеньев цепи. Указанные ситуации не были охвачены ранни-

ми теориями, кратко изложенными в обзорной части статьи.

Дистанционная аннигиляция экситонов, изолированных на сопряженных отрезках цепи

В случае дефектов барьерного типа в интервалах, содержащих нечетное число экситонов, на асимптотической временной стадии остаются единичные, избежавшие аннигиляции возбуждения. Эти отдельные экситоны способны блуждать в ограниченной области интервала, отражаясь от барьеров на его концах. Таким образом, экситоны на сопряженных отрезках цепи могут, не вступая в тесный контакт, проаннигилировать дистанционно, причем вероятность (в единицу времени) акта слияния возбуждений тем выше, чем меньше расстояние x между квазичастицами. В результате стохастического движения экситонов величина $x = x(t)$ является случайным процессом, поэтому кинетика надбарьерной биэкситонной аннигиляции будет модулироваться диффузионным перемещением реагентов. Характерны два предельных кинетических варианта процесса: 1) медленное движение экситонов по сравнению со скоростью U их слияния. В этом случае процесс является адиабатическим, и в любой момент времени t скорость U успевает сформироваться в том виде, который был получен в рамках нерелятивистской квантовой механики для пары неподвижных взаимодействующих молекул в работах Ферстера и Декстера [24-25]; 2) быстрая стохастическая модуляция межэкситонного расстояния на масштабе времен τ^{-1} адиабатической (квазистатической) аннигиляции. В этом варианте скорость аннигиляции U не успевает сформироваться на отдельных фазах быстрого движения. Подход Ферстера - Декстера утрачивает силу, и описание квантовомеханического перехода следует производить, учитывая, что он вызван случайным возмущением. В такой интерпретации вероятность U пропорциональна спектральной плотности шума, индуцирующего переход [26].

а) Медленная диффузия

В режиме медленной диффузии для единичных экситонов на смежных отрезках цепи с длинами l и l' , разделенных дефектом, протя-

женностью а справедлива иерархическая система интегро-дифференциальных уравнений для линейной плотности экситона $n_1(x, t)$ и двухчастичной функции распределения $f_2(x, x', t)$ [27, 28]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_1(x, t) = D \nabla_x^2 n_1(x, t) - \frac{1}{\tau} n_1(x, t) - \int_0^l U(|x - x'|) f_2(x, x', t) dx', \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_2(x, x', t) = & D(\nabla_x^2 + \nabla_{x'}^2) f_2(x, x', t) - \\ & - \frac{2}{\tau} f_2(x, x', t) - U(|x - x'|) f_2(x, x', t) - \\ & - \int_0^l [U(|x - x''|) + U(|x' - x''|)] f_3(x, x', x'', t) dx''. \quad (22) \end{aligned}$$

Трехчастичная функция распределения $f_3(x, x', x'', t)$ в интегральном слагаемом второго уравнения в свою очередь определяется через [27, 28] $f_4(x, x', \dots, t), f_5(x, x', \dots, t)$ и т. д. Это означает, что для строгого описания кинетики квазиизолированных на отрезках цепи экситонов необходимо рассматривать одновременно как можно больше отрезков. Взаимодействие квазичастиц осуществляется через барьер между смежными отрезками, но таким образом связывает и достаточно удаленные друг от друга участки цепи.

Для получения замкнутой системы уравнений цепочку (21)-(22) замыкают на некотором шаге, используя один из приближенных методов. Часто с этой целью применяется суперпозиционное приближение Кирквуда, которое для третьего иерархического уровня записывается в виде

$$f_3(x, x', x'', t) = \frac{f_2(x, x', t) f_2(x, x'', t) f_2(x', x'', t)}{\bar{n}_1(t) \bar{n}_{1'}(t) \bar{n}_{1''}(t)}. \quad (23)$$

В формуле (23) величины с двумя штрихами относятся к отрезкам, примыкающим к областям X_1 и $X_{1'}$. Через $\bar{n}_1(t)$ в (23) обозначена средняя (линейная) экситонная плотность на отрезке l в момент времени t . Она определяется через локальную плотность $n_1(x, t)$ обычным соотношением

$$\bar{n}_1(t) = \frac{1}{l} \int_0^l n_1(x, t) dx = N_1(t)/l. \quad (24)$$

В общем случае при сближении экситона с дефектом возможна как дезактивация экситона (захват ловушкой), так и упругое его отражение (барьерный эффект). Это обстоятельство может быть учтено введением константы k_{tr} скорости тушения возбуждения при его контакте с дефектом. Тогда на границах отрезка X_1 будут справедливы равенства

$$\begin{aligned} D \left(\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} &= k_{tr} n_1(0, t), \\ D \left(\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial x} \right)_{x=l} &= -k_{tr} n_1(l, t). \quad (25) \end{aligned}$$

При $k_{tr} \rightarrow 0$ дефекты превращаются в инертные препятствия для экситона (упруго отражающие границы). Рассмотрим вначале этот предельный случай. Интегрируя (21) по отрезку X_1 и учитывая, что

$$\left(\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial x} \right)_{x=l} = 0,$$

для средней плотности $\bar{n}_1(t)$ получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \bar{n}_1(t) = & -\frac{1}{\tau} \bar{n}_1(t) - \frac{\bar{n}_1(t) \bar{n}_{1'}(t)}{l} \times \\ & \times \int_0^l \int_0^l U(|x - x'|) g(x, x', t) dx dx', \quad (26) \end{aligned}$$

где $g(x, x', t)$ – корреляционная функция пары экситонов, находящихся на смежных отрезках X_1 и $X_{1'}$. Эта функция выражается через f_2 следующим соотношением $\bar{n}_1(t) \bar{n}_{1'}(t) g(x, x', t) = f_2(x, x', t)$. Подставляя (23) в (22) и учитывая (26), получаем для функции $g(x, x', t)$ уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} g(x, x', t) = & D(\nabla_x^2 + \nabla_{x'}^2) g(x, x', t) - \\ & - U(|x - x'|) g(x, x', t) + \left[\frac{\bar{n}_1(t)}{l} + \frac{\bar{n}_{1'}(t)}{l} \right] \times \\ & \times g(x, x', t) \int_0^l \int_0^l U(|x - x''|) g(x, x', t) dx dx' - \\ & - \bar{n}_{1''}(t) g(x, x', t) \int_0^l [U(|x - x''|) + U(|x' - x''|)] \times \\ & \times g(x, x'', t) g(x', x'', t) dx''. \quad (27) \end{aligned}$$

Последнее интегральное слагаемое в (27) учитывает трехчастичные корреляции. Подинтегральные факторы $g(x, x'', t) g(x', x'', t)$ в нем уп-

рощаются в силу того, что $g(x, x'', t) \rightarrow 1$, если область $X_{1''}$ граничит с X_1 , и $g(x', x'', t) \rightarrow 1$, если область $X_{1''}$ сопряжена с областью X_1 . Это следует из того, что взаимная дистанционная аннигиляция экситонов через промежуточный отрезок X_1 или X_1 маловероятна.

Нетрудно заметить, что при малой дисперсии длин отрезков l, l', l'' от среднего значения $\langle l \rangle$ интегральные члены в (27) будут взаимно компенсироваться. Малым будет их влияние и при достаточно высокой подвижности возбуждений (большое D), а также невысоком уровне средней плотности экситонов $\bar{n}_1(t)$. Таким образом, в указанных случаях справедливо приближение

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x, x', t) = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \right) g(x, x', t) - U(|x - x'|)g(x, x', t). \quad (28)$$

Законы распада средних электронных плотностей $\bar{n}_1(t)$ и $\bar{n}_1'(t)$ различны, что является отражением флуктуационного эффекта. Его суть в том, что экситон на отрезке X_1 большей длины l обладает и большей выживаемостью, поскольку меньше времени проводит в «аннигиляционно активной зоне» вблизи барьера. По этой причине проблемным является нахождение решения уравнения (26) (необходимо решить систему нелинейных уравнений относительно плотностей $\bar{n}_1(t)$ и $\bar{n}_1'(t)$), даже при условии успешного определения на основе (28) корреляционной функции $g(x, x', t)$. Для преодоления данного осложнения умножим (26) на l . При этом получаем уравнение для полной вероятности $N_1(t)$ выживания экситона на отрезке X_1 :

$$\frac{d}{dt} N_1(t) = -\frac{1}{\tau} N_1(t) - \bar{n}_1(t)\bar{n}_1'(t) \times \int_0^{l'} \int_0^{l'} U(|x - x'|)g(x, x', t) dx dx'. \quad (29)$$

Записывая аналогичное уравнение для функции $N_1'(t)$ и вычитая из него (29), получаем уравнение

$$\frac{d}{dt} \Delta N_{1''}(t) = -\frac{1}{\tau} \Delta N_{1''}(t), \quad (30)$$

из которого следует, что величина $\Delta N_{1''}(t) = N_1'(t) - N_1(t)$ – разность вероятностей на смежных отрезках, затухает экспоненциально с показателем $1/\tau$: $\Delta N_{1''}(t) = \Delta N_{1''}(0) \exp(-t/\tau)$.

Если в начальный момент $t = 0$ эта разность равна нулю $\Delta N_{1''}(0) = 0$, то в последующем $N_1(t) = N_1'(t)$, но $\bar{n}_1(t) = (l'/l)\bar{n}_1'(t)$. В общем случае

$$N_1'(t) = N_1(t) + \Delta N_{1''}(t) = N_1(t) + \Delta N_{1''}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (31)$$

Подставляя (31) в (26), получаем для средней плотности $\bar{n}_1(t)$ уравнение Бернулли

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_1(t) = -\left[\frac{1}{\tau} + \frac{\Delta N_{1''}(t)Q_{1''}(t)}{l'} \right] \bar{n}_1(t) - \frac{1}{l'} Q_{1''}(t)n_1^2(t). \quad (32)$$

Времязависящие функции $\Delta N_{1''}(t)$ и $Q_{1''}(t)$ заданы соответственно равенством (32) и следующим

$$Q_{1''}(t) = \int_0^{l'} \int_0^{l'} U(|x - x'|)g(x, x', t) dx dx'. \quad (33)$$

Решение (32) представляется в виде

$$\bar{n}_1(t) = \frac{\bar{n}_1(0)P(t | l'')}{1 + \bar{n}_1(0)V(t | l'')},$$

$$P(t | l'') = \exp\left[-\int_0^t k(t' | l'') dt'\right],$$

$$k(t' | l'') = \frac{1}{\tau} + \frac{\Delta N_{1''}(t')Q_{1''}(t')}{l'},$$

$$V(t | l'') = \frac{1}{l'} \int_0^t Q_{1''}(t')P(t' | l'') dt'. \quad (34)$$

Таким образом, для решения общей кинетической проблемы остается определить корреляционную функцию $g(x, x', t)$ из уравнения (28). Ограничимся рассмотрением случая малой скорости аннигиляции U , когда справедливо неравенство $\|D\nabla_x^2\| \gg \|U(|x - x'|)\|$. В указанных условиях построение коррелятора $g(x, x', t)$ может быть произведено методами теории возмущений. Функция $g_0(x, x', t)$ нулевого приближения этой теории удовлетворяет уравнению свободной диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} g_0(x, x', t) = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \right) g_0(x, x', t). \quad (35)$$

При равномерном начальном распределении экситонной плотности на отрезке X_1 функция $g_0(x, x', 0) = 1$ и не изменяется с течением времени. Зададим начальное условие в виде δ -функций от внутренних точек ξ, ξ' областей X_1 и X_1' : $g_0(x, x', 0) = l' \delta(x - \xi) \delta(x' - \xi')$, а граничные

условия в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} g_0(x, x', t)\right)_{x=0,1} = \left(\frac{\partial}{\partial x'} g_0(x, x', t)\right)_{x'=0,1} = 0. \quad (36)$$

Решение задачи (35)-(36) имеет вид

$$g_0(x, x', t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0})(2 - \delta_{m0}) \exp\left[-\left(\frac{k^2}{l^2} + \frac{m^2}{l'^2}\right) \pi^2 Dt\right] \times \cos\left(\frac{k\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m\pi x'}{l'}\right) \cdot \cos\left(\frac{k\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m\pi x'}{l'}\right). \quad (37)$$

На рис. 2 представлен график зависимости $g_0(x, x', t)$ при фиксированном (произвольном) значении координаты x' . В ходе диффузионной релаксации экситонной плотности происходит равномерное заполнение отрезка X_1 (равно как и X_1'), а вклад аннигиляции в коррелятор g отсутствует в рамках g_0 -приближения.

Таким образом, собственные значения λ_{km}^2 и собственные функции $F_{km}(x, x') = \varphi_k(x) \psi_m(x')$ невозмущенной задачи представляются выражениями

$$\lambda_{km}^2 = D \left[\left(\frac{k\pi}{l}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l'}\right)^2 \right],$$

$$\varphi_k(x) \psi_m(x') = \frac{1}{\sqrt{ll'}} \cos\left(\frac{k\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{m\pi x'}{l'}\right). \quad (38)$$

При равенстве длин смежных отрезков $l = l'$ собственные функции (38) могут оказывать

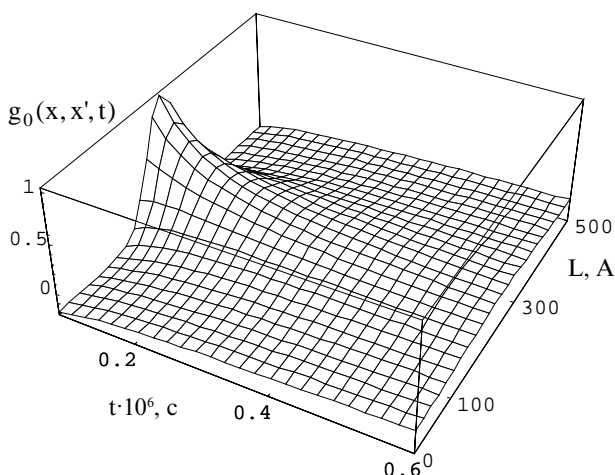


Рисунок 2. График корреляционной функции $g_0(x, x', t)$ пары экситонов, находящихся на смежных отрезках цепи. Координата x' фиксирована. Точка начальной локализации экситона находится в середине отрезка X_1 . Коэффициент диффузии $D=10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

ся вырожденными. Так парные комбинации $v_1 = \{km\}$ и $v_2 = \{mk\}$ отвечают одному и тому же собственному значению $\lambda_{km}^2 = \lambda_{mk}^2$. Это вынуждает использовать специальный вариант теории возмущений, учитывающий наличие вырождения. Совпадения чисел $v_1 = (k_1 m_1)$ и $v_2 = (k_2 m_2)$, не связанные с простой перестановкой $\{km\}$ имеют место, когда выполняется равенство $k_1^2 + m_1^2 = k_2^2 + m_2^2 = R^2$, то есть лишь для достаточно высоких значений номеров k и m . Принимая во внимание, что в дальнейшем нас будут интересовать лишь малые по модулю собственные значения $\tilde{\lambda}_{km}^2$ (знак тильды «~» означает учет возмущения), мы будем игнорировать такое – «случайное» вырождение. Тогда в рамках принятого допущения вырождение можно считать двукратным. Этот случай детально исследован теоретиками, и результаты приведены, например, в [29-30]. Так, для поправки первого порядка $\varepsilon_{\pm}^{(1)}(v_1, v_2)$ к собственному значению $\lambda_{v_1(km)}^2$ (вырожденному с $\lambda_{v_2(mk)}^2$) справедливы выражения

$$\varepsilon_{\pm}^{(1)}(v_1, v_2) = \frac{1}{2} \left[(U_{11} + U_{22}) \pm \sqrt{(U_{11} - U_{22})^2 + 4|U_{12}|^2} \right], \quad (39)$$

в котором

$$U_{\alpha\beta} = \int_0^{l'} \int_0^l \varphi_{k(\alpha)}(x) \psi_{m(\alpha)}(x') U(|x - x'|) \varphi_{k(\beta)}(x) \psi_{m(\beta)}(x') dx dx' \quad (\alpha(\beta) = 1, 2) \quad (40)$$

Нормированные правильные функции $F_{\pm}(x, x')$ нулевого приближения представляются в виде

$$F_{\pm}(x, x') = C_1^{\pm} F_1(x, x') + C_2^{\pm} F_2(x, x'), \quad (41)$$

$$C_1^{\pm} = \left\{ \frac{U_{12}}{2|U_{12}|} \left[1 \pm \frac{U_{11} - U_{22}}{\sqrt{(U_{11} - U_{22})^2 + 4|U_{12}|^2}} \right] \right\}^{1/2}, \quad (42)$$

$$C_2^{\pm} = \left\{ \frac{U_{21}}{2|U_{12}|} \left[1 \mp \frac{U_{11} - U_{22}}{\sqrt{(U_{11} - U_{22})^2 + 4|U_{12}|^2}} \right] \right\}^{1/2}. \quad (43)$$

Выражения (41)-(43) могут быть использованы и в случае квазивырождения, и даже в отсутствие вырождения. Просто в последнем варианте они переходят в обычные формулы тео-

рии возмущений для невырожденных состояний. Таким образом, на основе (39)-(43) можно осуществить расчеты откорректированных собственных функций $\tilde{F}_{\pm,km}(x, x')$ и собственных значений $\tilde{\lambda}_{\pm,km}^2 = \lambda_{km}^2 + \epsilon_{\pm}^{(1)}(k, m)$, не задаваясь более вопросом о наличии и характере вырождения. Поправки $\delta F_{\nu}^{(1)}(x, x')$ первого приближения к невозмущенным собственным функциям $F_{km}(x, x')$ определяются выражениями [29]

$$\delta F_{\nu}^{(1)}(x, x') = \sum_{\mu} C_{\mu\nu}^{(1)} \tilde{F}_{\mu}^{(0)}(x, x'). \quad (44)$$

Под $\tilde{F}_{\mu}^{(0)}(x, x')$ следует понимать «правильные» функции нулевого приближения. Коэффициенты $C_{\mu\nu}^{(1)}$ в (44) вычисляются по-разному, в зависимости от того, рассматривается ли примешивание к состоянию ν_1 невырожденного с ним состояния μ , и тогда $C_{\mu\nu_1}^{(1)} = U_{\mu\nu_1} / (\lambda_{\nu_1}^2 - \lambda_{\mu}^2)$ – как в обычной теории возмущений без вырождения, или ν_1 -состояние ($\nu_1 = \{km\}$) смешивается с состоянием ν_2 ($\nu_2 = \{mk\}$). В последнем случае

$$C_{\nu_2}^{(1)} = \frac{1}{U_{11} - U_{22}} \sum_{\mu} \frac{U_{\nu_2\mu} U_{\mu\nu_1}}{\lambda_{\nu_2}^2 - \lambda_{\mu}^2}. \quad (45)$$

Как и в (39)-(40), матричные элементы $U_{11}(U_{22})$ следует понимать как $U_{\nu_1\nu_1}(U_{\nu_2\nu_2})$. Совпадение длин смежных отрезков $l=l'$ следует учитывать, поскольку в конечных выражениях предполагается независимое усреднение по этим параметрам.

В качестве примера вычислим поправку первого порядка к собственному значению λ_{km}^2 при $k = 1$ и $m = 1$. При равенстве чисел k и m между собой вырождение исчезает. Формулой (39) при этом пользоваться можно, а формулой (45) – нет. Последняя подразумевает отсутствие самосмещения состояний в первом порядке и $\nu_1 \neq \nu_2$ (штрих у суммы (45) указывает на несопадение индекса суммирования с числами ν_1, ν_2). Если аннигиляция осуществляется по обменному механизму, то

$$U(|x - x'|) = U_0 \exp\left\{-\frac{2(a+x+x')}{L}\right\} = U_0^a \exp(-2x/L) \exp(-2x'/L). \quad (46)$$

Переход к сумме x и x' в (46) осуществлен в результате специального выбора направления осей x и x' : в противоположные стороны от барьера шириной a . Факторизация по переменным x и x' в (46) позволяет легко осуществить

вычисления матричных элементов по формулам (40) в силу разделения интегралов.

Однако первый порядок теории возмущений в расчете собственных значений $\tilde{\lambda}_{\pm,km}^2 = \lambda_{km}^2 + \epsilon_{\pm}^{(1)}(k, m)$ не позволяет учесть влияния параметров миграции экситонов на величину наименьшего по модулю показателя $\tilde{\lambda}_{00}^2$. Это обстоятельство уже отмечалось нами ранее в монографии [17]. При $k = 0$ и $m = 0$ собственное значение $\lambda_{00}^2 = 0$. Тогда $\tilde{\lambda}_{\pm,00}^2 = \epsilon_{\pm}^{(1)}(0,0)$ и не зависит от коэффициента диффузии D . Во втором порядке

$$\tilde{\lambda}_{\pm,00}^2 = \epsilon_{\pm}^{(1)}(0,0) + \epsilon^{(2)}(0,0) = \epsilon_{\pm}^{(1)}(0,0) - \sum_{\mu} \frac{U_{(00)\mu} U_{\mu(00)}}{\lambda_{\mu}^2}. \quad (47)$$

Асимптотика распада экситонов определяется величиной $\tilde{\lambda}_{00}^2$. Из (47) следует зависимость $\tilde{\lambda}_{00}^2 \sim 1 - \alpha/D$, из которой видно, что с ростом подвижности экситонов на отрезках цепи эффективная скорость их взаимной аннигиляции увеличивается.

Таким образом, в рамках теории возмущений $U_0 \langle 1 \rangle^2 / D \ll 1$ задачу о кинетике дистанционной аннигиляции экситонов, заключенных на смежных отрезках макроцепи, можно считать решенной. Средняя экситонная плотность определяется выражениями (34), а эффективная скорость бимолекулярной аннигиляции – интегралом (33) и формулами для коррелятора $g(x, x', t)$. Следует отметить, что несмотря на то, что условие $U_0 \langle 1 \rangle^2 / D \ll 1$ выполняется при достаточно больших значениях коэффициента диффузии D , его величина ограничена сверху условием адиабатичности миграции экситонов. Другими словами, частотный параметр $D / \langle 1 \rangle^2$ должен быть малым по сравнению с характерной скоростью формирования вероятности (в единицу времени) U .

В простейшем варианте расчетов для парной функции $g(x, x', t)$ может быть использовано нулевое приближение (37) (график функции $g_0(x, x', t)$ представлен на рис. 2). Тогда выражения (33)-(34), определяющие кинетику экситонной плотности $\bar{n}_1(t)$ на отрезке, фактически учитывают вклад аннигиляции в общий процесс дезактивации возбуждений в первом порядке теории возмущений по взаимодействию U . Результаты расчета эффективной скорости $Q_{II}(t)$ бинарной аннигиляции экситонов и кинетики распада насе-

ленности $\bar{n}_1(t)$ в этом приближении представлены на рис. 3 и рис. 4 соответственно. Увеличение коэффициента диффузии D ведет к быстрому выравниванию экситонной плотности на отрезке. Однако в областях вне точки начальной локализации $\xi(\xi')$ и граничных точек $x = 0$ и $x = 1$, эта плотность сначала растет, а затем падает. Это отражается на формировании немонотонной временной зависимости $Q_{II'}(t)$ эффективной скорости аннигиляции (рис. 3). Для больших D кривая $Q_{II'}(t)$ быстрее выходит на максимум и быстрее релаксирует к своему стационарному значению. В g_0 -приближении $Q_{II'}(\infty) > 0$, а в приближениях более высокого порядка $g(x, x', t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, поэтому в этом случае $Q_{II'}(\infty) = 0$. «Взрывное» поведение скорости $Q_{II'}(t)$ определяет и своеобразие кинетики распада средней концентрации экситонов $\bar{n}_1(t)$ (рис. 4). С ростом коэффициента диффузии D аннигиляционная дезактивация более эффективна на малых временах, и менее – на больших. Как видно из рис. 4, в некотором характерном временном интервале все кинетические кривые пересекаются, т. е. происходит переключение скоростного режима дезактивации. На рис. 5 демонстрируется достаточно очевидное увеличение скорости распада $\bar{n}_1(t)$ с ростом начальной разностной населенности ΔN_0 экситонов на смежных отрезках.

Для формирования величины, которая непосредственно может быть сопоставлена наблюдаемым в экспериментах кинетическим зависимостям, выражения (32)-(33) необходимо усреднить по длинам отрезков l, l' . Полагая, что дефекты на цепи распределены по пуассоновскому закону $f(l) = \exp(-1/\langle l \rangle) / \langle l \rangle$, можем записать для средней плотности $\bar{n}(t)$ и интенсивности $I_{DF}(t)$ замедленной флуоресценции выражения

$$\bar{n}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(l+l')}{\langle l \rangle}\right] \bar{n}_1(t|l) \frac{dldl'}{\langle l \rangle^2}, \quad (48)$$

$$I_{DF}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(l+l')}{\langle l \rangle}\right] dldl' \frac{\bar{n}_1(t|l)\bar{n}_{l'}(t|l')}{\langle l \rangle^2} \times \int_0^l \int_0^{l'} U(|x-x'|)g(x, x', t) dx dx'. \quad (49)$$

Если дефекты на цепи способны к захвату и дезактивации экситонов, необходимо рассмотреть граничные условия (25), и соответственно трансформировать (36). Тогда интегрирова-

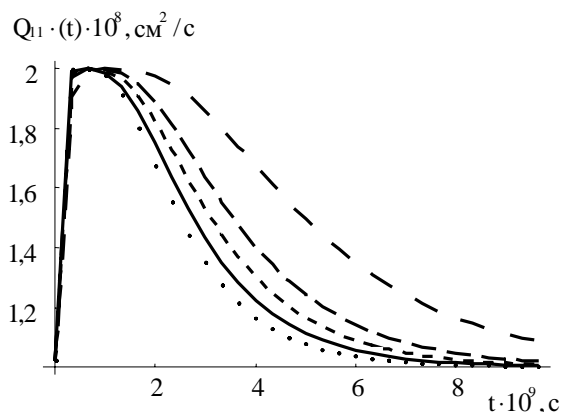


Рисунок 3. Временные зависимости эффективной бимолекулярной скорости $Q_{II'}(t)$ аннигиляции экситонов, заключенных на смежных отрезках с длинами l и l' , для различных значений их коэффициента диффузии D . Точечная кривая соответствует значению $D=10^{-5}$ см²/с, каждой последующей кривой отвечает уменьшение величины D на 10%.

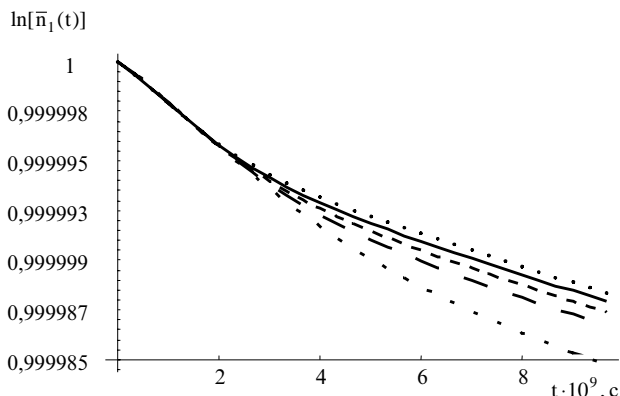


Рисунок 4. Кинетика распада средней концентрации экситонов на отрезке X_1 для различных значений их коэффициента диффузии D . Точечная кривая соответствует значению $D=10^{-5}$ см²/с, каждой последующей кривой отвечает уменьшение величины D на 10%.

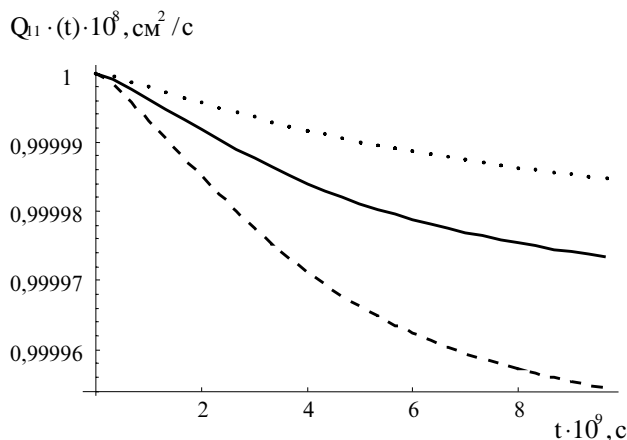


Рисунок 5. Нормированная кинетика распада средней концентрации экситонов на отрезке X_1 для различных значений ΔN_0 разностной населенности на смежных отрезках в начальный момент времени. $\Delta N_0 = 2, 5$ и 10 – точечная, сплошная и пунктирная кривая соответственно.

ние (21) по отрезку X_1 приводит к следующему уравнению для средней плотности $\bar{n}_1(t)$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \bar{n}_1(t) = & \\ & -\frac{1}{\tau} \bar{n}_1(t) - \frac{k_{tr}}{l} [n_1(l, t) + n_1(0, t)] - \\ & - \frac{\bar{n}_1(t) \bar{n}_1'(t)}{l} \int_0^l \int_0^l U(|x - x'|) g(x, x', t) dx dx'. \end{aligned} \quad (50)$$

Решение (50) получить намного сложнее, чем уравнения (26), т. к. это требует громоздкой процедуры самосогласования локальных и средних концентраций. Мы оставим анализ этой проблемы на будущее, переходя к рассмотрению случая быстрой диффузии экситонов на цепи, когда скорость аннигиляции U не успевает сформироваться на отдельных фазах блуждания возбуждений на отрезках.

б) Быстрая диффузия – квазистатическая аннигиляция

При быстром стохастическом изменении межэкситонного расстояния скорость аннигиляции U не успевает сформироваться на отдельных фазах блуждания возбуждений на отрезках. Тогда возмущение, вызывающее квантовомеханический переход – аннигиляцию, является случайной функцией времени. В таких условиях скорость перехода определяется не квадратом модуля матричного элемента возмущения, а интегралом (фурье-преобразованием) от смешанного момента второго порядка. В случае стационарного случайного процесса второй момент фактически совпадает (с точностью до аддитивной постоянной) с корреляционной функцией. По этой причине при быстрой диффузии экситонов описание кинетики парной аннигиляции на первом этапе сводится к расчету спектральной плотности матричного элемента оператора, индуцирующего переход. После этого на втором этапе аннигиляция экситонов на смежных отрезках может рассматриваться в статическом варианте: возбуждения локализованы на серединах интервалов так, что взаимодействие осуществляется на расстоянии $\tilde{L}_{II'} = a + (l+l')/2$.

Выражение для вероятности перехода U в единицу времени, индуцированного шумовым возмущением $W(x, x') = W_0 f(|x(t) - x'(t)|)$, где $f(\delta x(t))$ – стационарный случайный процесс, а W_0 – не зависящий от времени оператор воз-

мущения, определяется спектральной плотностью $J(\omega_{if})$ шума $W_0 f(t)$ на резонансной частоте перехода ω_{if} :

$$\begin{aligned} U &= \frac{2\pi |W_{if}|^2}{\hbar^2} J(\omega_{if}); \\ J(\omega_{if}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B(\tau) \exp(i\omega_{if} \tau) d\tau. \end{aligned} \quad (51)$$

Функция $B(\tau) = \langle f(t+\tau)f(t) \rangle$ в (51) представляет собой статистический момент второго порядка, совпадающий с временной корреляционной функцией для $f(t)$ в случае равного нулю среднего $\langle f(t) \rangle = 0$.

При аннигиляции триплетных экситонов актуально обменное взаимодействие. Тогда согласно (46) и (51)

$$U_{Stat}(\tilde{L}_{II'}) = U(\tilde{L}_{II'}) \left\langle \exp\left[-\frac{x(t+\tau) + x'(t+\tau)}{L}\right] \times \exp\left[-\frac{x(t) + x'(t)}{L}\right] \right\rangle_{\omega}.$$

То есть

$$\begin{aligned} U_{Stat}(\tilde{L}_{II'}) &= U(\tilde{L}_{II'}) J(\omega_{if}), \\ U(\tilde{L}_{II'}) &= U_0 \exp(-2\tilde{L}_{II'} / L), \end{aligned} \quad (52)$$

$$J(\omega_{if}) = \left\langle \exp\left[-\frac{x(t+\tau) + x'(t+\tau)}{L}\right] \exp\left[-\frac{x(t) + x'(t)}{L}\right] \right\rangle_{\omega}.$$

В силу независимости движения экситонов на смежных отрезках

$$J(\omega) = \left\langle \exp\left[-\frac{x(t+\tau)}{L}\right] \exp\left[-\frac{x(t)}{L}\right] \times \exp\left[-\frac{x'(t+\tau)}{L}\right] \exp\left[-\frac{x'(t)}{L}\right] \right\rangle_{\omega}.$$

Индекс ω в последних формулах указывает на осуществление фурье-трансформации коррелятора. Вопрос о реализации режима быстрой миграции (в указанном выше смысле) в настоящее время остается открытым [26]. По этой причине детальное развитие модели стохастической модуляции скорости слияния экситонов мы осуществим в более поздних публикациях.

Замедление миграции экситонов в результате торсионного движения боковых звеньев цепи

Скорость миграции некогерентных экситонов по цепочке определяется резонансными

интегралами. В результате торсионного движения боковых звеньев цепи нарушается трансляционная инвариантность системы, и скорость переноса возбуждения резко падает. Продвижение экситона по остову возобновляется лишь в результате возврата отростков к прежней – правильной конфигурации. Таким образом, скорость миграции возбуждения по макроцепи оказывается промодулированной стохастическим движением ее боковых фрагментов. Деформация периферийной области макромолекулы приводит к порождению энергетического барьера (рис. 6) для блуждающей квазичастицы. Очевидно, что динамика появления и «рассасывания» барьера управляется случайными торсионными колебаниями боковых молекулярных групп. Временная блокировка экситонов привнесит новые особенности в кинетику вза-

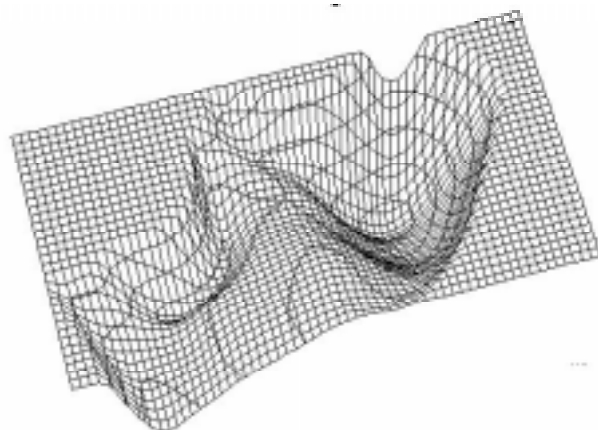


Рисунок 6. Потенциальный рельеф фрагмента цепи поливинилкарбазола в двумерном конфигурационном пространстве торсионных углов для боковых отростков

имной аннигиляции возбуждений на полимерных цепях, которые будут рассмотрены подробно в следующих работах.

Список использованной литературы:

1. Лашков Г.И., Ермолаев В.Л. // Оптика и спектр. 1967. – Т. 22. – №5. – С. 848-851.
2. Алфимов М.В., Шекк Ю.Б. // Химия высоких энергий. 1967. – Т. 1. – №2. – С. 235-241.
3. Лашков Г.И., Шацева Л.С., Бодунов Е.Н. // Оптика и спектр. 1973. – Т. 34. – №1. С. 106-112.
4. Алфимов М.В., Батеха И.Г., Смирнов В.А. // Докл. АН СССР. 1969. – Т. 185. – №3. – С. 626-628.
5. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир. 1985. – 542 с.
6. Горбань И.С., Кальницкий А.Я., Яцук В.Н. Граничная длина прыжка триплетных и синглетных экситонов в карбазолсодержащих макромолекулах // Динамика триплетных возбуждений в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1989. – С. 72-76.
7. Кальницкий А.Я., Кононенко Ю.Т., Яцук В.Н. Захват триплетных экситонов молекулярным кислородом и высокотемпературная фосфоресценция карбазолсодержащих полимеров // Динамика триплетных возбуждений в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1989. – С. 93-96.
8. Ogul'chansky T.Y., Yaschuk V.M. (N.), Maslyuk A.F., Berezniiskii G.K., Kachkovski O.D. Peculiarities of triplet exciton jump mechanism in unconjugated polymers with pendant benzophenone-type groups // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2001. –V. 361. P. 25-30.
9. Chakraborty D.K., Burkhart R.D. Delayed fluorescence and delayed excimer fluorescence from fluid solutions of poly(2-vinylanthracene) in the nanosecond time regime // Chem. Phys. Lett. 1989. –V. 157. –N3. –P. 189-193.
10. Петров Э.Г., Франкевич Е.Л. Дизайн и исследование функциональных низкоразмерных структур с направленным транспортом электронных возбуждений // Интернет
11. Алфимов М.В. Люминесценция органических наноструктур типа «гость-хозяин» // Успехи физ. наук. 2001. –Т. 171. –№10. – С. 1072-1074.
12. Овчинников А.А., Мисуркин И.А. Электронная корреляция в больших молекулярных системах // Методы квантовой химии. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1979. – С. 52-70.
13. Балагуров Б.Я., Вакс В.Г. О случайных блужданиях частицы по решетке с ловушками // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1973. –Т. 65. – №5. – С. 1939-1946.
14. Березжковский А.М., Махновский Ю.А., Сурис Р.А. О кинетике диффузионно-контролируемых процессов на больших временах // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1986. – Т. 91. – №6(12). – С. 2190-2197.
15. Бурлацкий С.Ф., Иванов О.Ф. Кинетика гибели в допороговых перколяционных системах // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1988. – Т. 94. – №8. – С. 331-350.
16. Луишиков А.А. Бинарная реакция $1+1 \rightarrow 0$ в одном измерении // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1986. – Т. 91. – №4(10). – С. 1376-1383.
17. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.
18. Кучеренко М.Г. Броуновские блуждания и кинетика аннигиляции односортовых электронных возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 1999. – №1. – С. 27-32.
19. Кучеренко М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул. Оренбург: ОГУ, 2001. – 60 с.
20. Berezikovskii A.M., Makhnovskii Yu. A., Suris R.A. Wiener Sausage Volume Moments // J. Stat. Phys. 1989. –V. 57. – №1-2 – P. 333-346.
21. Березжковский А.М., Махновский Ю.А., Сурис Р.А. О кинетике гибели броуновских частиц на случайно расположенных стоках // Хим. физика. 1989. – Т. 8. – №6. – С. 827-833.
22. Махновский Ю.А., Березжковский А.М. // Хим. физика. 1999. –Т. 18. – №1. – С. 51.
23. Отирко А.И., Zozulenko I. V. Kinetics of incoherent exciton annihilation in nonideal one-dimensional structures // J. Luminescence. 1989. –V. 43. – P. 173-184.
24. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. – 384 с.
25. Dexter D.L. A Theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 1953. –V. 21. – №5. P.
26. Кучеренко М.Г. Перенос энергии электронного возбуждения между фрагментами полимерной цепи в пределе быстрых конформационных переходов // Оптика и спектр. 2004. – 14 с.
27. Suna A. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals // Phys. Rev. B. 1970. –V.1. –№4. –P. 1716-1739.
28. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // Коллоидный журнал. 1998. – Т. 60. – №3. – С. 398-406.
29. Ландау Л.Д., Лифшиц, Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука, 1974. – 752 с.
30. Давыдов А.С. Квантовая механика. –М.: Наука, 1973. –704 с.