

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ: ПРИМЕСНОЕ ТУШЕНИЕ И ВЗАИМНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Рассмотрена проблема определения микропараметров процесса переноса энергии электронного возбуждения в конденсированных системах из результатов измерения относительного квантового выхода люминесценции. Анализируются случаи использования импульсного и стационарного источников оптического излучения. Получены выражения, определяющие квантовые выходы люминесценции систем, в которых получают развитие нелинейные процессы аннигиляции возбуждений. Произведены численные оценки характерных параметров для индуктивно-резонансных и обменных реакций.

Измерение квантового выхода люминесценции, возбуждаемой фотоисточником постоянной интенсивности, представляет собой достаточно простую экспериментальную процедуру. В то же время бытует мнение, что результат такого измерения малоинформативен из-за интегрального характера регистрируемой величины. Конечно, разрешенные во времени сигналы люминесцентного отклика системы на импульсное фотоздействие позволяют произвести непосредственное сравнение экспериментального кинетического профиля интенсивности с расчетной временной зависимостью теоретической модели [1]. И тем не менее в ряде случаев усилия, затрачиваемые на организацию и проведение кинетического эксперимента, не оправданы, и более предпочтительными представляются измерения стационарного свечения с тщательной их обработкой на базе достаточно детальной теории.

В данной работе мы покажем, каким образом относительный квантовый выход люминесценции – результат измерений сигналов свечения при использовании импульсных излучателей и световых источников постоянной интенсивности – связан с времязависящей парной функцией распределения реагентов по расстояниям и скоростью передачи энергии возбуждения в элементарном акте. Во второй части статьи рассмотренный формализм расчета квантового выхода будет распространен на кинетически нелинейные системы, в которых получают развитие процессы взаимной дезактивации (аннигиляции) возбуждений. Будет рассмотрен случай аннигиляции синглетных центров, приводящий к уменьшению выхода флуоресценции, а также случай триплет-триплетной аннигиляции, в котором происходит уменьшение интенсивности фосфоресценции, но *возрастание* квантового выхода *замедленной флуоресценции*.

Квантовый выход люминесценции в системе с ненасыщаемыми стоками

Мгновенная интенсивность $I(t)$ одноцентровой люминесценции в момент времени t пропор-

циональна числу возбужденных молекул $N(t)$ в этот же момент t , или среднеобъемной концентрации $n(t)$, если речь вести об интенсивности свечения единицы объема квазиоднородной среды. Если возбуждение люминофора осуществляется источником переменной во времени интенсивности $\tilde{Q}(t)$, а эффективное время жизни возбужденных центров не зависит от t , мгновенная интенсивность $I(t)$ свечения определяется тогда следующим соотношением свертки [1]

$$I(t) \propto \int_0^t \tilde{Q}(t') G(t-t') dt', \quad (1)$$

где $G(t-t')$ – плотность активированных молекул в момент времени t , при возбуждении системы люминофоров δ -импульсным источником в момент t' .

Соотношение (1) может быть записано на основе простых физических соображений, учитывающих конечность времени жизни τ_D возбужденного состояния люминофора, а также как результат решения кинетического уравнения с *постоянными коэффициентами* для среднеобъемной плотности $n(t)$.

Однако в более общей ситуации, при развигии в системе процессов миграции энергии электронного возбуждения с ускоренной релаксацией на стоках [1-2], в кинетическом уравнении для концентрации возбужденных молекул $n(t)$ появляются *времязависящие коэффициенты* [2-3]. При этом уравнение остается линейным, если стоки энергии – тушители возбуждений – являются идеальными ненасыщаемыми (и исчезающими) ловушками

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{\tau_D} n(t) - K(t) n_A n(t) + Q(t). \quad (2)$$

В уравнении (2) величина n_A представляет собой концентрацию молекул акцептора (тушителя люминесценции), которая в данном случае считается постоянной. Неоднородный член $Q(t)$ определяет число возбуждений, возникающих в единицу времени в момент t , в единице объема среды. Очевидно, что мощность накачки и ско-

рость генерации возбуждений изменяются синхронно и связаны между собой соотношением пропорциональности $\tilde{Q}(t) \sim Q(t)$. Функция $K(t)$ является удельной скоростью донор-акцепторного переноса энергии, в общем случае – время-зависящей, и отражающей все особенности кинематики транспорта реагентов, а также их бимолекулярного взаимодействия. Таким образом, именно величина $K(t)$ является наиболее емкой в информационном плане и потому представляющей наибольший интерес физической характеристикой. Вводя дистанционно-зависящую скорость $U(r)$ элементарного акта переноса энергии в донор-акцепторной паре (вероятность перехода в единицу времени), а также парную функцию относительного донор-акцепторного распределения $f(r,t)$, определим функцию $K(t)$ интегральным соотношением [2-3]:

$$K(t) = \int_{r_0}^{\infty} U(r) f(r,t) d^3r. \quad (3)$$

Радиус r_0 – расстояние максимального сближения между молекулами донора и акцептора. Корреляционная функция $f(r,t)$ является решением более сложного, чем (2), дифференциального (или интегро-дифференциального) уравнения в частных производных [1-4]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,t) = \hat{L}(r) f(r,t) - U(r) f(r,t) + \frac{Q(t)}{n(t)} [1 - f(r,t)], \quad (4)$$

где $\hat{L}(r)$ – транспортный оператор, отражающий особенности относительного перемещения реагентов в системе, которые могут носить характер случайных блужданий, диффузионных [1,5] или не сводящихся к таковым крупномасштабных прыжков [3-4]. Миграция молекул может осуществляться подобно свободным броуновским частицам или происходить как стохастические блуждания в потенциальном поле элементов структуры матрицы или частицы – партнера по реакции [6]. Все детали обрисованной физической картины содержатся в операторе $\hat{L}(r)$, поэтому он может иметь достаточно сложную в математическом отношении структуру. Достаточно часто $\hat{L}(r)$ представляется оператором Фоккера-Планка в конфигурационном пространстве (оператором Смолуховского) [6], но в моделях с недиффузионным механизмом перемещений частиц (прыжковым, например) он может являться и интегральным оператором [3-4].

С другой стороны, когда кинетическое уравнение (2) является уравнением с переменны-

ми коэффициентами, справедливость простого соотношения (1) нарушается. Плотность возбуждений $G(t-t')$ при активации системы люминофоров δ -импульсным источником зависит теперь не только от разности $t-t'$, но и от самого момента t . Сигнал люминесценции $I(t)$ в момент t пропорционален концентрации $n(t)$ возбуждений, изменяющейся со временем в соответствии с уравнением (2)

$$I(t) \propto n(t) \propto \int_0^t Q(\tau) G(t;\tau) d\tau, \quad (5)$$

где $G(t;\tau)$ – функция Грина уравнения (2), то есть решение (2), полученное для случая $Q(t) = \delta(t-t')$:

$$G(t;\tau) = \exp \left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_D} - n_A \int_{\tau}^t K(t') dt' \right]. \quad (6)$$

Тогда общее решение уравнения (2) может быть представлено в виде

$$n(t) = n_0 G(t;0) + \int_0^t Q(\tau) G(t;\tau) d\tau. \quad (7)$$

Таким образом, из (5)-(7) следует невозможность представления сигнала свечения $I(t)$ в виде свертки (1).

Вводя понятие относительного квантового выхода η люминесценции при возбуждении системы импульсом произвольной формы $\tilde{Q}(t)$ как отношения светосумм (полного числа излученных фотонов) при наличии тушителя и в его отсутствие можем записать ($n_0 = 0$) [1-2]

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} n(t | n_A) dt}{\int_0^{\infty} n(t | n_A = 0) dt} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^t Q(\tau) G(t;\tau) d\tau dt}{\int_0^{\infty} \int_0^t Q(\tau) \exp \left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_D} \right] d\tau dt}. \quad (8)$$

При использовании δ -импульсного светового источника для скорости генерации возбуждений можем записать $Q(t) = n_0 \delta(t)$. Тогда внутренние интегралы в (8) исчезают и вычисления квантового выхода η упрощаются.

В другом важном случае система люминофоров подвергается воздействию стационарного светового источника $\tilde{Q}(t) = \text{const}$. При таком режиме возбуждения естественно ожидать упрощения выражения для квантового выхода η свечения. Стационарное облучение формирует соответствующий постоянный уровень населенности возбужденных состояний $n(\infty)$. Тогда вместо отношения светосумм (8) для η удобнее использовать эквивалентное определение

$$\eta = \frac{n(\infty | n_A)}{n(\infty | 0)}. \quad (9)$$

К сожалению, прямо осуществить предельный переход $t \rightarrow \infty$ в (7) и (9) проблематично, так как это приводит к неопределенности (вычисление предела в несобственном интеграле). Для получения пригодного для расчетов и удобного в обращении выражения осуществим вначале замену переменной в (7): $t - \tau = \tau'$. Тогда выражение (7) при $n_0 = 0$ принимает вид

$$n(t) = \int_0^t Q(t - \tau) G(t; t - \tau) d\tau = \int_0^t Q(t - \tau) \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_D} - n_A \int_{t-\tau}^t K(t') dt'\right] d\tau. \quad (10)$$

Вынося $Q(t) = \text{const}$ за знак интеграла и подставляя (10) в (9) получаем

$$\eta = \frac{1}{\tau_D} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_D} - n_A \int_{t-\tau}^t K(t') dt'\right] d\tau. \quad (11)$$

Численные расчеты на основе (11) уже вполне осуществимы с заданной точностью. Однако учитывая, что на практике часто приходится иметь дело с ситуацией достаточно малых концентраций тушителей n_A или даже специально создавать такие условия эксперимента, рассмотрим трансформацию (11) в случае низкой плотности акцептора (интеграл в показателе экспоненты мал по сравнению с первым членом). Разложение функции (11) в ряд по степеням n_A и пренебрежение членами высокого порядка малости после интегрирования по частям приводит к простому выражению

$$\eta = 1 - n_A \int_0^\infty K(t) \exp(-t/\tau_D) dt. \quad (12)$$

Линейная зависимость $\eta(n_A)$ может быть проверена в ходе проводимого эксперимента – для обоснования использования линейной аппроксимации. Комбинируя подинтегральные факторы, можем переписать (12) в виде

$$\eta = 1 - n_A \int_{r_0}^\infty U(r) d^3r \int_0^\infty f(r, t) \exp(-t/\tau_D) dt. \quad (13)$$

В таком формате выражение для $\eta(n_A)$ часто использовалось в работах А.И. Бурштейна и его сотрудников [3-5]. Как отмечено в [5], в формуле (13) фигурирует Лаплас-образ функции $f(r, t)$, вычисленный в точке $1/\tau_D$. По этой причине вместо кинетического уравнения для парной корреляционной функции $f(r, t)$ можно использовать более простое, стационарное уравнение для ее Лаплас-образа.

При современном развитии вычислительной техники и программных приложений не вы-

зывает больших затруднений прямой расчет величины η на основе (11) или (12)-(13). При этом промежуточные расчеты кинетической части задачи (времензависящий коррелятор $f(r, t)$) представляют самостоятельный интерес, тем более существенный в отсутствии реального кинетического эксперимента.

Статическое и диффузионно-ускоренное тушение

При статическом тушении транспортный оператор $\hat{L}(r) \equiv 0$. Тогда из уравнения (4) для парного распределения $f(r, t)$ получаем

$$f(r, t) = \exp[-U(r)t], \quad (14)$$

$$\text{и } K(t) = \int_{r_0}^\infty U(r) \exp[-U(r)t] 4\pi r^2 dr. \quad (15)$$

Производя интегрирование по времени в (13), получаем

$$\eta = 1 - 4\pi n_A \int_{r_0}^\infty \frac{U(r)\tau_D}{1 + U(r)\tau_D} r^2 dr. \quad (16)$$

При переносе энергии с донора на акцептор по диполь-дипольному (индуктивному-резонансному) механизму

$$U(r) = U_{dd}(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{r}\right)^6, \quad (17)$$

где R_F – ферстеровский радиус переноса, т. е. характерное расстояние между реагентами, при котором $U_{dd}(R_F) = 1/\tau_D$.

Подставляя (17) в (16) и вычисляя интеграл, получаем выражение для квантового выхода при статическом тушении по диполь-дипольному механизму

$$\eta = 1 - \frac{4}{3} \pi R_F^3 n_A \arctg\left(\frac{R_F}{r_0}\right)^3. \quad (18)$$

При $r_0 \rightarrow 0$ (пренебрежение собственными размерами молекулы) формула (18) переходит в известный результат Ферстера [2]:

$$\eta = 1 - (2/3)\pi^2 R_F^3 n_A.$$

Характерные значения R_F при индуктивно-резонансном переносе энергии составляют 4-5 нм [1]. Учитывая, что типичные значения r_0 многих молекул – 0,5-0,7 нм, получаем, что $\arctg(R_F/r_0)^3 \approx \pi/2$. Для ферстеровского объема тушения тогда справедлива оценка $V(R_F) \approx (3 \div 7) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$. Тогда очевидно, что формулу (18) можно использовать, когда концентрация акцепторов $n_A \leq 10^8 \text{ см}^{-3}$ ($\sim 10^3$ моль/дм³). В то же время при организации экспериментов плотность тушителей не должна быть существенно меньше приведенного значения –

при этом будет снижаться точность измерений. Расчет величины $\eta(n_A)$ при высоких значениях n_A необходимо осуществлять, используя формулу (11).

Обычно время жизни синглетных возбужденных $\tau_s \sim 1 \div 10$ нс, но этот параметр сильно зависит от типа растворителя и температуры [1-2,8]. В ряде ситуаций возможны существенные отклонения τ_s от типичных значений в обе стороны.

В другом типичном случае триплет-возбужденных молекул тушение флуоресценции осуществляется по обменному механизму [1-3, 6-7, 9]. Тогда

$$U(r) = U_{exc}(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L], \quad (19)$$

и выражение (15) допускает приближенное представление в аналитическом виде [3, 7, 9]

$$K(t) = \frac{U_0}{U_0 t + 1} 4\pi R^2(t)(L/2); \quad (20)$$

$$R(t) = r_0 + (L/2) \ln(U_0 t + 1).$$

Параметр L в (19)-(20) представляет собой характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину ~ 0.1 нм. Рядом авторов приводились данные для параметра U_0 , полученные при обработке результатов эксперимента. Так, обычно величина $U_0 \sim 10^6 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, хотя в [3-4] используются значения $U_0 \sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и выше. Свое максимальное значение удельная скорость $K(t)$ из (20) принимает в начале процесса, поэтому в качестве оценки можем записать $K(0) = U_0 4\pi r_0^2 (L/2) \sim 10^{-16} \div 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$.

Подставляя (19) в (12) и учитывая логарифмически медленное изменение радиуса $R(t)$ со временем (функцию $R(t)$, можно заменить ее значением $R(\tau_D)$), для квантового выхода η люминесценции при статическом обменном тушении получаем [7]

$$\eta = 1 - n_A 4\pi R^2(\tau_D)(L/2) \exp[(U_0 \tau_D)^{-1}] E_1[(U_0 \tau_D)^{-1}], \quad (21)$$

где $E_1(x) = -C \cdot \ln x - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k x^k}{k \cdot k!}$ –

интегральная показательная функция; $C=0.577215665$ – постоянная Эйлера. Таким образом, в (20) фигурирует объем тушащего сферического слоя $V = 4\pi R^2(\tau_D)\delta$, толщиной $\delta \sim L$ и радиусом $R(\tau_D)$.

Типичное время жизни триплетных возбужденных $\tau_T \sim 1 \div 10$ мс, но для молекул некоторых соединений этот параметр может достигать значения 1 с или даже превышать его. Поскольку в (21) фигурирует произведение $U_0 \tau_D$, примем для него оценку $U_0 \tau_T \sim 10^3 \div 10^4$, не конкретизируя значений факторов порознь. Тогда для радиуса

$R(\tau_D)$ получаем значение около 1 нм, при начальном значении $r_0 \sim 0.5 \div 0.7$ нм. Таким образом, увеличение радиуса обменного тушения за все время процесса немногим превышает 50%. Значение фактора E_1 в (21) имеет приближенную оценку $E_1[(U_0 \tau_T)^{-1}] \approx 6.3 \div 8.6$. Тогда объем тушащего сферического слоя в обменной реакции $V = 4\pi R^2(\tau_D)\delta \sim 5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, что на два порядка меньше ферстеровского объема тушения по диполь-дипольному механизму. Полный объем тушения $V = (4/3)\pi R^3(\tau_D) \sim 10^{-20} \text{ см}^3$. Соответственно для правомерности использования (21) концентрация акцептора не должна превышать критического значения

$$n_A \approx 10^{19} \text{ см}^{-3} (\sim 10^{-2} \text{ моль/дм}^3).$$

При свободном изотропном диффузионном перемещении молекул (донора, акцептора или того и другого вместе) транспортный оператор $\hat{L}(r)$ в (4) представляет собой оператор лапласова типа:

$$\hat{L}(r) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r},$$

где D – коэффициент взаимной диффузии реагентов.

В модели контактного реагирования на расстоянии r_0 для $K(t)$ приходим к известному результату Смолуховского [6] в задаче диффузионно-контролируемого тушения

$$K(t) = 4\pi r_0 D \left[1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right]. \quad (22)$$

Интегрирование в (12) с $K(t)$ из (22) приводит к следующему результату

$$\eta = 1 - n_A 4\pi r_0 D \tau_D \left[1 + \frac{r_0}{\sqrt{D \tau_D}} \right]. \quad (23)$$

Характерный диапазон изменения D жидких растворах $10^{-5} \div 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. При $r_0 \sim 0.7 \div 1$ нм получаем $K(\infty) = 4\pi r_0 D \sim 10^{-14} \div 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Объемы тушения при диффузионно-контролируемых процессах переноса энергии пропорциональны времени жизни возбужденных состояний донора: $V(\tau_D) = 4\pi r_0 D \tau_D$. Поэтому в рассматриваемом диапазоне скорости миграции, для синглетных состояний $V(\tau_s | r_0 \sim R_f) \sim 10^{-21} \div 10^{-20} \text{ см}^3$, а это означает, что диффузия практически не ускоряет статического ферстеровского индуктивно-резонансного тушения. Для долгоживущих триплетных состояний $V(\tau_s | r_0) \sim 10^{-17} \div 10^{-14} \text{ см}^3$, и наоборот, диффузия очень существенно влияет на эффективность обменно-резонансного переноса энергии.

В более общей ситуации изменение относительного расстояния между донором и акцептором за время дезактивации возбуждения может происходить в условиях режима, отличающегося от свободной диффузии. Так, при размещении молекул люминофора и тушителя на полимерных цепях в растворах динамика их относительного перемещения будет определяться конформационными изменениями макроцепи. В этом случае транспортный оператор $\hat{L}(r)$ может быть представлен как оператор диффузии в эффективном силовом поле $V(r)$, определяющем динамику полимерных звеньев

$$\hat{L}(r) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{dV}{dr} \right]. \quad (24)$$

Аналогичная ситуация возникает при рассмотрении донорно-акцепторных взаимодействий в наноструктурах, адсорбирующих фотоактивные молекулы, но представляющих собой динамичные образования, элементы структуры которых могут участвовать в стохастических перемещениях, модулируя, тем самым, кинетику переноса энергии возбуждения к акцепторам.

Квантовый выход люминесценции при развитии процессов взаимной дезактивации возбужденных состояний

При увеличении интенсивности накачки получают развитие процессы аннигиляции возбуждений (взаимной дезактивации), что приводит к необходимости дополнения кинетического уравнения (2) соответствующим нелинейным слагаемым. В однокомпонентной системе, т. е. в отсутствие акцептора, и при δ -импульсной активации люминофора в начальный момент $t=0$ уравнение для среднеобъемной плотности $n(t)$ синглетных (S) возбуждений записывается в виде

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{\tau_s} n(t) - K_{ss}(t) n^2(t). \quad (25)$$

Теперь $K_{ss}(t)$ в (25) – это удельная скорость парной аннигиляции синглетных возбуждений, а τ_s – их собственное время жизни, без учета взаимного влияния. Уравнение (25) представляет собой нелинейное дифференциальное уравнение типа Бернулли. Его решение в квадратурах имеет вид

$$n(t) = n_0 \frac{\exp(-t/\tau_s)}{1 + n_0 V(t)}; \quad (26)$$

$$V(t) = \int_0^t K_{ss}(\tau) \exp(-\tau/\tau_s) d\tau,$$

где $V(t)$ – растущий со временем «аннигиляционный объем». Отметим, что величина, анало-

гичная $V(\infty)$ по виду и по смыслу, фигурирует в (12). Этому соответствию можно дать дальнейшее развитие, разлагая решение (26) в ряд по степеням малых начальных концентраций n_0

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau_s) \left[1 - n_0 \int_0^t K_{ss}(\tau) \exp(-\tau/\tau_s) d\tau \right]. \quad (27)$$

При нестационарном возбуждении системы для квантового выхода свечения справедливо выражение (8), в котором для данного случая интеграл в знаменателе дроби следует понимать в смысле

$$\int_0^\infty n(t | n_0 \rightarrow 0) dt = n_0 \int_0^\infty \exp(-t/\tau_s) dt = n_0 \tau_s. \quad (28)$$

После подстановки (27) в (8) и интегрирования по частям, с учетом (28) получаем

$$\eta = 1 - n_0 \int_0^\infty K_{ss}(t) \exp(-2t/\tau_s) dt. \quad (29)$$

Таким образом, формула (12), справедливая для расчета относительного квантового выхода люминесценции при малых концентрациях тушителей, практически не изменяется в случае аннигиляционной дезактивации при малых интенсивностях накачки. Отличие заключается лишь в замене времени жизни донора τ_D на половинное время жизни синглетного возбуждения $\tau_s/2$, что вполне объяснимо, т. к. S-возбуждение одновременно выполняет функцию и донора и акцептора. Кроме того, следует помнить, что (29) выведено при условии δ -импульсного возбуждения системы, а не стационарного, как (12). С учетом сделанных замечаний можно констатировать высокую схожесть выражений (29) и (12), однако существует еще одно важное отличие ситуации самодезактивации возбуждений от тушения их инородными акцепторами. В случае аннигиляции квазичастиц по-прежнему остается справедливым выражение для удельной скорости реагирования (3), однако уравнение для парной корреляционной функции $f(r,t)$ уже не совпадает с уравнением (4), а становится нелинейным и интегро-дифференциальным [7]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,t) = \hat{L}(r) f(r,t) - U(r) f(r,t) + 2n(t) f(r,t) [K_{ss}(t) - \int U(r') f(r',t) f(r'',t) d^2 r']]. \quad (30)$$

Очевидно, что уравнение (30) значительно сложнее (4), даже когда транспортный оператор $\hat{L}(r)$ в (30) отвечает простому типу миграции частиц (свободная диффузия) или вообще отсутствует (статическая аннигиляция, $\hat{L}(r) \equiv 0$)¹. Из (30) следует зависимость функции $f(r,t)$, а значит

и скорости $K_{ss}(t)$, от плотности возбуждений n . Это означает, что порядок нелинейности уравнения (25) выше, чем второй, и оно, в свою очередь, является интегро-дифференциальным. В настоящее время большинство работ данного направления посвящено случаю малых интенсивностей возбуждения. Это избавляет от учета нелинейностей высокого порядка и дает основания для использования теории возмущений. Кроме соображений низких плотностей квазичастиц, снижает роль нелинейных слагаемых в (30) и член с транспортным оператором – в случае, когда он отвечает достаточно эффективной миграции возбуждений, «размешивающей» образующиеся пространственные корреляции.

Если для реакций тушения возбуждений насыщаемыми стоками уравнение (4) является *точным*, то для аннигиляционных процессов пренебрежение нелинейными членами в (30) соответствует *двухчастичному приближению*.

В случае статической аннигиляции по диполь-дипольному механизму для квантового выхода люминесценции получаем выражение, аналогичное (18)

$$\eta = 1 - \frac{4\pi R_F^3}{3\sqrt{2}} n_0 \operatorname{arctg} \left(\frac{2^{\frac{1}{2}} R_F}{r_0} \right)^3. \quad (18')$$

Поскольку различие между (18) и (18') невелико, для (18') остаются справедливыми проведенные ранее оценки.

При наличии продолжительно действующего источника возбуждений в правой части (30) появляется дополнительное слагаемое, схожее по виду с аналогичным членом в (4): $2Q(t)/n(t)[1 - f(r, t)]$. Его учет носит принципиальный характер, поскольку по величине это слагаемое *не мало* даже при использовании источника малой мощности. В этом случае, по порядку величины $Q(t)/n(t) \sim 1/\tau_s$. Продолжительно действующий источник порождает коррелированное распределение возбуждений в системе, что должно найти проявление в кинетике процесса, и как следствие того – в наблюдаемой величине квантового выхода свечения. Эффекты такого рода достаточно интенсивно изучаются в последние годы, но эти исследования нельзя пока считать завершенными. Наш анализ квантового выхода люминесценции в данной работе не будет касаться данной проблемы, оставляя ее для будущих сообщений.

При возбуждении системы источником, интенсивность которого изменяется со временем

по произвольному закону $\tilde{Q}(t)$, кинетическое уравнение для плотности возбуждений становится неоднородным

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{\tau_s} n(t) - K_{ss}(t)n^2(t) + Q(t). \quad (31)$$

Аналитическое решение (31) в общем виде проблематично, поскольку уравнения Рикатти (тип уравнения (31)) не позволяют записывать решения в квадратурах для произвольных зависимостей коэффициентов. Можно построить алгоритм пошагового расчета концентрации $n(t)$, разбивая весь рассматриваемый интервал времени на отрезки, в пределах которых функция $n(t)$ изменяется незначительно. Это дает возможность *линеаризации* (31) в пределах такого отрезка, а значит использования формул (6)-(7) для построения решения, справедливого внутри отрезка. Соответствующие выражения для пошагового представления общего решения приведены в Приложении. Однако такая схема неудобна для расчетов – из-за ее громоздкости. Поэтому дальнейший анализ проблемы расчета квантового выхода свечения системы аннигилирующих центров сосредоточим на случае использования источника $\tilde{Q}(t)$ постоянной интенсивности. Даже в этом случае проблема имеет простое решение лишь при $K_{ss}(t) = K_0 = \text{const}$. Это может выполняться при диффузионно-контролируемой аннигиляции возбуждений, с малым временем выхода на стационарный режим. Другими словами, формула (22) при $Dt \gg r_0^2$ определяет *константу скорости* $K_0 = 4\pi r_0 D$ бимолекулярной реакции $S+S \Rightarrow 0$. В рассматриваемых условиях уравнение Рикатти (31) подстановкой

$$u(t) = \exp\left(\int K_{ss}(t)n(t)dt\right)$$

сводится к однородному *линейному* дифференциальному уравнению второго порядка для новой переменной $u(t)$, причем уравнению с *постоянными коэффициентами*

$$\ddot{u}(t) + \frac{1}{\tau_s} \dot{u}(t) - K_0 Qu(t) = 0. \quad (32)$$

Решение (32) получается элементарно, и проведя обратное преобразование к старой переменной $n(t)$, можем записать

$$n(t) = \left(\frac{1}{K_0} \right) \frac{\lambda_1 C \exp(\lambda_1 t) - |\lambda_2| \exp(-|\lambda_2| t)}{C \exp(\lambda_1 t) + \exp(-|\lambda_2| t)}; \quad (33)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2\tau_s} \left(\pm \sqrt{1 + 4\tau_s^2 K_0 Q} - 1 \right); \quad C = \text{const}.$$

Причем характеристические числа λ_1, λ_2 таковы, что $\lambda_1 > 0$, а $\lambda_2 < 0$ и $|\lambda_2| > \lambda_1$. Тогда ста-

[†] Анализ результатов исследования кинетики для последнего случая будет опубликован нами в ближайшее время.

ционарное решение при $t \rightarrow \infty$, то есть величину $n_{st} = n(\infty)$ будет определять растущая экспонента с показателем λ_1 :

$$n(\infty) = \lambda_1 / K_0 = \frac{1}{2\tau_s K_0} (\sqrt{1 + 4\tau_s^2 K_0 Q} - 1), \quad (34)$$

причем время установления стационарного значения $n(\infty)$ определяется соотношением $t \sim 1/|\lambda_2|$, а зависимость от постоянной C в (34) утрачивается.

При низкой интенсивности источника Q из (34) следует прямая пропорциональность $n(\infty) \approx Q\tau_s$ и отсутствие влияния на процесс константы скорости аннигиляции K_0 . Строгое равенство $n(\infty) = Q\tau_s$ справедливо в случае исключительно мономолекулярной дезактивации возбужденных состояний. Заметим, что к тому же результату (34) можно прийти, решая стационарное (алгебраическое) уравнение (31) с постоянными коэффициентами.

Для квантового выхода $\eta(Q)$ получаем

$$\eta(Q) = \frac{n(\infty)}{\tau_s Q} = \frac{1}{2\tau_s Q K_0} (\sqrt{1 + 4\tau_s^2 K_0 Q} - 1).$$

При использовании источника малой мощности и/или малой величине K_0 из последнего выражения следует $\eta(Q) = 1 - \tau_s^2 K_0 Q$.

Однако в более общей ситуации произвольной времязависящей величины $K_{ss}(t)$ (но, по-прежнему, $Q = \text{const}$) рассмотренные подходы определения $n(\infty)$ утрачивают силу. С целью развития приближенного метода в этом случае линеаризуем уравнение (31), заменяя аннигиляционное слагаемое $K_{ss}(t)n^2(t)$ членом $K_{ss}(t)n_{st}n(t)$. Эта процедура представляется оправданной, поскольку при приближении к стационарному значению $n(t) \rightarrow n(\infty)$ разность $\delta n(t) = n(t) - n(\infty)$ становится малой. Тогда линейное уравнение

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{\tau_s} n(t) - K_{ss}(t)n_{st}n(t) + Q \quad (35)$$

совпадает с рассмотренным ранее уравнением (2), отвечающем случаю тушения возбуждений ненасыщаемыми акцепторами. Решение уравнения (35) определяется формулами (6)-(7) с заменой в них n_A, τ_D соответственно на n_{st}, τ_s . При высоких мощностях источника накачки квантовый выход люминесценции η может быть определен на основе равенства, получаемого из предельного выражения (11)

$$\eta(Q) = \frac{1}{\tau_s Q} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_s} - \dots\right]$$

$$-\eta(Q)\tau_s Q \int_{t-\tau}^t K_{ss}(t') dt' \Big] d\tau. \quad (36)$$

Зависимость $\eta(Q)$ носит принципиальный характер, в отличие от (11). Равенство (36) представляет собой нелинейное уравнение для $\eta(Q)$. Возможность его практического использования может показаться сомнительной из-за обилия расчетных процедур, хотя, с другой стороны, препятствия принципиального характера здесь также отсутствуют.

Тем не менее перейдем теперь к анализу наиболее употребительного случая малых концентраций тушителей, когда в силу вступает выражение (12). Применительно к рассматриваемой проблеме аннигилирующих возбуждений из (12) получаем *линейное* уравнение для $\eta(Q)$. Разрешая его относительно $\eta(Q)$ и учитывая малость интегрального слагаемого по сравнению с единицей, можем записать

$$\eta(Q) = 1 - \tau_s Q \int_0^\infty K_{ss}(t) \exp(-t/\tau_s) dt. \quad (37)$$

Таким образом, в пределе маломощной накачки имеет место линейная зависимость $\eta(Q)$. В то же время зависимость интенсивности стационарной флуоресценции $I(Q)$ отклоняется от прямой пропорциональности и становится квадратичной: $I(Q) = \tau_s Q \eta(Q)$ (рис. 1). Экспериментальное измерение зависимости $I(Q)$ дает возможность определения $\eta(Q)$, а с ней и верификацию используемой модельной зависимости $K_{ss}(t)$. В настоящее время принято считать, что S-S-аннигиляция протекает исключительно по индуктивно-резонансному (диполь-дипольному) механизму [2].

Квантовый выход аннигиляционной замедленной флуоресценции

В случае, когда аннигилируют два триплетных (Т) возбуждения и в элементарном акте такой реакции с вероятностью p_s образуется локализованное на одной из молекул возбужденное S_1 -состояние, возникает вторичная флуоресценция в полосе перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Кинетическое уравнение для вторично заселяемых S_1 -состояний может быть записано в виде (δ -импульсная накачка в основной полосе поглощения $S_0 \rightarrow S_1$)

$$\dot{n}(t) = -\frac{1}{\tau_s} n(t) + \frac{1}{2} K_{TT}(t) n_T^2(t) \quad (38)$$

Удельная скорость Т-Т-аннигиляции $K_{TT}(t)$ формируется на основе обменного ме-

ханизма. Исключение из рассмотрения стационарного источника накачки или испускающего импульсы большой продолжительности $Q(t)$ позволяет осуществить временную селекцию значительно различающихся по амплитуде и ширине ($\tau_T \gg \tau_S$) сигналов «обычной» и замедленной флуоресценции. Начальная концентрация Т-центров $n_0^{(T)}$ связана с начальной плотностью S_1 -возбуждений n_0 соотношением $n_0^{(T)} = \phi_T n_0$, где ϕ_T – квантовый выход в Т-состояние. Плотность Т-возбуждений определяется выражением, аналогичным (26), с соответствующими кинетическими характеристиками τ_T и $K_{TT}(t)$ [7]:

$$n_T(t) = \phi_T n_0 \frac{\exp(-t/\tau_T)}{1 + \phi_T n_0 V_T(t)};$$

$$V_T(t) = \int_0^t K_{TT}(\tau) \exp(-\tau/\tau_T) d\tau. \quad (39)$$

Второе слагаемое в (38) выполняет функцию источника вторично заселяемых S_1 -состояний: $Q_{sec}(t) = (1/2)K_{TT}(t)n_T^2(t)$, поэтому решение (38) для плотности аннигиляционно-порожденных S-возбуждений может быть записано в виде

$$n_S(t) = \frac{1}{2} p_S \int_0^t K_{TT}(\tau) n_T^2(\tau) \exp\left(-\frac{\tau-t}{\tau_S}\right) d\tau. \quad (40)$$

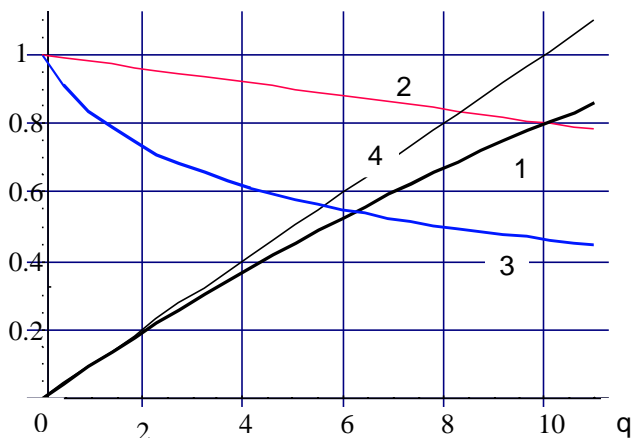


Рис. 1. График зависимости интенсивности стационарной флуоресценции (1) и ее квантового выхода (2) от интенсивности источника возбуждения в системе с аннигилирующими центрами свечения при слабом проявлении нелинейных эффектов (1,2). Кривая 3 представляет зависимость квантового выхода свечения при существенном вкладе процесса аннигиляции в дезактивацию молекул, но в случае независимой от времени удельной скорости реакции K . Вводя безразмерную скорость генерации возбуждений $q = 4\tau_s^2 K_0 Q$ для квантового выхода флуоресценции, подавленного аннигиляцией можем записать в данном случае

$$\eta(q) = 2(\sqrt{1+q} - 1)/q.$$

Прямая 4 отражает зависимость интенсивности флуоресценции от накачки в отсутствие процессов взаимной дезактивации возбуждений.

Или в эквивалентной форме

$$n_S(t) = \frac{1}{2} p_S \int_0^t K_{TT}(t-\tau) n_T^2(t-\tau) \exp(-\tau/\tau_S) d\tau. \quad (40')$$

Поскольку функция $K_{TT}(t)n_T^2(t)$ изменяется медленно по сравнению с экспонентой $\exp(-t/\tau_S)$, она может быть вынесена за знак интеграла в (40'), в результате чего получаем простое выражение для медленного закона генерации вторичных S-возбуждений

$$n_S(t) = \frac{1}{2} p_S \tau_S K_{TT}(t) n_T^2(t). \quad (40'')$$

Определим квантовый выход η_{ADF} аннигиляционной замедленной флуоресценции соотношением

$$\eta_{ADF} = \frac{\int_0^\infty n(t) dt}{\int_0^\infty n_S^{(0)}(t) dt} = \frac{(1/2) p_S \tau_S \int_0^\infty K_{TT}(t) n_T^2(t) dt}{n_0 \int_0^\infty \exp(-t/\tau_S) dt}. \quad (41)$$

В числителе (41) фигурирует относительная светосумма замедленной флуоресценции, а в знаменателе – «обычной», т. е. «быстрой» флуоресценции. Проводя элементарные преобразования в (41), получаем

$$\eta_{ADF} = (1/2) p_S \phi_T^2 n_0 \int_0^\infty K_{TT}(t) \frac{\exp(-2t/\tau_T)}{[1 + \phi_T n_0 V_T(t)]^2} dt. \quad (42)$$

Таким образом, из (42) заключаем, что квантовый выход η_{ADF} аннигиляционной замедленной флуоресценции:

1. Не зависит от времени жизни S-состояния.
2. Пропорционален квадрату квантового выхода ϕ_T в Т-состояние при малой интенсивности накачки, а в более общем случае промежуточной интенсивности имеет сложную зависимость от ϕ_T . При высокой мощности накачки зависимость от ϕ_T исчезает.
3. Пропорционален начальной плотности n_0 S-возбуждений при малой интенсивности накачки, а в случае промежуточной интенсивности имеет зависимость от n_0 , схожую с зависимостью от ϕ_T . При высокой интенсивности возбуждения $\eta_{ADF} \sim 1/n_0$.

Наиболее часто приходится иметь дело со случаями, когда $p_S \sim 0.01 \div 0.1$; $\phi_T \sim 0.1 \div 1$. Тогда при $n_0 \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ из (42) можем получить оценочный результат $\eta_{ADF} \sim 10^{-4} \div 10^{-2}$. Установленный диапазон значений η_{ADF} может оказаться еще более широким в зависимости от реализуемого механизма миграции возбуждений в сис-

теме и характера корреляций распределения Т-центров [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(проекты №99-03-32264а и №02-03-96467– р2002 Урал_а), а также Минобразования России (программа «Университеты России. Фундаментальные исследования», проект №992474).

25 марта 2002 г.

Приложение

При возбуждении системы источником, интенсивность которого изменяется со временем по произвольному закону $\tilde{Q}(t)$, а удельная скорость $K_{ss}(t)$ аннигиляции также времязависима, для решения кинетического уравнения (31) можно построить алгоритм пошагового расчета концентрации $n(t)$, разбивая весь рассматриваемый временной интервал на отрезки Δt , в пределах которых функция $n(t)$ изменяется незначительно. Это дает возможность *линеаризации* (31) в пределах Δt , а значит использования формулы (10) для построения решения, справедливого внутри отрезка. Соответствующие выражения для пошагового представления общего решения имеют вид

$$n(t_1) = \int_0^{t_1} Q(t_1 - \tau) G(t_1; t_1 - \tau | n_0) d\tau =$$

$$= \int_0^{t_1} Q(t_1 - \tau) \exp \left[-\frac{\tau}{\tau_s} - n_0 \int_{t_1 - \tau}^{t_1} K(t') dt' \right] d\tau ,$$

$$n(t_2) = \int_{t_1}^{t_2} Q(t_2 - \tau) G(t_2; t_2 - \tau | n(t_1)) d\tau =$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} Q(t_2 - \tau) \exp \left[-\frac{\tau}{\tau_s} - n(t_1) \int_{t_2 - \tau}^{t_2} K(t') dt' \right] d\tau ,$$

. (П1)

$$n(t_j) = \int_{t_{j-1}}^{t_j} Q(t_j - \tau) G(t_j; t_j - \tau | n(t_{j-1})) d\tau =$$

$$= \int_{t_{j-1}}^{t_j} Q(t_j - \tau) \exp \left[-\frac{\tau}{\tau_s} - n(t_{j-1}) \int_{t_j - \tau}^{t_j} K(t') dt' \right] d\tau$$

Такое решение, построенное с наименьшим числом приближений, требует для дальнейшего использования более общего выражения, чем (36). Будем исходить из определения (8), которое в рассматриваемом случае приводит к следующему результату

$$\eta = \frac{\sum_{j=1}^{N \rightarrow \infty} n(t_j | Q)}{\int_0^{N\Delta t} \int_0^t Q(\tau) \exp \left[-\frac{(t-\tau)}{\tau_s} \right] d\tau dt} .$$
 (П2)

Список использованной литературы:

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука. 1977.– 311 с.
2. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978.– 384 с.
3. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах // Успехи физ. наук. 1984. - Т.160. – №4. –С. 553-600.
4. Бурштейн А.И., Докторов А.Б., Киприянов А.А., Морозов В.А., Федоренко С.Г. Разделение кинематических механизмов бимолекулярных процессов // Ж. эксперимент. и теорет. физики. 1985. -Т.88. – №3. –С. 878-888.
5. Киприянов А.А. и др. Препринт №23. Институт физики полупроводников СО АН СССР. 1988. –10 с.
6. Овчинников А.А., Тимаев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия. 1986. – 287 с.
7. Кучеренко М. Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.
8. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: Изд. МГУ. 1989. –272 с.
9. Inokuti M., Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence // J.Chem. Phys. 1965. –V.43. #6. P. 1978-1989.
10. Кучеренко М.Г. Процессы с участием электронно -возбужденных молекул. Оренбург: ОГУ. 2000. – 60 с.