

МЕЖИНСТИТУТСКИЙ СЕМИНАР
«ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ОПТИКИ
И СПЕКТРОСКОПИИ»

УДК 535.372 : 373

А. И. БУРШТЕИН
(Новосибирск)

КВАЗИРЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ
Ч. I. СТАТИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ *

1. **Введение.** Перенос энергии возбуждения от одной частицы к другой — важный этап трансформации и диссипации поглощенной световой энергии. Этот процесс ответствен за тушение люминесценции в растворах, является составной частью большинства фотохимических превращений, используемых в квантовых преобразователях и генераторах излучений. Он наблюдается в неорганических и органических средах, в любых агрегатных состояниях, в упорядоченных и неупорядоченных системах. Вследствие столь широкой распространенности явления случается, что его исследования в разных областях практически не перекрываются, не сопоставляются и находятся на разном уровне: экспериментальном и теоретическом. Отдельными областями являются тушение экситонов в кристаллах и триплет-триплетный перенос в твердых растворах, обмен энергией электронного возбуждения между редкоземельными ионами и рекомбинационное свечение в ионных кристаллах и т. п. Между тем во всех этих явлениях имеется много общего, а различия поучительны. Поэтому обзор теории явления, которому посвящена настоящая работа, не стеснен выбором определенного объекта. Ссылки на экспериментальные работы с кристаллами и стеклами, активированными редкоземельными ионами, преобладают лишь потому, что эти исследования, по мнению автора, продвинулись значительно дальше других в количественном отношении.

Такого рода продвижение стало возможно лишь в последние годы, благодаря внедрению кинетических методов, значительно более информативных, чем традиционные стационарные исследования люминесценции. К сожалению, они все еще не получили достаточно широкого распространения в других областях. Поэтому одна из задач обзора — демонстрация возможностей нестационарных методик, основанных на импульсном возбуждении люминесценции и исследовании кинетики ее затухания.

Наиболее общая — ситуация, когда доноры и акцепторы находятся в растворе в произвольных концентрациях и способны двигаться навстречу друг другу. Однако перенос энергии происходит и в том случае, когда они неподвижны (в кристаллах, стеклах, вязких жидкостях). Если к тому же концентрация доноров достаточно низка, чтобы исключить перенос энергии между ними, выполняющий ту же роль, что и встречная диффузия, то тушение называется статическим: возбуждение гибнет на том же месте, где родилось. В рамках настоящего обзора

* Продолжение см. в следующем номере «Автометрии».

ограничимся описанием только этого явления, надеясь вернуться к миграционно-ускоренному тушению в будущем. Будем также считать для упрощения статистической задачи, что распределение частиц в пространстве хаотично, а концентрация акцепторов намного больше доноров. Предполагается еще, что образец прозрачен, то есть его возбуждение пространственно однородно и осуществляется деполяризованным светом, но эти ограничения не принципиальны.

Ради последовательности изложения оно начинается с простейшей задачи о переносе энергии между двумя изолированными частицами. Анализируются механизмы и кинетика этого процесса, явление насыщения, правомерность вероятностного описания переноса. Затем исследуются коллективные явления при передаче энергии от одного донора многим акцепторам сразу, аддитивность передачи. Только после этого становится возможным рассмотрение кинетики затухания возбуждения в случайном акцепторном окружении, получающейся после усреднения по различным его конфигурациям. Поскольку именно эта кинетика — предмет экспериментального исследования, либо прямого, либо опосредствованного (через выход люминесценции), она рассматривается во всех подробностях с учетом неоднородного уширения и собственного объема частиц, отдельно для мультипольного и обменного механизмов тушения.

Существуют два канала распада возбужденного электронного состояния. Один из них обусловлен спонтанным высвечиванием и внутрицентральной безызлучательной релаксацией. Другой связан с передачей возбуждения на примесные центры — акцепторы энергии, на которых она диссипирует достаточно быстро. Обычно считается, что гибель возбуждения в первом канале происходит экспоненциально во времени и может быть охарактеризована собственным временем жизни донорного состояния τ_D . Кинетика примесного тушения значительно сложнее, и протекает оно тем быстрее, чем выше концентрация акцепторов c . Число уцелевших к моменту t возбуждений N_D может быть определено общей формулой

$$N_D(t) = N_D(0) \exp[-(t/\tau_D) - cf(t)], \quad (1.1)$$

где $f(t)$ — монотонно возрастающая функция времени. Как правило, распад возбужденных состояний вначале протекает быстро, но с замедлением, а в конце — с постоянной скоростью по асимптотическому закону

$$f(t) \sim \Omega + kt \text{ при } t \rightarrow \infty. \quad (1.2)$$

Если экстраполировать этот закон к началу процесса, то последний можно считать состоящим из мгновенного тушения с глубиной превращения $e^{-\Omega c}$ и последующего экспоненциального распада с константой скорости k .

Именно так рассматривалось тушение в классических работах [1, 2], когда еще не существовало приборов, позволяющих определить кинетику или хотя бы длительность начальной, нестационарной стадии процесса. Главной количественной характеристикой явления считался относительный выход люминесценции η , который представляет собой отношение выхода при наличии тушащей примеси к выходу в отсутствие таковой. Последний меньше 1 из-за внутрицентральных безызлучательных потерь. Относительный выход

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} N_D(c, t) dt}{\int_0^{\infty} N_D(0, t) dt} = \frac{1}{\tau_D} \int_0^{\infty} N(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} dt \quad (1.3)$$

выражается через лапласовское преобразование (при $p=1/\tau_D$) функции

$$N(t) = \exp[-cf(t)], \quad (1.4)$$

задающей кинетику чисто примесного тушения. Если бы эта кинетика на всей временной оси определялась формулой (1.2), то концентрационная зависимость выхода описывалась бы довольно простым выражением

$$\eta = \exp(-\Omega c) [1 + kc\tau_D]^{-1}. \quad (1.5)$$

При $k=0$ оно сводится к формуле Перрена, а при $\Omega=0$ — к формуле Штерна — Фольмера [2].

На самом деле ни одна из этих формул, ни их комбинация — (1.5), как правило, не описывают концентрационной зависимости выхода люминесценции в конденсированных средах. Это связано с тем, что функция $cf(t)$, вообще говоря, нелинейная, поэтому падение выхода с ростом концентрации тушителя происходит в действительности гораздо сложнее, чем в выражении (1.5). Только при очень малых концентрациях акцепторов этот закон имеет универсальный (линейный по концентрации) вид:

$$\eta = 1 - Qc, \quad Qc \ll 1. \quad (1.6)$$

Легко измеримый наклон этой прямой определяет «константу тушения»

$$Q = \int_0^{\infty} f(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} \frac{dt}{\tau_D}. \quad (1.7)$$

Последняя задает размер зоны тушения, то есть численно равна объему сферы вокруг акцептора, в которой первоначально находились доноры, потушенные им впоследствии. Зависимость константы тушения Q от параметров взаимодействия донор — акцептор, концентрации доноров, вязкости среды и т. п. способна пролить свет на механизм явления. Как ясно из выражения (1.5), она измерима в условиях, когда тушение настолько слабое, что выход люминесценции близок к 1 (рис. 1, а).

Иначе обстоит дело, когда тушение на примесях доминирует. В этом случае относительный выход люминесценции очень мал, а его концентрационная зависимость не универсальна и трудно интерпретируема. Зато появляется возможность исследовать сложную, многостадийную кинетику примесного тушения на фоне относительно медленного собственного затухания возбужденных состояний (рис. 1, б). Речь идет о самой функции $N(t)$.

Эквивалентную информацию можно было бы получить и из ее лапласовского преобразования $L(p)$, если бы оно было известно при всех p . К сожалению, выход люминесценции дает нам из формулы (1.3) сведения только об одной точке $p=1/\tau_D$. Этого недостаточно, чтобы восстановить общий вид функции (1.4). Ее прямое экспериментальное исследование, ставшее возможным благодаря усовершенствованию экспериментальной техники, значительно информативнее. Люминесценция стекол и кристаллов,

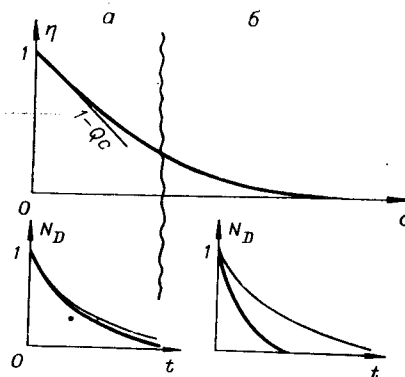


Рис. 1. Зависимость выхода η и кинетики люминесценции при малой (а) и большой (б) концентрации тушителя. (Тонкими линиями показана кинетика беспримесного распада.)

активированных редкими землями, изучается в настоящее время в диапазоне 4—6 порядков по регистрируемому свечению. Это стимулировало прогресс теории, претендующей на описание всех этапов сложной кинетики тушения и ее связи с механизмами передачи энергии, которая проявляется во временной, концентрационной, температурной, вязкостной зависимости скорости процесса.

Таким образом, исследования выхода и кинетики люминесценции взаимно дополняют друг друга. Первое исследование предпочтительно при низких концентрациях тушителя, второе — при высоких. И если кинетические исследования более информативны, то измерения выхода легче осуществимы. Что касается теории явления, то она способна описать как то, так и другое, и мы будем рассматривать в дальнейшем оба аспекта параллельно.

2. Донорно-акцепторная пара. Начать анализ явления уместно с самой простой задачи, когда имеется только один донор и один акцептор энергии, оба неподвижные и находящиеся на расстоянии r друг от друга. Перенос энергии может быть случайным процессом или детерминированным, а его описание как феноменологическим, так и микроскопическим.

Тушение. Если считать, что наличие акцептора A ускоряет распад возбужденного донора D согласно схеме

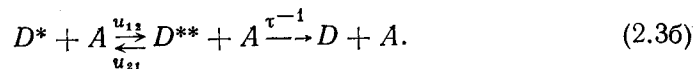
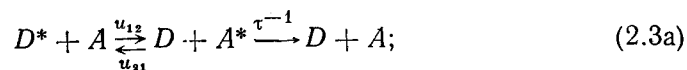


то $\omega(r)$ имеет смысл вероятности дезактивации в единицу времени из-за взаимодействия с акцептором. Когда это понятие имеет право на существование, кинетика тушения описывается простейшим образом:

$$\frac{dn}{dt} = -\omega n, \quad (2.2)$$

где n — доля возбуждений, уцелевших к моменту t . Очевидно, что она экспоненциально уменьшается и ω^{-1} есть период полураспада. Однако механизм процесса остается при таком феноменологическом подходе невыясненным. Необходимо расчленить его на стадии, которые могут быть описаны микроскопически.

Перенос энергии. Существует, по крайней мере, два механизма осуществления реакции тушения:



Первый из них отвечает дистанционному переносу возбуждения от донора к акцептору, где оно быстро разменивается в тепло (за время τ). Во втором случае акцептор катализирует процесс, ускоряя переход возбуждения в доноре на метастабильный терм, распадающийся со временем τ (рис. 2, а, б). Первый процесс осуществляется благодаря мультипольному или обменному взаимодействию между атомами, а второй — посредством снятия интеркомбинационных запретов при нарушении симметрии окружения донора. В обоих случаях считается, что вероятность переноса энергии от начального состояния 1 к метастабильному уровню 2 описывается вероятностью u_{12} , а в обратном направлении — u_{21} . В тепловом равновесии

$$u_{21}/u_{12} = \exp [-(E_1 - E_2)/kT], \quad (2.4)$$

где $E_1 - E_2$ — дефицит энергии при переносе.

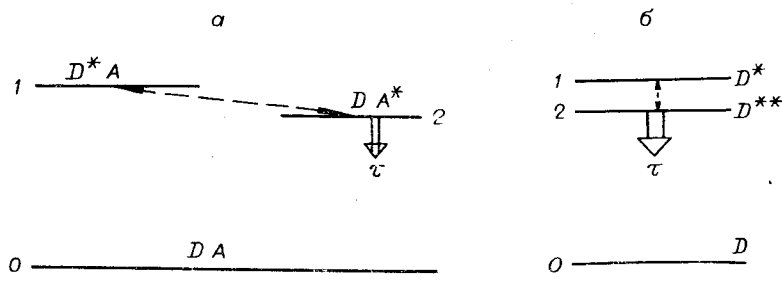


Рис. 2. Тушение посредством межмолекулярного (а) и внутримолекулярного (б) переноса энергии на метастабильный уровень 2.

Простые соображения баланса частиц позволяют сразу же написать кинетические уравнения, описывающие тушение в процессе переноса энергии [3]:

$$\dot{n} = -u_{12}n + u_{21}m; \quad (2.5a)$$

$$\dot{m} = u_{12}n - u_{21}m - m/\tau, \quad (2.5б)$$

где n — населенность донорного состояния, а m — метастабильного акцепторного. Их решение показывает, что кинетика тушения, вообще говоря, не описывается простым экспоненциальным законом, вытекающим из выражения (2.2). Задача сводится к предыдущей лишь в том случае, если метастабильный уровень опустошается настолько быстро, что его населенность можно считать квазистационарно заданной: $\dot{m} = 0$. Это становится возможным, когда

$$\max(u_{12}; u_{21}) \ll 1/\tau. \quad (2.6)$$

В этом случае система (2.5) редуцирует к уравнению (2.2) с вероятностью тушения $w = u_{12}$. Согласно (2.6) эта вероятность мала по сравнению со скоростью дезактивации акцептора $1/\tau$, то есть экспоненциально протекающее тушение заведомо слабо.

Возможно, однако, что неравенство (2.6) обращает знак, то есть перенос энергии опережает дезактивацию. В таком случае процесс тушения носит двухстадийный характер. Посредством переноса в прямом и обратном направлении возбуждение сначала размещивается между донорным и метастабильным уровнем, так что их населенности принимают квазиравновесные значения n_0 и m_0 ($n_0/m_0 = u_{21}/u_{12}$, $n_0 + m_0 = 1$). После этого гибель происходит пропорционально населенности акцепторного уровня со скоростью m_0/τ . Тушение в этом случае является сильным, скорость его достигает своего верхнего предела, сравниваясь со скоростью дезактивации. Говорят, что в этой ситуации насыщается сток энергии, поскольку лимитирующей стадией процесса становится распад возбуждения на акцепторе. На рис. 3 различия в кинетике слабого и сильного тушения показаны на примере квазирезонансного переноса, когда различием между u_{12} и u_{21} можно пренебречь. Сток энергии может насыщаться только в донорах, расположенных наиболее близко к акцепторам, поскольку при удалении частиц друг от друга перенос энергии замедляется и тушение становится слабым.

Вероятность квазирезонансного переноса может быть рассчитана по формуле теории возмущений [4]

$$u_{12} = u_{21} = u = 2\pi \int b^2 \Phi_A(E - E_2) \Phi_D(E - E_1) dE. \quad (2.7)$$

Произведенное здесь интегрирование по плотности акцепторных состояний Φ_A и усреднение по распределению донорных уровней Φ_D приводит к тому, что вероятность передачи пропорциональна интегралу перекрытия этих функций. Последние обычно определяются по спектрам

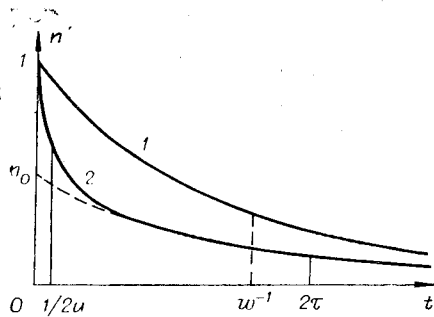


Рис. 3. Кинетика слабого 1 и сильного 2 тушения.

дов в доноре и акцепторе энергии. Степень мультипольности определяет зависимость b от расстояния между частицами

$$b = b_0 r^{-k} \quad (k=3, 4, 5 \dots) \quad (2.8)$$

Если же взаимодействие «обменное» [5], то степенная зависимость уступает место экспоненциальной:

$$b = b_0 \exp(-r/L), \quad (2.9)$$

в которой L характеризует пространственный масштаб перекрытия волновых функций донора и акцептора.

Мультипольный, особенно диполь-дипольный перенос энергии, часто называют дистанционным, подчеркивая его относительное дальнее действие. Напротив, обменное тушение, быстро выключающееся при разведении частиц, считается хорошим объектом для контактных моделей процесса, предполагающих, что реакция осуществляется только при соприкосновении частиц [6—8]. Однако принципиальных различий между мультипольным и обменным тушением не существует, а при высокой мультипольности они сравнимы и по дальнему действию. Современная теория рассматривает эти взаимодействия совершенно единообразно, несмотря на различный характер убывания вероятности тушения с расстоянием.

Чтобы сравнить дистанционное и контактное тушение, полезно рассмотреть задачу в стационарной постановке, то есть в присутствии постоянно действующего источника возбуждений. Введя в правую часть (2.2) вероятность возбуждения под действием световой накачки q и затухание с собственным временем жизни τ_D , получаем

$$\dot{n} = q - wn - n/\tau_D. \quad (2.10)$$

Когда возбуждение и тушение сбалансировано ($\dot{n}=0$), этим уравнением определяется стационарная концентрация возбужденных доноров и относительный выход люминесценции:

$$n_s = \frac{q}{w + \tau_D^{-1}}; \quad \eta = \frac{n_s}{q\tau_D} = \frac{1}{1 + w\tau_D}. \quad (2.11)$$

Общий вид этих выражений не изменяется и в том случае, когда сток энергии насыщается и уравнение (2.10) утрачивает силу. В самом деле, введя q и τ_D в выражение (2.5а) и потребовав, чтобы $\dot{n} = \dot{m} = 0$, нетрудно разрешить эту систему относительно n_s и убедиться, что в формулах

(2.11) уточняется только смысл вероятности тушения, которая становится равной

$$\omega = u/(1 + u\tau). \quad (2.12)$$

В нестационарной постановке задачи эта величина может быть определена из равенства

$$\frac{1}{1 + \omega\tau_D} = \frac{1}{\tau_D} \int_0^{\infty} N(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} dt, \quad (2.13)$$

которым устанавливается тождество определений выхода, данных в выражениях (1.3) и (2.11). При экспоненциальном распаде оно тривиально удовлетворяется. Если же кинетика примесного тушения — многостадийный процесс, то ω — его интегральная характеристика. В частности, лапласовское преобразование уравнений (2.5) при использовании его в (2.13) позволяет воспроизвести результат (2.12). Однако при насыщении стока ω^{-1} не совпадает ни с одним из характерных времен процесса: $1/2u$ и 2τ (см. рис. 3). По этой причине ω была названа обобщенной или стационарной вероятностью [3, 9]. Этим подчеркивалось, что она дает сведения о стационарных характеристиках процесса (n_s и η), но не о его кинетике. Когда примесное тушение достаточно эффективно ($\omega\tau_D \gg 1$), определение (2.13) упрощается и

$$\omega^{-1} = \int_0^{\infty} N(t) dt \quad (2.14)$$

приобретает смысл обратного времени жизни возбужденного состояния, тушимого акцепторами [3, 10, 11].

Из выражения (2.6) — (2.9) нетрудно установить, что вероятность переноса

$$u = \begin{cases} \frac{u_0}{r^{2k}} & \text{при мультипольном взаимодействии;} \\ u_0 \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) & \text{при обменном взаимодействии} \end{cases} \quad (2.15a)$$

$$(2.15b)$$

монотонно возрастает с сокращением расстояния донор — акцептор. При мультипольном взаимодействии имеется даже не физическая расходимость при $r \rightarrow 0$, свидетельствующая об ограниченной применимости выражения (2.7), как и всякого результата теории возмущений. Что касается вероятности тушения (2.12), то согласно (2.15)

$$\omega = \begin{cases} \frac{1}{\tau} \frac{u_0\tau}{r^{2k} + u_0\tau} & \text{при мультипольном взаимодействии;} \\ \frac{1}{\tau} \frac{u_0\tau}{\exp\frac{2r}{L} + u_0\tau} & \text{при обменном взаимодействии.} \end{cases} \quad (2.16a)$$

$$(2.16b)$$

Как и предполагалось, тождество ω и u имеет место только при значительном расстоянии между донором и акцептором, когда тушение слабое. При его сокращении происходит насыщение стока и ω достигает своего верхнего предела $1/\tau$ (рис. 4, а, б). Переход от слабого тушения к сильному при обменном взаимодействии выражен значительно резче, чем при диполь-дипольном. Функция $\omega(r)$ в выражении (2.16б) имеет

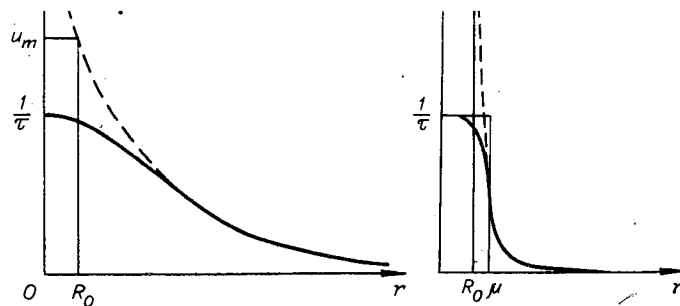


Рис. 4. Зависимость вероятности тушения и вероятности переноса (штрих) от расстояния между донором и акцептором при мультипольном (а) и обменном (б) взаимодействиях.

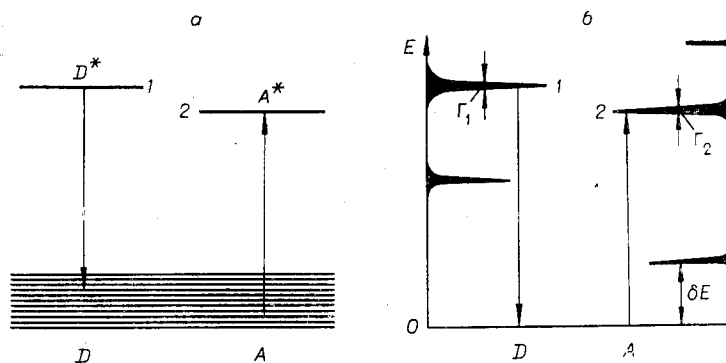


Рис. 5. Перенос энергии при сильном (а) и слабом (б) электрон-фононных взаимодействиях.

вид распределения Ферми: $w = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\exp\left[\frac{2(r-\mu)}{L} + 1\right]}$, которое при $\ln u_0\tau \gg 1$ вырождается в прямоугольное:

$$w = \begin{cases} \frac{1}{\tau} & \text{при } r < \mu; \\ 0 & \text{при } r > \mu; \end{cases} \quad \mu = \frac{L}{2} \ln u_0\tau. \quad (2.17)$$

Им удобно моделировать сильное обменное тушение. Это облегчает решение ряда задач, их сопоставление с теорией контактного тушения [12]. Установлено, в частности, что контактная модель правомерна, если радиус предельного сближения частиц R_0 немногим меньше μ , то есть тушащий слой тонок: $\mu - R_0 \ll R_0$. Существуют и другие ограничения применимости, к которым мы вернемся позже.

Динамика переноса. Передача энергии от донора к акцептору происходит не без участия окружающей среды, которое может быть разным [13]. Если электрон-фононное взаимодействие сильное, то как потеря, так и приобретение электронного возбуждения может сопровождаться излучением или поглощением фона или даже нескольких фононов. В таком случае спектры поглощения и люминесценции атомов (Φ_A и Φ_D) весьма размыты (рис. 5, а) и формула (2.7), отвечающая переходам в непрерывный спектр, верна в весьма широких пределах.

Однако для редкоземельных ионов характерно рекордно слабое электрон-фононное взаимодействие. Их спектры состоят из узких бесфононных линий. Взаимодействие со средой (кристаллическим полем) приводит лишь к штарковскому расщеплению уровней энергии и их уширению (рис. 5, б), причем ширины штарковских компонент Γ_i , как правило, меньше их расщепления: $\Gamma_i + \Gamma_k < E_i - E_k$ [14—16]. Происхождение ширин может быть разное. Оно может быть связано с адиабатической модуляцией энергии уровня при тепловом движении решетки или с неадиабатическими переходами между близкими штарковскими компонентами, сопровождающимися испусканием или поглощением фононов.

При неадиабатическом распаде терма его ширина однозначно связана с временем полураспада соотношением $\Gamma_i = 1/2\tau_i$, тогда как адиабатическое уширение только увеличивает Γ_i , не влияя на τ_i [9, 11]. Ввиду того что энергетический спектр хорошо разрешен, условие резонансной передачи $E_1 - E_2 \simeq \Gamma_1 + \Gamma_2$ может выполняться только для определенных штарковских компонент. Поэтому чаще всего в процесс вовлекаются только два коллективных терма. Если таковыми являются D^*A и DA^* , то их ширины заданы шириной уровней возбужденных частиц, а нормированный к 1 контур имеет в определенных пределах лоренцевскую форму:

$$\Phi_D = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_1}{(E - E_1)^2 + \Gamma_1^2}; \quad \Phi_A = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_2}{(E - E_2)^2 + \Gamma_2^2}. \quad (2.18)$$

Используя выражения (2.18) в (2.7), находим

$$u = 2b^2\Gamma / (\varepsilon^2 + \Gamma^2), \quad (2.19)$$

где $\varepsilon = E_1 - E_2$ — дефицит энергии при передаче возбуждения, а $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ — ширина перехода 1—2, по которому она идет. Если в этом переходе участвует не основная, а возбужденная на δE штарковская компонента акцептора, то Φ_D и u_{12} надо домножить на ее равновесную населенность $\exp(-\delta E/kT)$. Передача энергии по такому каналу будет выключаться при понижении температуры.

Как всякий результат теории возмущений формула (2.19) справедлива до тех пор, пока u не слишком велика. Это ограничение сверху значительно жестче при переносе в дискретном спектре с узкими линиями, чем при переходах в непрерывный спектр. Чтобы усмотреть его, необходимо переформулировать задачу: обратиться к изучению матрицы плотности, описывающей двухуровневую систему, в которой происходит перенос. Ее временная эволюция подчиняется кинетическому уравнению [9, 17]:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= ib(\sigma - \sigma^*); \\ \dot{m} &= -ib(\sigma - \sigma^*) - m/\tau; \\ \dot{\sigma} &= ib(n - m) - (\Gamma + i\varepsilon)\sigma; \\ \dot{\sigma}^* &= -ib(n - m) - (\Gamma - i\varepsilon)\sigma^*. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Здесь $n = \rho_{11}$ и $m = \rho_{22}$ имеют прежний смысл, а $\sigma = \rho_{12}$ и $\sigma^* = \rho_{21}$ — недиагональные элементы матрицы плотности, являющиеся мерой фазовой корреляции состояний, вовлеченных в процесс.

Если перенос энергии настолько слабый, что

$$u \ll \Gamma, \quad (2.21)$$

можно считать $\dot{\sigma} = \dot{\sigma}^* = 0$ при всех $t > \Gamma^{-1}$, ε^{-1} . Этого достаточно, чтобы система (2.20) редуцировалась к системе балансных уравнений (2.5),

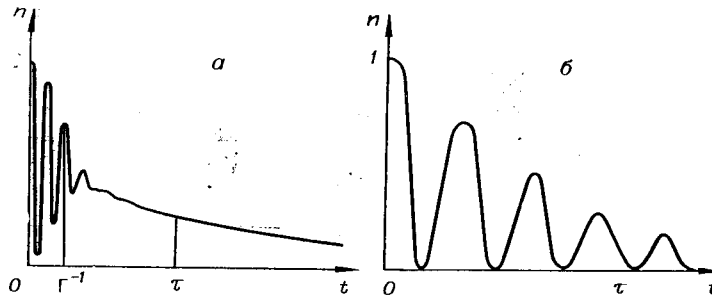


Рис. 6. Кинетика резонансного переноса энергии при $\Gamma\tau \gg 1$ (а) и $\Gamma \sim 1/\tau$ (б).

управляющих стохастическим изменением населенностей в процессе переноса. При этом вероятность переноса $u_{12}=u_{21}=u$ оказывается именно такой, как в выражении (2.19). Таким образом, условия справедливости балансной схемы переходов являются одновременно критерием слабого переноса, когда теория возмущений применима к оценке его скорости.

Если этот критерий нарушен, то размешивание возбуждения между донором и акцептором в интервале $0 < t < \epsilon^{-1}$, Γ^{-1} носит не вероятностный, а динамический характер, то есть представляет собой квазипериодический процесс, частота которого равна $(\epsilon^2 + 4b^2)^{-1/2}$ (рис. 6, а). Когда $\Gamma \sim 1/\tau$, эти колебания распространяются на всю временную ось и прекращаются только вместе с гибелью возбуждения (рис. 6, б). Кинетика этого процесса (сильного переноса), впервые рассмотренного в работе [3], много раз становилась объектом пристального внимания, которого едва ли заслуживает. Суть всех работ, посвященных этому вопросу [17—20], сводится к тому, что возбуждение, возникшее на доноре, осциллирует в процессе распада между ним и акцептором, причем в точном резонансе ($\epsilon=0$) оно полностью переходит от одного к другому с частотой, равной $2b$. Случается даже, что с этой частотой ассоциируют скорость процесса [13, 17, 19, 22], что совершенно неправомерно [23]. Эта величина характеризует лишь время возврата возбуждения, которое при сильном переносе размешивается за время Γ^{-1} , а гибнет со скоростью $1/\tau$. Что касается стационарной вероятности тушения, то она по-прежнему задается формулой (2.12) с u , определенной в выражении (2.19).

Уже указывалось, что между Γ и τ существует общее соотношение

$$\Gamma \geq 1/2\tau, \quad (2.22)$$

в котором знак равенства отвечает неадиабатическому уширению резонансных уровней. При спонтанном распаде возбуждения тоже имеет место соотношение $\Gamma=1/2\tau$, если другие механизмы уширения уровней отсутствуют. Этот случай единственный, который может быть описан не только в формализме матриц плотности, но и посредством волновых функций, то есть чисто динамически. Это понижает ранг уравнений, упрощая их решение и анализ кинетики тушения [10, 20]. Однако соблазняться этими преимуществами не следует, поскольку во всех реальных случаях осуществляется ситуация $\Gamma \gg 1/2\tau$, то есть прямо противоположная. Качественное различие в процессах переноса при чисто неадиабатическом ($\Gamma=1/2\tau$) и адиабатическом ($\Gamma \gg 1/2\tau$) уширении уровней особенно ярко проявляется в коллективных процессах, которые будут рассмотрены в следующем разделе. Здесь же ограничимся указанием на то, что при обычной иерархии времен ($\Gamma \gg 1/2\tau$) чаще всего приходится иметь дело со слабым тушением ($u < 1/\tau$), иногда с сильным тушением, но слабым переносом ($\Gamma > u > 1/\tau$), но еще ни разу не

встретилась ситуация сильного переноса ($u > \Gamma$). Даже в случае $\Gamma = 1/2\tau$, когда тушение и перенос становятся сильными одновременно и осцилляции энергии ярче всего выражены, их анализ представляет пока чисто академический интерес.

Приготовление систем. Нам надлежит обсудить еще выбор начальных условий $n(0) = 1, m(0) = \sigma(0) = \sigma^*(0) = 0$, благодаря которым во всех рассмотренных случаях возникал нестационарный процесс переноса: осцилляционный или аperiодический. Выбирая их в таком виде, мы неявно предполагали всюду, что вначале возбуждается только донор и лишь затем энергия перераспределяется между ним и акцептором. Проще всего это обосновать, если считать, что донор возбуждается в спектральной области, в которой акцептор не поглощает. Так довольно часто случается, когда действующий свет переводит его в высоко-возбужденное состояние, с которого он излучательно или безызлучательно, но довольно быстро релаксирует в люминесцирующее состояние 1 (рис. 7, а).

Значительно сложнее обстоит дело, если возбуждение осуществляется непосредственно на люминесцирующий донорный терм. Свет этой частоты $\omega \approx E_1 - E_0$ непременно будет поглощать и акцептор, имеющий близкий резонансный терм. Из-за того, что $b \neq 0$, он будет поглощать свет даже в том случае, если в отсутствие донора переход на этот терм в акцепторе запрещен. Строго говоря, свет поглощается парой донор — акцептор, собственные состояния и уровни энергии которой ϵ_i вовсе не те, что у изолированных атомов. Например, при строгом резонансе, когда $E_1 = E_2$ ($\epsilon = 0$), ϵ_1 и ϵ_2 расщеплены на величину $2b$, а соответствующие им волновые функции являются симметричной и антисимметричной комбинацией $|D^*A\rangle$ и $|DA^*\rangle$ (рис. 7, б). При монохроматическом возбуждении этой системы она будет поглощать только в случае, когда ω равна $\epsilon_1 - E_0$ или $\epsilon_2 - E_0$ и энергия с самого начала будет поделена поровну между донором и акцептором. Соответствующие начальные условия в прежних наших обозначениях будут иметь вид $n = m = \sigma = 1/2, \sigma^* = \pm 1/2$, и в процессе гибели возбуждения ни относительная заселенность, ни фазовая корреляция состояний донора и акцептора изменяться не будут. Стационарное состояние такой системы и выход люминесценции по-прежнему могут быть описаны с помощью обобщенной вероятности, но последняя становится функцией частоты действующего света [10].

Возможен, однако, и такой способ возбуждения пары, при котором энергия в начальный момент сосредоточивается на доноре. Для этого необходимо использовать свет широкого спектрального состава, а еще лучше — импульсную накачку с длительностью импульса Δt , отвечающей условию $2b\Delta t \ll 1$. Если переход в акцепторе запрещен, возбуждается только донор, поскольку за это время не успевает совершиться ни одно колебание энергии от донора к акцептору (происходящее с частотой $2b$). И вообще, применение накачки с шириной полосы $1/\Delta t$

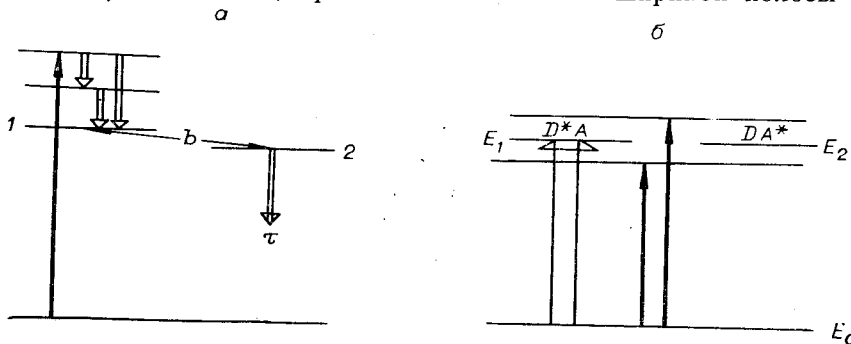


Рис. 7. Нерезонансное (а) и резонансное (б) возбуждения люминесценции.

разрушает фазовую когерентность возбуждаемых состояний донора и акцептора [24, 25]. В результате возникает статистическая смесь состояний ($\sigma(0) = \sigma^*(0) = 0$), в которой m исчезает за время $\tau \ll \tau_D$ после прекращения освещения. Это значит, что, по крайней мере, для слабого тушения (при ненасыщаемом стоке) использованные выше начальные условия вполне пригодны.

3. Коллективное тушение. Примем теперь во внимание, что донор окружен многими акцепторами. Конечно, на ближайший из них передача идет наиболее быстро, но с некоторой скоростью энергия утекает и на все остальные. Случается также, что акцепторы равноудалены, например находятся в первой координационной сфере, так что ни один из них не выделен. Поэтому в общем случае необходимо решать задачу о тушении донора всеми окружающими его акцепторами. Если стоки энергии не насыщаются, то вероятность тушения донора W равна вероятности утечки энергии U , а эта последняя равна сумме вероятностей передачи кванта на все N акцепторов:

$$U = \sum_{i=1}^N u_i. \quad (3.1)$$

Однако квантовый выход люминесценции

$$\eta = \frac{1}{1 + W\tau_D} = \frac{1}{\tau_D} \int_0^{\infty} e^{-Wt - \frac{t}{\tau_D}} dt \quad (3.2)$$

определяется именно через вероятность тушения W , и когда тушение становится сильным, необходимо знать, как W выражается через U или u_i .

Кинетика тушения коллективом акцепторов, в котором часть стоков насыщена, очень сложна. Однако стационарную вероятность удастся вычислить совершенно строго при любом расположении акцепторов вокруг донора [26]. Анализ получающегося выражения показывает, что два обсуждавшихся в литературе способа определения

$$W = \begin{cases} \frac{U}{1 + U\tau} = \frac{\sum u_i}{1 + \tau \sum u_i} & \text{согласно [27, 28];} \\ \sum \omega_i = \sum \frac{u_i}{1 + \tau u_i} & \text{согласно [9]} \end{cases} \quad (3.3)$$

не противоречат друг другу, а получаются как противоположные предельные случаи из общей формулы. Переход между ними легко прослеживается на примере кластера с N равноудаленными акцепторами, когда перенос энергии на любой из них одинаково вероятен: $u_i = u$. Вероятность тушения

$$W = \frac{Nu}{1 + u\tau \left(1 + \frac{N-1}{2\tau\Gamma}\right)} = \begin{cases} N \frac{u}{1 + Nu\tau}; & \Gamma = \frac{1}{2\tau}; \\ N \frac{u}{1 + u\tau}; & \Gamma \gg \frac{N-1}{2\tau}. \end{cases} \quad (3.5)$$

Отсюда видно, что предельные ситуации различаются тем, как уширяется акцепторный уровень энергии, то есть равенством или сильным неравенством является соотношение (2.22). Если ширина этого уровня обусловлена только неадиабатическими переходами с него на другие уровни, возбуждение передается акцепторам когерентно и правильным оказывается рецепт (3.3). Если же из-за адиабатической релаксации ширина оказывается значительно больше вероятности распада, то фа-

зовая корреляция возбужденных состояний акцепторов разрушается, все они взаимодействуют с донором независимым образом и вероятность его тушения становится аддитивной по акцепторам величиной, как в (3.4).

Пока тушение слабое, оба рецепта (3.3) и (3.4) дают одно и то же: $W=U=Nu$. Однако они совершенно по-разному оценивают эффективность сильного тушения. При когерентной передаче возбуждения вероятность тушения не превышает $1/\tau$, тогда как при некогерентном переносе ее предельная эффективность W_m может быть больше этой величины во столько раз, сколько акцепторов находится в зоне сильного тушения. Согласно (3.5), например,

$$W \leq W_m = \frac{2\Gamma N}{2\Gamma\tau + N - 1} = \begin{cases} \frac{1}{\tau}; & \Gamma = \frac{1}{2\tau}; \\ \frac{N}{\tau}; & \Gamma \gg \frac{1}{2\tau}. \end{cases} \quad (3.6)$$

Как видно из рис. 8, иллюстрирующего этот результат, предельная эффективность тушения монотонно возрастает с увеличением разности $\Gamma - 1/2\tau$, которая равна скорости фазовой релаксации, разрушающей когерентность процесса. Разница между однородной шириной линий Γ и вероятностью дезактивации $1/\tau$ часто достигает нескольких порядков, например, в редких землях $\Gamma \sim 10^{11}$ Гц, а $1/\tau \sim 10^5$ Гц. Поэтому аддитивное сложение вероятностей тушения, рекомендуемое в выражении (3.4), является, по-видимому, общим правилом, допускающим лишь редкие исключения.

Различие между когерентной и некогерентной передачей энергии еще контрастнее проявляется в кинетике сильного тушения. Это показано на рис. 9 на примере резонансного процесса в кластере из 6 акцепторов. Некогерентная передача энергии необратима и приводит в итоге к равномерному распределению возбуждения по всем частицам, включая донор. Возникает статистическая смесь состояний, представленная единичной матрицей плотности (все недиагональные элементы обращаются в 0 вследствие быстрой фазовой релаксации, сопровождающей размешивание). Это состояние распадается со скоростью

$$k = N/(N+1)\tau, \quad (3.7)$$

так как утечка энергии с каждого акцепторного терма пропорциональна его заселенности $(1+N)^{-1}$, а со всех вместе — в N раз больше. Что касается размешивания возбуждения, предшествующего этому этапу, то оно тем быстрее и в большей мере опустошает донор, чем больше акцепторов его окружает. Со скоростью (3.7) гибнет лишь оставшаяся после этого $(1+N)^{-1}$ часть первоначальной заселенности донорного терма. Этот двухстадийный процесс изображен на рис. 9 слева. На этом же рисунке справа показан процесс, развивающийся в условиях когерентной передачи энергии. Он носит квазипериодический характер, поскольку возбуждение циркулирует между донором и коллективом акцепторов с частотой, пропорциональной \sqrt{N} . Распад возбужденных состояний акцепторов не препятствует их интерференции, так что коллективное

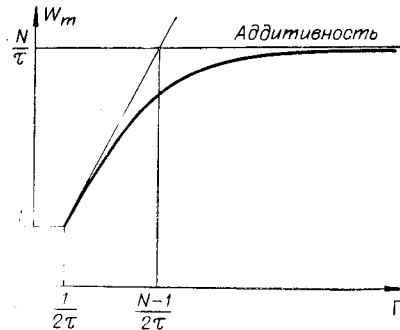


Рис. 8. Зависимость предельной вероятности тушения W_m от скорости релаксации фаз $\Gamma - \frac{1}{2\tau}$ в системе с N стоками, опустошающимися со скоростью $1/\tau$.

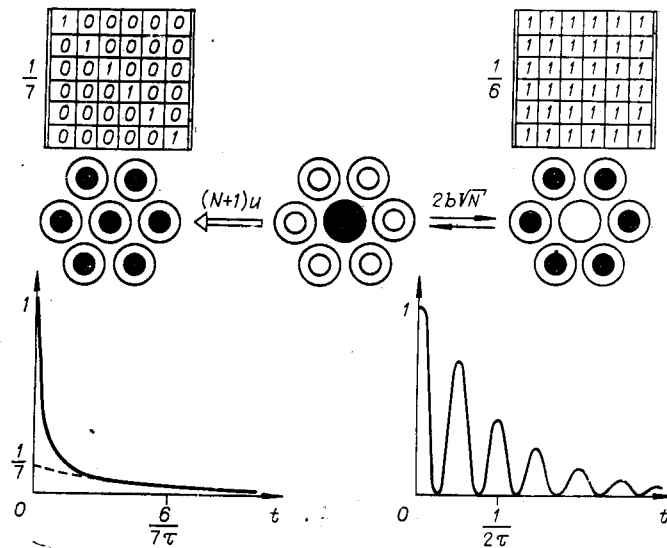


Рис. 9. Кинетика коллективного тушения при некогерентном (слева) и когерентном (справа) переносе энергии от донора к акцепторам.

Матрицы плотности представляют состояние акцепторов в момент их максимального возбуждения (возбужденные зачернены).

состояние системы акцепторов, принимающее энергию от донора, является чистым в квантовомеханическом смысле слова. Матрица плотности, представляющая это состояние в индивидуальном базисе, недиагональна, так как все состояния акцепторов определенным образом сфазированы. В коллективном базисе оно является одним из состояний акцепторной зоны, и притом единственным, связанным с донором взаимодействием. В результате весь коллектив выступает как единый акцептор и даже его время жизни, рассчитанное подобно (3.7), остается прежним: $N/N\tau = 1/\tau$. Кинетика тушения отличается от изображенной на рис. 6, б только более частыми осцилляциями. Что касается декремента их затухания, то он, как и прежде, равен $(2\tau)^{-1}$, поскольку возбуждение проводит в метастабильном состоянии только половину времени.

Формула (3.7) допускает вполне очевидное обобщение на случай, когда в среде имеется N_D доноров и N акцепторов, а возбуждение равномерно размешано между ними. Скорость затухания в этом случае есть

$$k = \frac{N}{N + N_D} \frac{1}{\tau} + \frac{N_D}{N + N_D} \frac{1}{\tau_D}. \quad (3.8)$$

Результат (3.7) воспроизводится при $\tau_D \rightarrow \infty$ ($N_D = 1$). Однако различие времен жизни донора и акцептора не всегда столь значительно, чтобы оправдать такое упрощение. Более того, донор, в сущности, выделен не тем, что его время жизни длиннее, а тем, что именно он поглощает излучение данной частоты. Поэтому возможна иногда ситуация, когда акцепторы живут дольше донора ($\tau > \tau_D$). В этом случае их присутствие не ускоряет распад, а замедляет его, «консервирует» возбуждение. Такой эффект был назван «пленением возбуждения» [29] и экспериментально обнаружен в кристаллах флюорита, активированных Er^{3+} и Yb^{3+} [30]. Времена жизни резонансных состояний этих ионов отличаются почти втрое, но с ростом концентрации они сравниваются,

принимая среднеарифметическое значение (3.8). Дальнейшее пропорциональное увеличение концентрации обоих ионов ничего уже не меняет, что подтверждает факт сильного взаимодействия между ними, насыщающего все стоки энергии. При изменении относительной концентрации ионов время высвечивания меняется от τ до τ_b , причем если возбуждается долгоживущий ион, то имеет место тушение, а если короткоживущий — пленение (консервация) возбуждения. Этот вывод также был подтвержден экспериментально и использован как способ удлинения времени жизни верхнего лазерного уровня ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ в лазере на гранате с эрбием.

4. Статистическая теория. Теперь необходимо учесть, что хаотически распределенные в пространстве доноры и акцепторы находятся на самых разных расстояниях друг от друга. Поэтому если возбуждение доноров осуществлено мгновенно, то вначале гибнут те из них, которые находятся в непосредственной близости от акцепторов, а затем все более и более удаленные. А так как вероятность убывает с расстоянием, этот процесс затормаживается во времени, то есть протекает неэкспоненциально. Причем на ранней стадии можно считать, что возбуждение преимущественно передается на один, наиболее близко расположенный акцептор, тогда как в финале дело доходит до доноров, случайно оказавшихся в изоляции. Они тушатся коллективно, так как ни один акцептор не имеет больше преимуществ перед другими. Поэтому последовательная теория должна учитывать передачу энергии на все акцепторы сразу, принимая во внимание случайный характер их распределения вокруг возбужденного донора. Эта задача решается в общем виде, если вероятности тушения аддитивны.

Процедура усреднения. Согласно (3.2) и (3.4), выход люминесценции есть лапласовское преобразование функции

$$N_0(t) = \langle e^{-wt} \rangle = \left\langle e^{-\sum_i w_i t} \right\rangle. \quad (4.1)$$

При $t \gg \tau$ она дает правильное представление о кинетике статистического тушения (в отсутствие миграции возбуждения), а выход люминесценции определяется через нее без каких-либо ограничений, если вероятности аддитивны. Угловыми скобками обозначено в выражении (4.1) усреднение по различным конфигурациям акцепторов, отличающимся их расположением вокруг возбужденного донора и положением их уровней в энергетической шкале, если имеет место неоднородное уширение (рис. 10). При равномерном распределении частиц в твердом растворе вероятность данной пространственной конфигурации задается произведением вероятностей найти i -й акцептор на расстоянии r_i от донора:

$$dP = \prod_{i=1}^N \frac{4\pi r_i^2 dr_i}{V - v_0}; \quad v_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3, \quad (4.2)$$

где $Vc = N$. Так же определяется и вероятность энергетической конфигурации, если считать, что смещения уровней обусловлены локальными нарушениями структуры и поэтому являются независимыми событиями:

$$d\mathcal{P} = \prod_{i=1}^N \varphi_A(E_i) dE_i \varphi_D(E') dE'. \quad (4.3)$$

Здесь $\varphi_A(E)$ — плотность распределения акцепторных уровней в неоднородно уширенном терме, а $\varphi_D(E')$ — донорных.

Согласно (4.1) — (4.3), имеем

$$N_0(t) = \int_{E'} \left[\frac{1}{V - v_0} \int_{E'}^R \int_{R_0}^R e^{-w(r, E, E')t} 4\pi r^2 dr \varphi_A(E) dE \right]^N \varphi_D(E') dE', \quad (4.4)$$

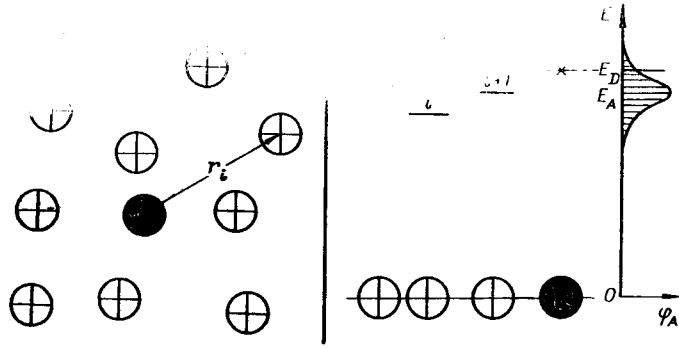


Рис. 10. Схема, поясняющая случайную природу вероятности тушения:
из-за разброса расстояний до акцепторов (а) и их энергий (б).

причем $R = (3V/4\pi)^{1/3}$ следует в конечном счете устремить к ∞ , сохраняя $c = N/V$ постоянным. Посредством такого предельного перехода рассчитываются контуры спектральных линий в газах при низких температурах, когда движение молекул можно не принимать во внимание [31]. Единственное различие состоит в том, что в данном случае показатель экспоненты — действительная величина, а при расчетах формы линий — чисто мнимая. Чтобы подчеркнуть преемственность, мы назвали настоящий раздел так же, как это принято в теории формы линий. Переход к пределу в выражении (4.4) дает

$$N_0(t) = \int \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ 1 - \frac{1}{V - v_0} \int_{R_0}^R \Phi_A(E) dE [1 - e^{-wt}] 4\pi r^2 dr \right\}^{cV} \Phi_D(E') dE' = \int dE' \Phi_D(E') e^{-c f_0(t, E')}, \quad (4.5)$$

где

$$f_0(t, E') = \int_{R_0}^{\infty} dE \Phi_A(E) [1 - e^{-w(r, E, E')t}] 4\pi r^2 dr. \quad (4.6)$$

Помимо аддитивности вероятностей, существенно ограничивает общность этого результата только предположение о независимом распределении акцепторов в пространстве, использованное в формуле (4.2). Даже если исключена агрегация частиц в кластеры различного размера, формула (4.5) справедлива лишь для разбавленных растворов, когда мала величина

$$c_A = cv_0 \ll 1, \quad (4.7)$$

представляющая собой долю занятых акцепторами узлов решетки.

Это ограничение может быть снято, если усреднение по конфигурациям заменить суммированием по всем узлам решетки

$$N_0(t) = \langle e^{-\sum w_i t} \rangle = \sum_{\{\chi_k\}} e^{-\sum_k w_k \chi_k t} P(\chi_k), \quad (4.8)$$

приписывая занятым $\chi = 1$, а незанятым $\chi = 0$ и полагая, что вероятность этих событий

$$P(\chi) = \begin{cases} c_A; & \chi = 1; \\ 1 - c_A; & \chi = 0. \end{cases} \quad (4.9)$$

Суммирование по различным реализациям $\{\chi_k\} = \{\chi_0, \chi_1, \dots, \chi_M\}$, где M — полное число узлов, можно легко выполнить, если считать, что система открыта (число акцепторов не сохраняется). В таком случае

$$N_0(t) = \prod_k \sum_{\chi=0,1} P(\chi) e^{-w_k \chi t} = \prod_k [c_A e^{-w_k t} + 1 - c_A] = e^{\sum_k \ln[1 - c_A + c_A \exp(-w_k t)]} \quad (4.10)$$

Этот результат различными способами был получен в работах [32, 33]. Он верен и в том случае, когда акцепторы являются малой примесью ($c_A \ll 1$) и упакованы в правильную решетку ($c_A = 1$). В самом деле, при выполнении (4.7) можно разложить логарифм (4.10) в ряд по c_A

и заменить суммирование интегрированием по правилу $\sum = \int \frac{4\pi r^2 dr}{v_0}$.

В результате имеем

$$N_0(t) = \exp \left[-c_A \sum_k (1 - e^{-w_k t}) \right] = \exp \left[-c \int (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr \right]. \quad (4.11)$$

Этот результат отличается от (4.6) только отсутствием неоднородного уширения, которым мы пренебрегли в выражении (4.11), положив $w(E, E', r) = w(r)$. Если же $c_A = 1$, получается

$$N_0(t) = \exp \left(- \sum_k w_k t \right) \approx \exp \left(- \int_{R_0}^{\infty} \frac{w(r) 4\pi r^2 dr}{v_0} t \right), \quad (4.12)$$

то есть в отсутствие неоднородного уширения распад становится строго экспоненциальным. Так оно и получается [34], и это естественно: когда возбужденный донор оказывается в однородном акцепторном окружении, а расстояние перестает быть случайным параметром, необходимость в каком-либо усреднении отпадает. При промежуточных значениях c_A упростить формулу (4.11) невозможно и остается лишь численно суммировать ряд в показателе экспоненты.

Общие результаты. Таким образом, если неоднородное уширение отсутствует, а кристалл сплошь состоит из акцепторов, растворенные в нем доноры тушатся экспоненциально и закон Штерна — Фольмера строго выполняется. Если же акцепторы сами являются примесью в кристалле или стекле, то тушение на них неэкспоненциально: функция $f_0(t)$, определенная в (4.6), возрастает со временем монотонно, но нелинейно.

Однако и в этом случае следует выделить самое начало процесса, когда тушение развивается экспоненциально просто потому, что оно нигде еще не успело свершиться полностью:

$$w(r)t \leq w(R_0)t \ll 1. \quad (4.13)$$

На этом этапе мы вправе разложить в ряд экспоненту в (4.6) и ограничиться первым порядком по времени. Это дает

$$f_0(t) = k_0 t, \quad (4.14)$$

где

$$k_0 = \int \Phi_A(E) dE \int_{R_0}^{\infty} w(E, r) 4\pi r^2 dr \quad (4.15)$$

есть верхний предел константы скорости тушения, достижимый лишь

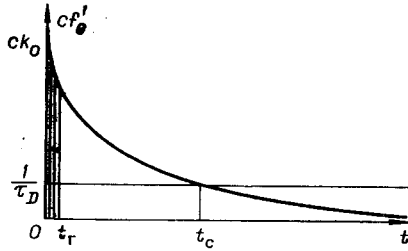


Рис. 11. Падение скорости тушения со временем (начальная экспоненциальная стадия заштрихована).

на кинетической стадии этой реакции, когда быстрое встречное движение доноров к акцепторам позволяет поддерживать ее скорость постоянной от начала и до конца. Что касается статического тушения, то его скорость $cf'_0(t)$ монотонно падает от максимального значения ck_0 до 0 (рис. 11). Время, в течение которого сохраняется максимальное значение скорости, легко оценить из (4.13), используя (2.12). Очевидно, что

$$t \ll t_r = \begin{cases} \tau & \text{при } u_m \tau \gg 1 \text{ (а);} \\ u_m^{-1} & \text{при } u_m \tau \ll 1 \text{ (б);} \end{cases} \quad u_m = u(R_0). \quad (4.16)$$

Следовательно, рассматриваемый начальный этап распада заканчивается, когда погибают возбуждения, находившиеся в области насыщенного стока (случай а), а если таковой не существует, — в непосредственной близости от акцептора (случай б). В обоих случаях $k_0 \sim \omega(R_0)v_0$, так что ввиду (4.7) и (4.13) $cf(t_r) \propto \omega(R_0)t_r cv_0$. Это значит, что глубина превращения на этом этапе незначительна и можно с равным успехом написать

$$N_0 = \exp(-ck_0 t) \simeq 1 - ck_0 t. \quad (4.17)$$

Этот результат соответствует фактической кинетике процесса в случае б и в обоих случаях позволяет рассчитать константу тушения:

$$Q = k_0 \tau_D, \quad \tau_D \ll t_r. \quad (4.18)$$

На временах, больших t_r , когда ближайšie к акцептору возбуждения уже погибли, в процесс тушения последовательно вовлекаются все более и более удаленные. Кинетика его может быть грубо, но очень просто вычислена, если аппроксимировать экспоненту в (4.6) прямоугольной функцией r , равной 0 при $\omega t \gg 1$ и 1 при $\omega t \ll 1$. Тогда

$$f_0(t) = \frac{4\pi}{3} (R^{*3} - R_0^3) = v^* \quad (4.19)$$

приобретает смысл объема сферического слоя с внешним радиусом $R^*(t)$. Последний определяется равенством

$$u(R^*)t = 1.$$

Используя (2.15), нетрудно найти отсюда, что

$$R^* = \begin{cases} (u_0 t)^{1/2k} & \text{при мультипольном взаимодействии;} \quad (4.20a) \\ \frac{L}{2} \ln u_0 t & \text{при обменном взаимодействии,} \quad (4.20б) \end{cases}$$

т. е. монотонно возрастает во времени.

Оценивая $f_0(t)$ так, как это сделано в выражении (4.19), мы считаем тушение полным внутри «черных сфер» радиуса R^* и полностью отсутствующим вне их. В соответствии с этой картиной мы должны ожидать, что к моменту t уцелеют лишь те доноры, рядом с которыми в сфере радиуса R^* не найдется ни одного акцептора. Если в объеме

V имеется N акцепторов, то вероятность такого события при N , $V \rightarrow \infty$ равна

$$N(t) = \lim_{V, N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{v^*}{V}\right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{v^*c}{N}\right)^N = \exp[-cv^*(t)]. \quad (4.21)$$

Именно это и получается из выражений (4.5) и (4.19).

Отметим в заключение, что, помимо расстояний и энергий, случайной может быть и взаимная ориентация частиц, существенная при анизотропном взаимодействии между ними. Вычисления и в этом случае могут быть проведены до конца [35], однако это лишь уточняет численный коэффициент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И. Микроструктура света. Собр. соч., т. I. М., 1974, с. 303.
2. Наберухин Ю. М. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск, изд. НГУ, 1973, с. 248.
3. Бурштейн А. И. Кинетика процессов переноса в системе 3-х уровней.— ТЭХ, 1965, т. 1, с. 563.
4. Foerster Th.— "Ann. Phys.", 1948, vol. 2, p. 55.
5. Dexter D. L.— "J. Chem. Phys.", 1953, vol. 21, p. 836.
6. Свешников Б. Я. Тушение флуоресценции растворов посторонними веществами как метод исследования кинетики бимолекулярных реакций в растворах.— УФН, 1952, т. 46, с. 331.
7. Collins F. G., Kimball G. E. Diffusion-controlled reaction rates.— "J. Colloid. Sci.", 1949, vol. 4, p. 425.
8. Waite T. R. General theory of bimolecular reaction rates in solids and liquids.— "J. Chem. Phys.", 1958, vol. 28, p. 103.
9. Бурштейн А. И. Лекции по курсу «Квантовая кинетика». Новосибирск, изд. НГУ, 1968, гл. III, § 5.
10. Трифонов Е. Д., Шехтман В. Л. К теории безызлучательных переходов.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 2984.
11. Давыдов А. С., Сериков А. А. Теория миграции энергии электронного возбуждения в кристалле.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1973, т. 37, с. 474.
12. Бурштейн А. И., Кофман А. Г. Эффективность обменного тушения люминесценции в растворах.— «Опт. и спектр.», 1976, т. 40, с. 304.
13. Robinson C. W., Frosch R. P. Electronic excitation transfer and relaxation.— "J. Chem. Phys.", 1963, vol. 38, p. 1187.
14. Дианов Е. М., Карасик А. Я., Неуструев В. Б., Прохоров А. М., Шербаков И. А. Прямые измерения квантового выхода люминесценции с метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}Nd^{3+}$ в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$.— ДАН, 1975, т. 224, с. 64.
15. Layne C. B., Lowdermilk W. H., Weber M. J. Nonradiative relaxation of rare-earth ions in silicat laser glass.— "IEEE J. Quant. Electron", 1975, vol. QE-11, p. 798.
16. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., «Наука», 1975.
17. Агабекян А. С., Меликян А. О. О критериях применимости теории резонансной передачи энергии.— «Опт. и спектр.», 1972, т. 32, с. 288.
18. Кустов Е. Ф. Передача возбуждения между электронными уровнями примесных центров в кристаллах.— «Опт. и спектр.», 1972, т. 32, с. 323.
19. Davydov A. S., Serikov A. A. The radiationless transfer of energy of electronic excitation between impurity molecules in crystals.— "Phys. Stat. Sol.", 1968, vol. 30, p. 357.
20. Гамурарь В. Я., Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Безызлучательный перенос энергии в активированных кристаллах.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 1193.
21. Davydov A. S., Serikov A. A. Energy transfer between impurity molecules of a crystal in the presence of relaxation.— "Phys. Stat. Sol.", 1972, vol. 51, p. 57.
22. Stejskal E. O., Gutowsky H. S. Proton magnetic resonance of the CH_3 group. IV. Calculation of the tunneling frequency and of T_1 in solids.— "J. Chem. Phys.", 1958, vol. 28, p. 388.
23. Dexter D. L., Förster Th., Knok R. S. The radiationless transfer of energy of electronic excitation between impurity molecules in crystals.— "Phys. Stat. Sol.", 1969, vol. 34, p. K 159.
24. Nitzan A., Jortner J. Resonance fluorescence from larger molecular.— "J. Chem. Phys.", 1972, vol. 57, p. 2870.
25. Плотников В. Г., Коноплев Г. Г. Зависимость характеристик флуоресценции от спектрального распределения интенсивности возбуждающего электромагнитного поля.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 960.

26. Буштейн А. И., Пусеп А. Ю. Коллективное тушение люминесценции.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 2318.
27. Бодунов Е. Н., Шехман В. Л. К теории передачи энергии в активированных кристаллах.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2809.
28. Зусман Л. Д., Буштейн А. И. Кинетика межмолекулярного переноса энергии в конденсированных средах.— ПС, 1971, т. 15, с. 124.
29. Агабекян А. С. Пленение возбуждения в системах связанных атомов.— «Опт. и спектр.», 1975, т. 38, с. 180.
30. Басиев Т. Т., Воронько Ю. К., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. Экспериментальное наблюдение «пленения возбуждения» в системе сильно взаимодействующих частиц.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1225.
31. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами.— УФН, 1958, т. 66, с. 391.
32. Голубов С. И., Конобеев Ю. В. О процедуре усреднения резонансного переноса электронного возбуждения.— ФТТ, 1971, т. 13, с. 3185.
33. Саун В. П. Кинетика переноса энергии в кристаллах.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2199.
34. Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В., Прохоров А. М., Саун В. П., Щербаков А. И. Исследование природы безызлучательной релаксации энергии возбуждения в конденсированных средах с высоким содержанием активатора.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 478.
35. Галанин М. Д. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов.— ЖЭТФ, 1955, т. 28, с. 485.

Поступила в редакцию 17 мая 1978 г.