

**МЕЖИНСТИТУТСКИЙ СЕМИНАР  
 «ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ОПТИКИ  
 И СПЕКТРОСКОПИИ»**

УДК 535.372 : 373

**А. И. БУРШТЕЙН**  
 (Новосибирск)

**КВАЗИРЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ.  
 Ч. I. СТАТИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ \***

5. Мультипольное тушение. Рассмотрим сначала распад возбуждения в отсутствие неоднородного уширения ( $\varphi_{D,A}(E) = \delta(E - E_{1,2})$ ). Его начальная скорость (4.15) и время ее сохранения (4.16) различны в ситуациях «а» и «б». Последние различаются тем, что больше: радиус области, в которой насыщается сток  $R_m = (u_0\tau)^{1/(2k)}$  (ситуация «а») или расстояние предельного сближения  $R_0$  (ситуация «б»). И та, и другая причина ограничивает сверху максимально возможное значение скорости тушения. Реализуется наименьшее:

$$k_0 = \begin{cases} \int_0^\infty \omega(r) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi^2 (u_0\tau)^{3/(2k)}}{k\tau \sin\left(\frac{3\pi}{2k}\right)} & \text{при } R_0 \ll R_m \text{ (а);} \\ \int_{R_0}^\infty u(r) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi u_0}{(2k-3)R_0^{2k-3}} & \text{при } R_0 \gg R_m \text{ (б).} \end{cases} \quad (5.1)$$

В частности, для диполь-дипольного тушения [3]

$$k_0 = \frac{\pi v_m}{2\tau} \left(1 - \frac{2}{\pi} \arctg \frac{v_0}{v_m}\right) = \begin{cases} \frac{2\pi^2}{3} \sqrt{\frac{u_0}{\tau}}, & (5.2a) \\ \frac{4\pi}{3} \frac{u_0}{R_0^3}, & (5.2б) \end{cases}$$

где  $v_m = \frac{4\pi}{3} R_m^3$ . Интересно, что в ситуации «а», несмотря на насыщение стока в акцепторе, константа тушения зависит не только от  $\tau$ , но и от  $u_0$ . Это объясняется тем, что от  $u_0$  зависит размер области сильного тушения  $R_m$ , объема которой пропорциональна  $k_0 \approx v_m/\tau = 4\pi (u_0\tau)^{3/(2k)}/3\tau$ . Как уже отмечалось, этой величиной характеризуется скорость затухания в среднем, поскольку процесс в области насыщенного стока неэкспоненциален. Это замечание не относится к ситуации «б», когда насыщения стока не происходит и ограничение скорости устанавливается предельным сближением [36, 37]. Однако расчет ее по формуле (5.1,б) небыстречен: значительно лучше было бы заменить интегриро-

\* См. начало в пятом номере журнала.

вание суммированием по правилу

$$k_0 = \int_{R_0}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr \rightarrow v_0 \sum_k u_k. \quad (5.3)$$

В обоих вариантах, конечно, доминирующий вклад в результат дает ближайшее окружение акцептора, однако его роль сильно недооценивается, когда игнорируется дискретная структура решетки (ближний порядок). Равномерное распределение частиц в пространстве эквивалентно перемещению части доноров из первой координационной сферы в межузельное пространство, что занижает скорость тушения, быстро спадающую с расстоянием. Если даже сохранить в сумме (5.3) только вклад ближайших соседей, которых в плотной кубической упаковке 12 (при  $v_0 = \frac{R_0^3}{\sqrt{2}}$ ), а в простой кубической — 6 (при  $v_0 = R_0^3$ ), то для диполь-дипольного тушения получается вместо (5.26)

$$k_0 = \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{u_0}{R_0^3} \text{ для плотной, } k_0 = 6 \frac{u_0}{R_0^3} \text{ для простой упаковки.} \quad (5.4)$$

Учет более удаленных сфер лишь усилит это различие примерно на 10%. В ту же сторону повлияет и повышение мультипольности передачи. Поэтому следует признать целесообразным предложенное в работе [38] выделение первой координационной сферы из всех остальных, для которых непрерывное пространственное описание приемлемо.

В этой же работе экспериментально показано, что можно разделить экспоненциально протекающую гибель ближайших доноров и неэкспоненциально затухающую люминесценцию всех остальных. В разбавленных растворах последние составляют подавляющее большинство. Чтобы рассчитать кинетику их гибели, достаточно положить в выражении (4.6)  $R_0 = \tau = 0$ , после чего получается (в отсутствие неоднородного уширения)

$$f_0(t) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-u(r)t}) 4\pi r^2 dr. \quad (5.5)$$

Беря этот интеграл для случая диполь-дипольного тушения ( $u = u_0/r^6$ ), находим из выражения (4.5) классическую ферстеровскую кинетику распада:

$$N_0(t) = \exp(-\sqrt{qt}); \quad q = 16\pi^3 u_0 c^2 / 9 = (\gamma c)^2, \quad (5.6)$$

впервые рассчитанную в работе [39]. Для тушения произвольной мультипольности (2.15а) аналогичным образом получается [36]

$$N_0(t) = \exp\left[-\frac{4\pi}{3} c \Gamma\left(1 - \frac{3}{2k}\right) (u_0 t)^{3/(2k)}\right] = e^{-\gamma c t^{3/(2k)}}. \quad (5.7)$$

Этот результат отличается от грубой оценки, полученной в формуле (4.22), только численным фактором  $\Gamma(1 - 3/(2k))$ , причем максимальное различие в скоростях процесса ( $\sqrt{V\pi}$ ) имеет место при диполь-дипольном тушении. Фактическая скорость получается больше, так как тушение осуществляется и за пределами  $R^*$ , хотя и слабо. Чем круче спадает взаимодействие с расстоянием, тем меньше вклад внешнесферной области, так что при  $k = \infty$  различие исчезает вовсе.

Насколько существенным оказывается усреднение по случайным конфигурациям акцепторного окружения, показывает сопоставление

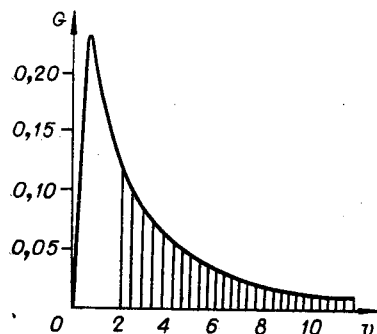


Рис. 12. Распределение вероятностей диполь-дипольного тушения энергии.

(В заштрихованной области тушение индивидуальное, в незаштрихованной — коллективное.)

дующее соображение. В растворе хаотически расположенных акцепторов каждый донор имеет свое собственное специфическое окружение и соответствующую ему индивидуальную вероятность тушения  $U$ . Последняя может быть одинаковой для конфигураций, отличающихся расположением акцепторов вокруг донора. Поэтому вероятность найти донор, который дезактивируется со скоростью  $U$ , производится суммированием (4.3) по всевозможным конфигурациям при условии, что  $\sum_i u_i = U$ :

$$G(U) dU = \int_{r_1} \dots \int_{r_N} dP(r_1, \dots, r_N) F\left(U - \sum_{i=1}^N u_i\right). \quad (5.8)$$

Введение множителя Дирихле  $F(x)$ , равного 1 в интервале  $0 \leq x \leq dU$  и 0 за его пределами, позволяет распространить интегрирование по координатам на все доступное частицам пространство. Использование множителя Дирихле для взятия интегралов типа (5.8) является стандартным приемом метода Маркова, усовершенствованного Чандрасекаром [42] и примененного Маргенау к расчету статистического контура линий [43]. Точно так же рассчитывается и распределение по вероятностям тушения, причем при одинаковой мультипольности (уширения и тушения) одинаков и результат. Когда взаимодействие диполь-дипольное [44],

$$G(U) = (q/4\pi U^3)^{1/2} \exp(-q/4U). \quad (5.9)$$

Располагая этим распределением, нетрудно воспроизвести кинетический закон распада (5.6):

$$N_0(t) = \int e^{-Ut} G(U) dU = e^{-\sqrt{qt}}, \quad (5.10)$$

причем само распределение, в свою очередь, находится из него обратным преобразованием Лапласа. Очевидно, что неэкспоненциальность (5.10) происходит оттого, что сумма экспонент не есть экспонента. Вначале гибнут возбуждения, у которых вероятность распада велика, затем те, у которых она поменьше, и в последнюю очередь такие, которые в силу случайных обстоятельств оказались в относительной изоляции от акцепторного окружения. Когда скорость тушения велика ( $U \gg q/4$ ), вероятность ее реализации имеет совершенно прозрачный смысл:

$$G(U) dU = c4\pi r^2 \left| \frac{dr}{dU} \right| dU = \sqrt{\frac{q}{4\pi U^3}} dU. \quad (5.11)$$

скорости распада (5.6) со скоростью тушения в правильно упорядоченной «эффективной решетке», период которой  $R_{эф} = c^{-1/3}$ . Оцененная таким образом  $q_{эф} = 6u(R_{эф}) = 6u_0 c^2$  оказывается в 9 раз меньше фактической. Но гораздо важнее численного различия то обстоятельство, что кинетика распада в неупорядоченной системе существенно неэкспоненциальна. Сравнивая наблюдаемую кинетику распада с теоретическим прогнозом (5.7), можно (в принципе и на практике) установить порядок мультипольности взаимодействия  $k$ , ответственного за тушение люминесценции [40, 41].

*Распределение вероятностей тушения.* Дополнительный свет на природу неэкспоненциальности распада проливает сле-

Это есть вероятность обнаружения акцептора на расстоянии  $r = (u_0/U)^{1/6}$  от донора. Такая оценка верна, именно когда это расстояние коротко. Вероятность попадания в столь малую область пространства двух или большего числа акцепторов пренебрежимо мала, благодаря чему  $U = u$ , а оценка  $G$ , сделанная в выражении (5.11) в бинарном приближении, правомерна. Напротив, в области малых  $U$ , реализующихся, когда множество акцепторов более или менее одинаково удалено от доноров, все они участвуют в тушении и бинарное приближение неприемлемо. Это проявляется в существенно нелинейной зависимости  $G(c)$  из-за экспоненциального фактора в выражении (5.9).

Общий вид распределения (5.9) показан на рис. 12. Его важной особенностью является экстремум в точке

$$U_0 = q/6 = (2\pi/3)^3 u_0 c^2, \quad (5.12)$$

который разграничивает области индивидуального ( $U \gg U_0$ ) и коллективного ( $U \ll U_0$ ) тушения. Величина  $U_0$  может рассматриваться и как эффективная скорость тушения коллектива доноров, поскольку среднее значение этой скорости по распределению (5.9) расходится:

$\bar{U} = \int_0^{\infty} U G(U) dU = \infty$ . \* В справедливости этого утверждения легко убедиться, вычислив среднее время жизни донора в возбужденном состоянии с помощью (5.6):

$$\bar{t} = - \int_0^{\infty} t \frac{dN_0}{dt} dt = \int_0^{\infty} N_0(t) dt = \frac{2}{q}. \quad (5.13)$$

Оно примерно равно обратной величине  $U_0$ .

*Измеримые средние.* На опыте, однако, тушение никогда не наблюдается в чистом виде, оно всегда сопровождается естественной гибелью возбуждений, поэтому вероятность того, что оно уцелеет к моменту  $t$ , есть

$$\mathcal{P}(t) = N_0(t) \exp(-t/\tau_D),$$

а его среднее время жизни

$$\bar{t}_D = - \int_0^{\infty} t \frac{d\mathcal{P}}{dt} dt = \int_0^{\infty} N_0(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} dt. \quad (5.14)$$

Именно через это среднее, как видно из (1.3), и выражается относительный выход люминесценции:

$$\eta = \int_0^{\infty} N_0(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} \frac{dt}{\tau_D} = \frac{\bar{t}_D}{\tau_D}. \quad (5.15)$$

Помимо квантового выхода, в практике люминесцентных исследований принято еще изучать введенную М. Д. Галининым [35] «среднюю длительность люминесценции»:

$$\tau_D^* = \frac{\int_0^{\infty} N_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) t dt}{\int_0^{\infty} N_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) dt} = \frac{\bar{t}_D^2}{2\bar{t}_D}. \quad (5.16)$$

\* Этот интеграл сходится, если ограничить интегрирование сверху величиной  $k_0/v_0$ . Однако и после этого  $\bar{U} \propto k_0/v_0$  характеризует скорее максимально возможную чем характерную вероятность тушения.

которая выражается через среднеквадратичное время жизни возбуждения:  $\overline{t_D^2} = - \int_0^\infty t^2 \frac{dP}{dt} dt$ . В отсутствие тушения  $\tau_D^* = \tau_D$ . Поэтому относительная длительность флуоресценции

$$\xi = \frac{\tau_D^*}{\tau_D} = \int_0^\infty N(t) e^{-\frac{t}{\tau_D}} \frac{tdt}{\eta \tau_D^2} \leq 1 \quad (5.17)$$

тоже является определенной мерой эффективности тушения. Для диполь-дипольного тушения, согласно (5.6) и (5.15),

$$\eta = 1 - \sqrt{\pi} x \exp x^2 [1 - \operatorname{erf}(x)] = \begin{cases} 1 - \sqrt{\pi} x, & x \ll 1; \\ \frac{1}{2x^2}, & x \gg 1, \end{cases} \quad (5.18)$$

где

$$x = \sqrt{q\tau_D}/2 = (2\pi/3) c \sqrt{\pi u_0 \tau_D} \quad (5.19)$$

— параметр, универсально характеризующий ситуацию: при  $x \ll 1$  тушение незначительно, а при  $x \gg 1$  практически полное. В первом случае скорость статического тушения  $q$  мала в сравнении с вероятностью естественного затухания  $1/\tau_D$ , а во втором — наоборот. Физическая причина разделения этих ситуаций ясна из рис. 11. До временной границы  $t_0$  скорость примесного тушения  $cf'$  больше  $1/\tau_D$ , а за ней она пренебрежимо мала. Из равенства  $cf'(t_0) = 1/\tau_D$  немедленно находим для диполь-дипольного тушения

$$t_0/\tau_D = q\tau_D/4 = x^2. \quad (5.20)$$

При  $x \ll 1$  тушение слишком непродолжительно в масштабе среднего времени жизни, чтобы быть значительным, а в обратной ситуации естественным образом гибнут лишь немногие «долгожители», все прочие передают энергию на акцепторы.

Если ввести ферстеровский радиус  $R_\Phi$ , определив его как расстояние, на котором вероятность тушения одним акцептором сравнивается с  $1/\tau_D$ :

$$u(R_\Phi) = 1/\tau_D, \quad (5.21)$$

то оказывается, что  $x$  по порядку величины равняется числу акцепторов, оказавшихся в зоне радиуса  $R_\Phi$  вокруг возбужденного донора:

$$x \propto \frac{4\pi}{3} R_\Phi^3 c. \quad (5.22)$$

Действительно, для диполь-дипольного тушения, согласно (5.21),  $R_\Phi^3 = \sqrt{u_0 \tau_D}$ , так что (5.22) совпадает с точностью до числа с (5.19). Конечно, это всего лишь оценка, в которой не учитывается, что тушение многими акцепторами, расположенными вне ферстеровской зоны, может оказаться не менее эффективным, чем одним внутри нее. Тем не менее величине  $R_\Phi$  по давней традиции придается столь большое значение как мере тушения, что обычно она вводится в самое определение парной вероятности (2.15a), согласно (5.21):

$$u = 1/\tau_D (R_\Phi/r)^{2\lambda}. \quad (5.23)$$

Формально такое переопределение означает лишь смену лексики и обозначений:  $R_{\Phi}^{2k} = u_0 \tau_D$ . Однако с физической точки зрения оно едва ли уместно. Вероятность переноса, вообще говоря, не связана с  $\tau_D$ , а  $R_{\Phi}$ , как и  $x$ , является мерой конкурентоспособности двух параллельно протекающих независимых процессов: тушения и распада. При изучении выхода они неразделимы, но, когда тушение преобладает и исследуется его кинетика  $N_{\sigma}(t)$ , ее вид и скорость неизменны при любом  $\tau_D$ , даже если  $\tau_D = \infty$ . Лишь отдавая дань традиции, будем далее выражать некоторые результаты через  $R_{\Phi}$  и  $\tau_D$  вместо  $u_0$ .

Как видно из (5.18), функциональная зависимость  $\eta(c)$  значительно сложнее, чем (1.5), что затрудняет сопоставление теории с экспериментом. Как правило, ограничиваются диапазоном малых концентраций акцепторов, где тушение слабое. Когда выход люминесценции велик, ее проще регистрировать, а интерпретировать приходится линейные зависимости:

$$\eta = 1 - Qc \text{ и } \xi = 1 - \frac{3Q}{2k} c, \quad Qc \ll 1, \quad (5.24)$$

где

$$Q = (4\pi/3) \Gamma(1 - 3/2k) \Gamma(1 + 3/2k) (u_0 \tau_D)^{3/2k} \quad (5.25)$$

— константа тушения произвольной мультипольности [36]. Напротив, при сильном тушении, когда  $Qc \gg 1$  ( $cR_{\Phi}^3 \gg 1$ ),

$$\eta = \frac{\Gamma\left(1 + \frac{2k}{3}\right)}{\left[\frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{2k}\right) c\right]^{\frac{2k}{3}} u_0 \tau_D} \ll 1, \quad \text{а} \quad \xi = \eta \frac{\Gamma\left(\frac{4k}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{2k}{3}\right) \Gamma\left(1 + \frac{2k}{3}\right)}. \quad (5.26)$$

Видно, что выход тем быстрее падает с ростом концентрации акцепторов, чем выше мультипольность передачи энергии.

В принципе сопоставление концентрационных зависимостей выхода и относительной длительности люминесценции позволяет в обеих ситуациях решить вопрос о том, какова мультипольность взаимодействия, ответственного за перенос энергии. При слабом тушении, когда обе величины изменяются линейно с концентрацией, информацию об этом дает отношение тангенсов наклона, равное  $2k/3$ . Как правило, именно это и проверяется. Однако при достаточной чувствительности, вполне возможно получить эти сведения и из отношения  $\xi/\eta$ , определенного в выражении (5.26), которое было табулировано в работе [36]:

Но, конечно, гораздо информативнее в случае сильного тушения изучать саму кинетику статического тушения, ибо надежность дискриминации различных механизмов в кинетических исследованиях значительно выше [41].

$k$	3	4	5	6
$\xi/\eta$	3	6,56	15,4	35,0

*Неоднородное уширение.* Обратимся теперь к вопросу о неоднородном уширении акцепторного терма. Согласно (4.6), учет его сводится к усреднению  $f_0(t, E, E')$  по распределению  $\varphi_A(E)$  (но отнюдь не  $\omega(r, E, E')$ , как в [18]). В частности, если имеет место насыщение стока, то  $u_0^{3/(2k)}$  в (5.1а) следует заменить его средним

$$\langle u_0^{3/(2k)} \rangle = \int \left[ \frac{2b_0^2 \Gamma}{(E - E')^2 + \Gamma^2} \right]^{3/(2k)} \varphi_A(E) dE. \quad (5.27)$$

Такую же замену необходимо осуществить и в формуле (5.7), чтобы получить правильное представление о скорости процесса. И только в (5.16) усреднять следует

$$\langle u_0 \rangle = \int \frac{2b_0^2 \Gamma}{(E - E')^2 + \Gamma^2} \varphi_A(E) dE, \quad (5.28)$$

как это делалось в выражении (2.7).

В этом различии обнаруживается разница между хаотическим и регулярным расположением акцепторов, когда их спектр неоднородно уширен. Как уже отмечалось, основной вклад в интеграл (5.1, б) дают ближайшие соседи донора, упаковка которых регулярна. Еще в большей мере это относится к уточненной формуле (5.3), непосредственно следующей из (4.11), в которой вполне можно ограничиться учетом лишь равноудаленных акцепторов первой координационной сферы. Если их энергии не одинаковы, то в (5.4) следует использовать

$$\langle u_0 \rangle = \frac{1}{l} \sum_{k=1}^l \frac{2b_0^2 \Gamma}{(E_k - E')^2 + \Gamma^2}, \quad (5.29)$$

где  $l$  — число узлов в первой координационной сфере (равное 12 для плотной и 6 для простой кубической решетки). Если  $l > \Delta_A/\Gamma$ , сумму можно приблизительно заменить на интеграл (5.28) (ширина неоднородного контура, обозначенная  $\Delta_A$ , считается здесь больше однородной  $\Gamma$ ). Но даже если этого не делать, рецепт усреднения в (5.29) остается в принципе таким же, как и в (5.28).

Максимальная константа скорости  $k_0$ , выражающаяся через  $\langle u_0 \rangle$ , при низкой концентрации акцепторов определяет течение процесса лишь в начальной его стадии и при условии, что стоки энергии не насыщаются. Основная масса доноров (а при насыщении все) гибнет со скоростью, которая выражается через совсем иное среднее  $\langle u_0^{3/(2k)} \rangle$ , определенное в (5.27). Эта скорость примерно соответствует вероятности тушения частиц, находящихся на среднем удалении от донора. Их распределение заведомо хаотично, и именно поэтому рецепт усреднения (5.27) существенно отличается от (2.7) и (5.28). С другой стороны, число узлов в координационных сферах такого большого радиуса значительно превышает  $\Delta_A/\Gamma$ , оправдывая замену суммирования интегрированием.

Однако следует помнить, что лоренцовская зависимость вероятности (2.19) от расстройки резонанса верна лишь при небольшом дефиците энергии. Фазовая релаксация протекает экспоненциально в соответствии с уравнениями (2.20) лишь на больших временах  $t > \tau_c$ , где  $\tau_c$  — время корреляции процесса, вызвавшего релаксацию. При  $t \ll \tau_c$  она развивается медленнее, например, как  $\exp(-t^2/\tau_c^2)$ , и поэтому форма линий отличается от (2.18) резким обрезанием спектра при  $|E - E'| \infty \approx 1/\tau_c \gg \Gamma$ . От отношения  $\Delta_A \tau_c \geq 1$  зависит, что является причиной сходимости интеграла (5.27): упомянутое обрезание лоренцовского спектра или конечная ширина неоднородного контура.

В случае  $\Delta_A \tau_c \ll 1$  можно получить для диполь-дипольного тушения [28]

$$\gamma = \frac{4\pi \sqrt{\pi}}{3} \langle u_0^{1/2} \rangle = \begin{cases} \frac{4\pi}{3} b_0 \sqrt{\frac{2\pi\Gamma}{\omega_0^2 + \Gamma^2}}; & \Delta_A \ll \Gamma; \omega_0 \ll \frac{1}{\tau_c}; \end{cases} \quad (5.30a)$$

$$\begin{cases} \frac{8\pi}{3} \sqrt{2\pi b_0^2 \Gamma} \varphi_A(0) \ln \frac{2\Delta_A}{\Gamma}; & \Gamma, \omega_0 \ll \Delta_A \ll \frac{1}{\tau_c} \end{cases} \quad (5.30б)$$

безотносительно к форме  $\varphi_A(E)$ ; ( $\omega_0 = |E' - E_A|$ ). Как и следовало ожидать, неоднородное уширение сглаживает остроту резонанса при

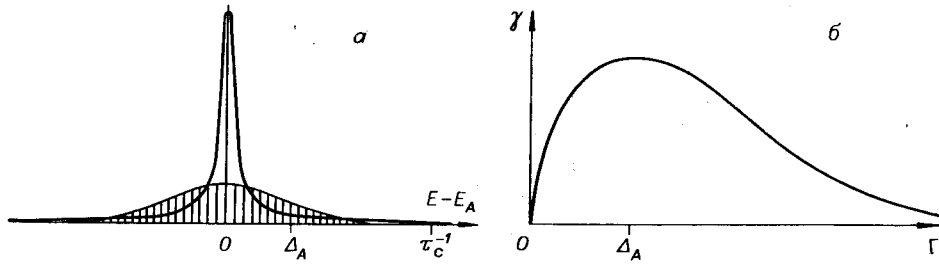


Рис. 13. Зависимость «константы тушения»  $\gamma$  от ширины резонанса  $\Gamma$  при  $\omega_0=0$  (б) в условиях неоднородного уширения (а). Неоднородный контур заштрихован.

$\Gamma \ll \Delta_A$  (рис. 13, а). Скорость переноса энергии в центр неоднородного спектра уменьшается вследствие этого в отношении  $\Gamma/\Delta_A$ , оставаясь прежней за его пределами (при  $\omega_0 \gg \Delta_A$ ). При  $\omega_0=0$  для неоднородно-уширенной линии гауссовской формы

$$\varphi_A(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_A} \exp\left[-\frac{(E-E_A)^2}{2\Delta_A^2}\right] \quad (5.31)$$

можно вычислить  $\gamma$  при любом  $\Gamma/\Delta_A$  [45]:

$$\gamma = \frac{4\pi b_0 \sqrt{\Gamma}}{3\Delta_A} e^{\frac{\Gamma^2}{4\Delta_A^2}} k_0\left(\frac{\Gamma^2}{4\Delta_A^2}\right) \simeq \begin{cases} \frac{4\pi \sqrt{\pi} b_0}{3} \sqrt{\frac{2}{\Gamma}}, & \Gamma \gg 2\Delta_A; \\ \frac{8\pi b_0 \sqrt{\Gamma}}{3\Delta_A} \ln \frac{2\Delta_A}{\Gamma}, & \Gamma \ll 2\Delta_A. \end{cases} \quad (5.32)$$

Здесь  $k_0(z)$  — цилиндрическая функция мнимого аргумента. Видно, что пока спектр остается неоднородным, тушение ускоряется с увеличением  $\Gamma$ , так как уширение резонанса вовлекает в перенос энергии все более удаленные компоненты спектра. Лишь после того, как его структура замазывается ( $\Gamma \gg \Delta_A$ ), скорость тушения начинает падать  $\propto 1/\sqrt{\Gamma}$ , как при однородном уширении (рис. 13, б). Гомогенизации спектра может также способствовать взаимодействие между акцепторами, которое мы здесь игнорировали.

Полезно обратить внимание на то, насколько различным является учет реальной структуры спектра акцепторов  $\Phi_A(E)$  и ее неоднородного уширения  $\varphi_A(E)$ . Первая определяет посредством (2.7) вид зависимости  $u(E, E')$ , и если в акцепторе имеется несколько близких к резонансу штарковских или колебательных компонент электронного терма  $E_i$ , то (2.19), естественно, обобщается:

$$u = 2\pi b_2 \Phi_A(E') = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m \frac{b_i^2 \Gamma}{(E' - E_i)^2 + \Gamma^2}. \quad (5.33)$$

Подобие (5.33) и (5.29) показывает, что неоднородное уширение и структура терма проявляют себя в тушении качественно одинаково лишь при упорядоченном расположении акцепторов вокруг донора. В разбавленном растворе они играют существенно разную роль, хотя спектрально часто неотличимы. Структуру терма всегда необходимо учитывать, как в (5.33) или подобно (5.28), если она неразрешенная, но рассчитанную таким образом вероятность следует усреднять по



неоднородному контуру, как в (5.27). Усреднение, однако, существенно лишь в том случае, если структура разрешается и неоднородное уширение больше, чем ширина компонент. Для рассмотренной выше изолированной линии его последствия наиболее радикальны.

Из выражения (5.32) видно, что из измеренной  $\gamma$  можно извлечь информацию о масштабе диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором ( $b_0$ ), но для этого надо располагать сведениями о природе и масштабе уширения уровней, вовлеченных в процесс переноса энергии. При этом сам процесс должен быть квазирезонансным в смысле выполнения неравенства  $\omega_0\tau_c \ll 1$ , упомянутого в (5.30). В противном случае\* его следует рассматривать как комбинационный, сопровождающийся поглощением или испусканием фонона (или нескольких фононов).

В заключение коснемся вопроса о неоднородном уширении донорного терма, которое способно повлиять не только на скорость процесса переноса, но и на его кинетику, что ясно из сопоставления (4.5) и (5.10). Однако анализ показывает, что в разбавленной системе, когда тушение заведомо протекает неэкспоненциально, такое влияние ничтожно. О его характере и масштабе можно судить по результатам исследования модели, в которой доноры и акцепторы имеют одинаковый спектр прямоугольной формы с основанием  $2\Delta$  [46]. Кинетика тушения в этом случае имеет вид

$$N_0(t) = \frac{\exp(-V\sqrt{\tilde{q}t})}{1 - \frac{t}{\tilde{t}}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{t}{\tilde{t}}} - 2 \sqrt{\frac{t}{\tilde{t}}} \exp \frac{1}{2} (V\sqrt{\tilde{q}t} - V\sqrt{\tilde{q}t}) \right]. \quad (5.34)$$

Неоднородное уширение акцепторов проявляет себя, как и выше, понижением скорости переноса

$$\tilde{q} = q(\Gamma/\Delta)^2 \ln^2 \Delta/\Gamma, \quad (5.34a)$$

тогда как неоднородное уширение доноров искажает кинетику при  $t > \tilde{t}$ , где

$$\tilde{t} = (2\Delta/\Gamma)^2/q. \quad (5.34b)$$

Однако легко видеть, что  $N_0(\tilde{t}) = \left(\frac{\Gamma}{4\Delta}\right)^2 \left(2 \ln \frac{2\Delta}{\Gamma} + 1\right) \ll 1$ , так что в наиболее существенной части кинетика этого процесса такая же, как в (5.6). Судя по этому, дисперсия вероятностей тушения (5.9), обусловленная хаотическим распределением акцепторов, сама по себе настолько значительна, что флуктуации энергий доноров ничего уже не могут добавить.

Иначе обстоит дело в упорядоченной системе. Когда донор является примесью в кристалле, состоящем из акцепторов, разброс расстояний исключен, акцепторы идентичны и влияние неоднородного уширения доноров можно исследовать в чистом виде. Оно оказывается столь же радикальным, как и хаотизация положения частиц. Хотя каждый донор, если стоки не насыщаются, гибнет экспоненциально, согласно (4.12) и (5.16), все вместе они исчезают по закону

$$N_0(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{\alpha \Gamma t}{\pi [(E' - E_A)^2 + \Gamma^2]} \right\} \varphi_D(E') dE', \quad (5.35)$$

\* При больших расстройках резонанса учет термостата посредством введения релаксационных слагаемых в уравнения (2.20) неправилен.

где

$$\alpha = \frac{8\pi^2 b_0^2}{(2k-3)R_0^{2k-3}v_0} \rightarrow \frac{8\pi^2 b_0^2}{(2k-3)R_0^{2k}} \quad \text{при } v_0 = R_0^3. \quad (5.36)$$

На начальном этапе процесс развивается экспоненциально с константой скорости

$$k_0 = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma \varphi_D(\omega) d\omega}{\pi [(\omega - \omega_p)^2 + \Gamma^2]}; \quad \omega_p = E_D - E_A. \quad (5.37)$$

В этом временном интервале гибнут главным образом доноры, оказавшиеся в точном резонансе с акцепторами. Затем последовательно выгорают доноры все с большей и большей расстройкой, а значит, все с меньшей скоростью. В результате процесс тормозится во времени и константа скорости падает от значения, установленного в (5.37), до 0. Его кинетику на этом этапе можно рассчитать, пренебрегая в (5.35) шириной резонанса [47]:

$$N_0(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\alpha \Gamma t}{\pi(\omega - \omega_p)^2}\right] \varphi_D(\omega) d\omega; \quad t \gg t_b = \frac{\pi \Gamma}{\alpha}. \quad (5.38)$$

Переоценивая таким образом скорость гибели резонансных доноров, мы не совершаем ошибки, поскольку к моменту  $t_b$ , когда формула (5.38) вступает в силу, таковые уже погибли. При гауссовском распределении  $\varphi_D(\omega)$  и резонансной передаче ( $\omega_p = 0$ ) интеграл (5.38) берется строго:

$$N_0(t) = \exp[-\sqrt{\Lambda} t], \quad (5.39)$$

где

$$\Lambda = \frac{2\alpha \Gamma}{\pi \Delta_D^2}, \quad (5.40)$$

а  $\Delta_D$  — ширина неоднородного распределения доноров. Поскольку  $\Lambda t_b = \frac{2\Gamma^2}{\Delta_D^2} \ll 1$ , ясно, что основной распад происходит по закону (5.39), формально неотличимому от формулы (5.6). Иными словами, энергетическая неоднородность чревата такими же последствиями, как и пространственная.

Этот фактор необходимо учитывать и в том случае, когда акцепторов нет вовсе. Безызлучательные потери энергии происходят и в самом доноре путем размена электронной энергии возбуждения на оптические фононы внутримолекулярных или межмолекулярных движений. В этом случае  $R_0$  в (5.36) имеет смысл расстояния до ближайшей молекулы растворителя или эффективной длины связи [48, гл. VIII]. Наличие стока на доноре является причиной того, что, как правило,  $\tau_D$  короче времени спонтанного высвечивания и абсолютный выход даже в отсутствие акцепторов меньше 1. Это хорошо известно, и именно поэтому обычно изучается относительный выход (1.3). Значительно менее известно то обстоятельство, что затухание и в отсутствие акцепторов бывает неэкспоненциальным. В частности, в стеклах, активированных неодимом [49, 50], наблюдаемая кинетика имеет вид (5.39). Едва ли не единственным возможным объяснением этого является донорная неоднородность, ибо в современных кристаллах искажение кинетики отсутствует, абсолютный выход равен 1 и  $\tau_D$  совпадает с временем спонтанного распада [50, 51].

Заметим, что если собственный распад донора происходит по закону (5.39), то для диполь-дипольного тушения вместо (1.1) имеем

$$N_D(t) = \exp[-\sqrt{\Lambda}t - \sqrt{q}t]. \quad (5.41)$$

В таком случае относительный выход, согласно (1.3), есть

$$\eta = \frac{1}{1 + \sqrt{q/\Lambda}} = \frac{1}{1 + Qc} \quad (5.42)$$

в точном соответствии с формулой Штерна — Фольмера, причем  $Q = \gamma/\sqrt{\Lambda}$ . Из-за случайного совпадения кинетики примесного и собственного тушения этот результат оказывается значительно проще (5.18).

**6. Обменное тушение.** Анализ кинетики обменного тушения был выполнен одновременно двумя группами авторов, одна из которых исследовала рекомбинационное свечение в примесных полупроводниках [52], а другая — молекулярную люминесценцию из триплетных состояний [40]. Ни насыщение стока, ни собственный объем частиц во внимание не принимались, но даже в этих предположениях скорость процесса при  $t=0$  конечна, поскольку вероятность обменного переноса энергии (2.156) ограничена. Однако точное значение предельной константы скорости можно найти, лишь подставляя в выражение (4.15) вероятность тушения (2.166). В отсутствие неоднородного уширения это дает

$$k = \frac{1}{\tau} \int_{R_0}^{\infty} \frac{4\pi r^2 dr}{\exp \frac{2(r-\mu)}{L} + 1} = \begin{cases} \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^3 - R_0^3}{\tau}, & R_0 \ll \mu; \quad (a) \\ e^{-\frac{2R_0}{L}} \pi L^3 u_0 \left[ 1 + \frac{2R_0}{L} + \left( \frac{2R_0}{L} \right)^2 \right], & R_0 \gg \mu, \quad (b) \end{cases} \quad (6.1)$$

где  $\mu = \frac{L}{2} \ln u_0 \tau$ , как и в (2.17). Расстояние предельного сближения было впервые принято во внимание в работе [54]. Как и в (6.1), оно учитывалось простым обрезанием интеграла. Более правильно заменить интегрирование суммированием по рецепту (5.3). Для обменного взаимодействия это тем более важно, что оно круче спадает с расстоянием, и в ситуации «б» численная коррекция результата будет значительнее, чем при диполь-дипольном тушении. Напротив, при насыщении стока, когда  $\mu \gg R_0$ , учитывать структуру решетки не обязательно.

Впрочем, тушение на начальном этапе редко доступно прямому наблюдению, так как совершается слишком быстро в масштабе  $\tau$ . Более существенна долговременная кинетика процесса, которую можно исследовать в пренебрежении собственным объемом и насыщением, как это сделано в работах [55, 40]. Полагая в (4.6)  $w = u_0 e^{-2r/L}$ , а  $R_0 = 0$ , имеем при однородном уширении

$$f_0(z) = \frac{\pi L^3}{2} \int_0^{\infty} [1 - \exp(-ze^{-x})] x^2 dx = \frac{\pi L^3}{2} g(z), \quad (6.2)$$

где  $z = u_0 t$ . Функция  $g(z)$ , введенная в [40], представима в виде ряда

$$g(z) = 6z \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m!(m+1)^4}, \quad (6.3)$$

а при больших  $z$  имеет следующую асимптотику:

$$g(z) \sim (\ln z)^3 + h_1 (\ln z)^2 + h_2 \ln z + h_3, \quad (6.4)$$

Рис. 14. Кинетика статического обменного тушения, согласно [40], после импульсного и стационарного (пунктир) возбуждения.

Цифрами указано отношение  $c/c_0$ .

где  $h_1 = -3\Gamma'(1) = 1,7316$ ,  
 $h_2 = 3\Gamma''(1) = 5,9343$ ,  $h_3 =$   
 $= -\Gamma'''(1) = 5,4449$ , причем  
 опущены лишь члены порядка  
 $\ln^3 z (e^{-z}/z^2)$ . Ограничиваясь  
 первыми слагаемыми в выра-  
 жении (6.3), нетрудно получить  
 из (6.2)

$$f_0(t) = k_0 t (1 - u_0 t / 16); \quad u_0 t \ll 1, \quad (6.5)$$

причем  $k_0 = \pi u_0 L^3$  совпадает с (6.16), если учесть, что в данном случае  $R_0 = 0$ . Если же оставить только главный член в (6.4), то на достаточно больших временах получается

$$f_0(t) = \frac{\pi L^3}{6} \ln^3(u_0 t) = \frac{4\pi}{3} R^{*3}(t); \quad u_0 t \gg 1, \quad (6.6)$$

что прекрасно согласуется с выражением (4.19) при  $R_0 = 0$ . Как правило, именно эта асимптотика и определяет течение процесса в доступном наблюдению диапазоне времен. Разумеется, численное вычисление возможно во всем диапазоне времен. Оно было проделано в работах [52, 40], и результаты представлены графически. Асимптотические оценки (6.3) и (6.4) находятся в прекрасном соответствии с ними [55]. Из-за быстрого торможения скорости распад возбужденных состояний похож на двухстадийный процесс [40]: после резкого, почти «мгновенного» тушения уцелевшие доноры погибают практически с естественным временем жизни (рис. 14). Поэтому кинетику обменного тушения, особенно ее долговременный «хвост», значительно лучше изучать на рекомбинационных процессах [52]. Когда нет места конкуренции с естественной гибелью доноров ( $\tau_D = \infty$ ), время наблюдения ограничено только чувствительностью аппаратуры и терпением экспериментатора. Регистрируя захваченные электроны методом ЭПР, удается иногда наблюдать кинетику их отжига  $N_0(t)$  в диапазоне 12 порядков по времени.

*Средние характеристики тушения.* Для люминесцентных исследований более традиционным является изучение не самой кинетики, а относительного выхода и средней длительности фосфоресценции как функций концентрации тушителя. Для обменного тушения эта функциональная зависимость довольно сложна, и поэтому исследовалась численно. Таким образом, в [40] установлено, что концентрационная зависимость выхода в широком диапазоне параметров близка к закону Перрена:  $\eta = \exp[-\Omega c]$ .

Исследуем, насколько правомерен этот вывод. Согласно (5.15) и (6.2),

$$\eta = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_D} - c f_0(u_0 t)} \frac{dt}{\tau_D} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{x - e^x - \frac{c}{c_0} \frac{g[\exp(\gamma + x)]}{\gamma^3}\right\} dx, \quad (6.7)$$

где  $\gamma = \ln u_0 \tau_D = 2R_\Phi / L$ , если определить  $R_\Phi$  из (5.21), а  $\frac{1}{c_0} = \frac{\pi}{6} (\gamma L)^3 =$   
 $= \frac{4\pi}{3} R_\Phi^3$ .

Если тушение настолько слабое ( $\gamma < 1$ ), что можно воспользоваться приближенной оценкой  $f_0(t)$  в (6.5), считая поправочный член всюду малым, то

$$\eta = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_D} - k_0 c t} \left[ 1 + \frac{k_0 c u_0 t^2}{16} \right] \frac{dt}{\tau_D} = \frac{1}{1 + k_0 c \tau_D} \left( 1 + \frac{k_0 c \tau_D}{1 + k_0 c \tau_D} \frac{u_0 \tau_D}{8} \right). \quad (6.8)$$

Если пренебречь поправочным членом, эта формула воспроизводит закон Штерна — Фольмера с  $Q = k_0 \tau_D$ . Однако пренебрегать в этом случае собственным объемом частиц (или насыщением стока) нельзя, поскольку тушение успевает совершиться только в ближайшей окрестности акцептора. Обозначив ее эффективный объем через  $v_0$ , нетрудно видеть, что, согласно (6.1),  $k_0 c \tau_D = e^{\lambda} c v_0 \approx c v_0$ . В разбавленных растворах эта величина всегда меньше 1, так что выполнение закона Штерна — Фольмера в этом случае иллюзорно: всюду в пределах применимости (6.8)

$$\eta \approx 1 - k_0 c \tau_D \approx 1.$$

Иначе обстоит дело, если тушение значительно:  $\gamma \gg 1$ . В этом случае следует прибегнуть к асимптотической оценке  $g$  в (6.4), согласно которой

$$\frac{g(e^{\gamma+x})}{\gamma^3} = \left( 1 + \frac{x}{\gamma} \right)^3 + \frac{h_1}{\gamma} \left( 1 + \frac{x}{\gamma} \right)^2 + \frac{h_2}{\gamma^2} \left( 1 + \frac{x}{\gamma} \right) + \frac{h_3}{\gamma^3} \approx v + \lambda x, \quad (6.9)$$

где

$$v = 1 + h_1/\gamma = 1 - 3\Gamma'(1)/\gamma; \quad \lambda = 3/\gamma \quad (6.10)$$

в пренебрежении членами  $1/\gamma^2$ . Используя этот результат в (6.7), находим

$$\eta = e^{-\frac{c}{c_0}} \Gamma\left( 1 - \lambda \frac{c}{c_0} \right) \approx e^{-\frac{c}{c_0}} e^{\lambda \frac{c}{c_0}}, \quad (6.11)$$

где  $C$  — постоянная Эйлера. Так как  $\Gamma'(1) = C$ , видно, что с точностью до членов  $\gamma^{-2}$  выход может быть описан формулой Перрена

$$\eta = e^{-c/c_0}. \quad (6.12)$$

Обычно  $\gamma$  варьируется в диапазоне  $10 \div 70$ , а  $\eta$  с ростом концентрации падает минимум на порядок [40]. Поэтому линейная экстраполяция (1.6) является плохим приближением в случае обменного тушения и обрабатывать экспериментальные данные следует, откладывая логарифм выхода от концентрации [48], что позволяет измерить  $c_0$  ( $R_{\Phi}$ ), или, что то же,  $L\gamma$ .

Если наряду с выходом измерить концентрационную зависимость длительности люминесценции

$$\xi = \frac{\tau_D^*}{\tau_D} = \frac{1}{\eta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -e^x + 2x - \frac{c}{c_0} \frac{g(e^{\gamma+x})}{\gamma^3} \right\} dx, \quad (6.13)$$

то это дает дополнительную информацию, позволяющую разделить  $\gamma$  и  $L$ . В самом деле, подставляя выражение (6.9) в (6.13) и используя (6.11), имеем

$$\xi = \frac{\Gamma\left( 2 - \lambda \frac{c}{c_0} \right)}{\Gamma\left( 1 - \lambda \frac{c}{c_0} \right)} = 1 - \lambda \frac{c}{c_0} = 1 - \frac{3}{\gamma} \frac{c}{c_0}. \quad (6.14)$$

Эта линейная зависимость справедлива, конечно, лишь до тех пор, пока  $3c/\gamma c_0 \ll 1$ . Но этот интервал концентраций в  $\gamma$  раз шире того, в котором линейна зависимость  $\eta(c/c_0)$ , установленная в (6.12). Иными словами, время люминесценции уменьшается с концентрацией значительно медленнее, чем выход, и благодаря этому продолжает изменяться линейно там, где выход упал уже на один-два порядка. Как видно из таблицы, приведенной в предыдущем пункте, такое соотношение масштабов  $\xi$  и  $\eta$  характерно и для передачи энергии с высокой мультипольностью, убывающей с расстоянием почти столь же круто, как и обменное взаимодействие. Сравнивая тангенс наклона в выражении (6.14) с декрементом затухания в (6.12), легко видеть, что их отношение есть  $3/\gamma$ :

$$(1-\xi)/\ln \eta = 3/\gamma. \quad (6.15)$$

Это и есть простейший способ определения самого важного параметра задачи  $\gamma$ . Поскольку  $\tau_D$  известно, речь идет фактически об извлечении из эксперимента масштаба обменного взаимодействия  $u_0$ . С другой стороны, зная  $c_0 = 6/\pi(L\gamma)^3$  из зависимости  $\eta(c)$  и определив  $\gamma$  из (6.15), нетрудно найти и  $L$ , тем самым однозначно охарактеризовав вероятность передачи энергии (2.156).

Типичные значения этих параметров при триплет-триплетной передаче энергии между ароматическими молекулами таковы:  $\gamma = 20$ ,  $L = 1,5 \cdot 10^{-8}$  см. Так как  $\tau_D \approx 5 \cdot 10^{-3}$  с, характерное значение  $u_0 = 10^{11}$  Гц. Это значение, однако, недостижимо, так как сближение на расстояние, меньшее  $R_0 \approx 5 \cdot 10^{-8}$  см, невозможно. Поэтому максимальная вероятность переноса  $u_m = u_0 \exp(-2R_0/L) \approx u_0 \cdot 10^{-3}$ . Такая величина заведомо меньше скорости стока, если последняя определяется колебательной релаксацией:  $1/\tau > 10^{11}$  Гц, т. е.  $\mu < R_0$ . Но само  $R_0$  не настолько меньше  $R_\Phi \approx 13 \cdot 10^{-8}$  см, чтобы его можно было полностью игнорировать. Можно показать, что его учет сводится к уточнению величины [61]

$$\frac{1}{c_0} = \frac{4\pi}{3} [R_\Phi^3 - R_0^3],$$

фигурирующей в выражениях (6.12) и (6.14).

Согласно (2.19),  $b(R_0) = \sqrt{u_m(\epsilon^2 + \Gamma^2)}/2\Gamma$ , так что при  $\epsilon = 0$  можно оценить  $b(R_0) \approx 2 \cdot 10^9$  Гц. Если перенос нерезонансный ( $\epsilon \sim 10$  Г) или переходы происходят в неоднородно-уширенный спектр ( $\Delta \sim 10$  Г), величина  $b(R_0)$ , оцененная из этих же данных, может оказаться на порядок больше  $\sim 10^{10}$  Гц. Но и в таком случае она минимум на порядок меньше «обменного взаимодействия» между органическими радикалами, которые и по экспериментальным данным, и по теоретическим прогнозам достигают  $5 \cdot 10^{11}$  Гц [56]. Различие объясняется тем, что при переносе энергии в величину  $b$  включается франк-кондоновский фактор [48], который отсутствует в процессе спинового обмена. Кроме того, и сам электронный матричный элемент перехода, в котором участвуют возбужденные состояния, может оказаться заметно меньше. Указанными различиями довольно естественно объясняется наблюдающаяся разница в числах. Вместе с тем это сопоставление показывает, что типичная величина  $u_0$  далеко не предельно возможная и в благоприятной ситуации вероятность переноса при контакте  $u(R_0) \approx 5 \cdot 10^{12}$  Гц ( $u_0 \approx 10^{15}$  Гц). В последние годы обнаружено, что в некоторых реакциях переноса электрона  $u_0$  достигает даже  $10^{21}$  Гц [62]. Удовлетворительного объяснения этого феномена пока не найдено, но его следует иметь в виду при изучении систем, в которых перенос энергии осуществляется посредством переноса электрона, как в [53]. Одним из следствий такой аномалии должно быть насыщение стока в окрестности акцептора, так как  $\mu > R_0$  уже при  $u_0 \tau \approx 10^3$ , т. е. при  $u_0 \approx 10^{14}$  Гц.

*Неоднородное уширение.* Как и при мультипольном взаимодействии, наиболее существенно сказывается неоднородное уширение на скорости резонансной передачи энергии. Поэтому ограничимся только этим случаем ( $E_D = E_A$ ) и примем для простоты, что форма неоднородного контура  $\Phi_A$  гауссовская с шириной  $\Delta_A$ . В таком случае при  $\omega = u$  из (4.6) и (2.156)

$$f_0 = \frac{\pi L^3}{2} \int_0^\infty \left[ 1 - \int_{-\infty}^\infty e^{-\beta(x) \frac{\Gamma t}{\pi(\varepsilon^2 + \Gamma^2)}} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \right] x^2 dx =$$

$$= 4\pi L^3 \int_0^\infty [1 - e^{-V\sqrt{\lambda t} e^{-y}}] y^2 dy, \quad (6.16)$$

результат:

$$f_0(t) = \frac{4\pi L^3}{3} g(V\sqrt{\lambda t}) = \begin{cases} 8\pi L^3 V\sqrt{\lambda t}, & \lambda t \ll 1; \\ \frac{\pi L^3}{6} \ln^3 \lambda t, & \lambda t \gg 1. \end{cases} \quad (6.17a)$$

$$(6.17b)$$

Из сопоставления с выражением (6.6) видно, что неоднородное уширение акцепторов не сказывается на кинетике обменного тушения, а лишь уменьшает его скорость  $\lambda = u_0 \frac{2\Gamma^2}{\Delta_A^2}$  в  $\frac{2\Gamma^2}{\Delta_A^2}$  раз.

*Рекомбинационное свечение.* Люминесценция, возникающая при аннигиляции электрона и дырки в полупроводнике, качественно отличается от обычной и сенсibilизированной фосфоресценции тем, что реакция переноса и излучение происходят одновременно, в одном и том же канале. Существенно и то, что величина кванта света, испускаемого при рекомбинации, жестко скоррелирована с относительным расстоянием между примесными центрами, обменивающимися электроном. Если речь идет об электроне, захваченном на доноре, и дырке, захваченной на акцепторе [52], то начальное состояние системы электро-нейтрально. Избыток его энергий в отсутствие неоднородностей равен  $v_0 = E - E_A - E_D$ , где  $E$  — межзонное расстояние,  $E_D$  и  $E_A$  — средство к электрону и дырке соответственно. В результате переноса электрона возникает заряженная пара, вследствие чего высвобождается дополнительная кулоновская энергия  $e^2/\varepsilon r$ , так что высвечиваемый квант всегда имеет сдвиг частоты

$$\omega = v - v_0 = e^2/\varepsilon r, \quad (6.18)$$

где  $e$  — заряд электрона, а  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Фактически кулоновская энергия является причиной неоднородного уширения акцепторного терма, но это уширение нельзя считать независимым от дисперсии расстояний, как это делалось в (4.4).

Когда один из партнеров (либо электрона, либо дырки) находится в большом избытке, их концентрацию  $c$  можно считать постоянной, а интегральную интенсивность люминесценции найти из (4.6) по рецепту

$$I(t) = -\frac{dN_0}{dt} = c \int_0^\infty \omega e^{-\omega t} 4\pi r^2 dr N_0(t) = \int_0^\infty I(r, t) 4\pi r^2 dr. \quad (6.19)$$

Подынтегральное выражение представляет собой интенсивность люминесценции пар, в которых донор и акцептор находятся на расстоянии  $r$  друг от друга. Каждая из них люминесцирует на своей собственной частоте (6.18), так что

$$I(\omega, t) d\omega = I[r(\omega), t] 4\pi r^2(\omega) \left| \frac{dr}{d\omega} \right| d\omega = c\omega \left( \frac{e_2}{e\omega} \right) e^{-v \left( \frac{e^*}{e\omega} \right) t} N_0(t) \frac{4\pi e^6}{e^3 \omega^4} d\omega. \quad (6.20)$$

Отсюда видно, что спектральный состав люминесценции со временем изменяется: спектр сужается и смещается в длинноволновую область вследствие рекомбинации близких центров, которая происходит раньше других и сопровождается более жестким излучением. Этот прогноз прекрасно подтверждается экспериментально [52].

Полезно отметить, что при равной концентрации доноров и акцепторов даже интегральная кинетика рекомбинационной люминесценции  $I(t)$  на больших временах существенно отличается от той, которая получается из (6.19) и (6.6) [52]. Это всегда необходимо иметь в виду, когда вместе с возбуждениями гибнут частицы, участвующие в переносе.

**7. Заключение.** Кинетика статического тушения соответствует вышеописанной, если люминесценция возбуждается неполяризованным и немонахроматическим светом, точнее, импульсом света. Импульсное возбуждение необходимо для того, чтобы все доноры при  $t=0$  оказались в одинаковом состоянии, что подразумевается в (4.1). Если облучение будет более длительным, чем время распада, то к моменту выключения импульса часть доноров уже погибнет, и именно та часть, которая распадается с максимальной скоростью. Последующее за этим затухание люминесценции заведомо будет более длительным и в начале процесса станет существенно отличаться по кинетике [57].

Этот эффект легко учесть, если известна временная развертка импульса света  $Q(t)$ , выключенного в момент  $t=0$ . Начиная с этого момента, число возбужденных состояний  $N_D^*$  изменяется во времени следующим образом:

$$N_D^* = \int_{-\infty}^0 Q(t') N_D(t-t') dt'. \quad (7.1)$$

По такому же закону спадает и люминесценция доноров. Очевидно, что  $N_D^*$  и  $N_D$ , вообще говоря, не совпадают. Тождество между ними имеет место лишь при  $Q(t) = \delta(0)$ , т. е. при импульсном возбуждении люминесценции. Если же последнее осуществлялось стационарно (в течение долгого времени, вплоть до  $t=0$ ), то  $Q = \text{const}$ , а

$$N_D^* = Q \int_0^{\infty} N_D(t') dt'. \quad (7.2)$$

На примере ферстеровского закона распада (5.6) легко видеть, что после выключения стационарного освещения наблюдаемой величиной является

$$N_0^* = \frac{N_D^*(t)}{N_D^*(0)} = (1 + \sqrt{qt}) e^{-\sqrt{qt}} \quad \text{при } q \gg \frac{1}{\tau_D}. \quad (7.3)$$

В отличие от (5.6) этот процесс с самого начала развивается с конечной скоростью, равной  $q/2$ . Для обменного тушения отличия еще больше



(см. рис. 14). С ними следует считаться, особенно исследуя кинетику отжига радиационных дефектов, возникших в процессе длительного облучения.

В равной мере изложенное относится и к кинетике накопления возбуждений во время действия света, подчиняющейся закону, аналогичному (7.2):

$$N_D^* = Q \int_0^t N_D(t') dt' = N_s^* - Q \int_t^\infty N_D(t') dt', \quad (7.4)$$

где

$$N_s^* = Q \int_0^\infty N_D(t') dt' \quad (7.5)$$

— стационарная плотность возбуждений в присутствии световой накачки. Последняя может быть представлена в виде, подобном (2.11):

$$N_s^* = \frac{Q}{W_s + 1/\tau_D} \quad (7.6)$$

как стационарное решение уравнения

$$\dot{N}_D^* = Q N_D^* - W_s N_D^* - \frac{1}{\tau_D} N_D^*, \quad (7.7)$$

аналогичного (2.10). Через него правильно выражается выход люминесценции  $\eta = \frac{N_s^*}{\tau_D Q} = \frac{1}{1 + W_s \tau_D}$ , а «стационарная вероятность тушения» всего коллектива доноров  $W_s$  определена соотношением, идентичным (2.20):

$$\frac{1}{1 + W_s \tau_D} = \frac{1}{\tau_D} \int_0^\infty N_D(t') dt' = \frac{1}{\tau_D} \int_0^\infty N_0(t') e^{-t'/\tau_D} dt'. \quad (7.8)$$

Нетрудно убедиться, что это определение тождественно следующему:

$$W_s = - \frac{\int_0^\infty \dot{N}_0(t') e^{-t'/\tau_D} dt'}{\int_0^\infty N_0(t') e^{-t'/\tau_D} dt'} = c \int_0^\infty \dot{f}_0(t') \frac{N_0(t') e^{-t'/\tau_D}}{\int_0^\infty N_0(t'') e^{-t''/\tau_D} dt''} dt'. \quad (7.9)$$

Иными словами, стационарная вероятность есть усредненная определенным образом скорость статического тушения  $c \dot{f}_0(t)$ , которая переменна в течение всего процесса распада. Через нее правильно выражается стационарная населенность возбужденных состояний и выход люминесценции, т. е. уравнение (7.7) справедливо при  $\dot{N}_D^* = 0$ . Но оно ни в коей мере не может претендовать на описание кинетики накопления возбуждений (7.4) или их гибели (7.2), которые развиваются существенно неэкспоненциально в отличие от нестационарных решений (7.7). Ограничение общности кинетического уравнения (7.7) в данном случае, как и в парной задаче, возникает именно из-за неэкспоненциальности фактической кинетики тушения  $N_0(t)$ . Только происхождение ее иное. Оно связано с неравномерным возбуждением различных доноров при стационарной накачке в отличие от импульсной, когда все доноры

в начальный момент оказываются возбужденными в одинаковой мере. Учет неоднородного уширения также производился нами в предположении, что все доноры, несмотря на дисперсию частот, в равной мере возбуждаются импульсом накачки. Если же спектральная ширина импульса меньше неоднородной, то им осуществляется избирательное возбуждение узкого пакета изознергетических доноров и эффект, подобный описанному в (5.39), становится невозможен или уменьшается в масштабе. Зато при высокой концентрации доноров можно наблюдать расширение во времени спектра люминесценции за счет передачи энергии между донорами, имеющими различные частоты («спектральная диффузия» возбуждения) [41, 58].

Такие же явления становятся доступны исследованию при использовании нелинейной методики сброса люминесценции мощным лазерным импульсом [59, 60]. Однако теоретический анализ этих процессов много сложнее [46].

Имеется также весьма обширная область исследований люминесценции, возбуждаемой поляризованным светом, когда о кинетике и скорости переноса энергии судят по степени деполяризации света. Обзор этих работ можно найти в недавно вышедшей книге [48].

Наконец, необходимо отметить, что статический распад никогда не продолжается до бесконечности. Миграция энергии по донорам существенно ускоряет процесс в его заключительной стадии, устанавливая нижний предел скорости тушения. Кинетика тушения на этой стадии экспоненциальна, а скорость нетривиально зависит от концентрации доноров [38, 49]. Однако концентрационное тушение как явление заслуживает отдельного рассмотрения, к которому автор надеется вернуться.

## ЛИТЕРАТУРА

36. Свешников Б. Я., Широков В. В. О зависимости изменений средней длительности и выхода люминесценции в процессе тушения от закона взаимодействия молекул.— «Опт. и спектр.», 1962, т. 12, с. 576.
37. Самсон Л. М. Тушение люминесценции растворов посторонними веществами.— «Опт. и спектр.», 1962, т. 13, с. 511.
38. Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В., Тимошечкин М. И., Щербаков И. А. Влияние взаимодействий донор—донор и донор—акцептор на кинетику распада метастабильного состояния  $Nd^{3+}$  в кристаллах.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1141.
39. Förster Th. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs vor Elektronenanregungsenergie.— "Z. Naturforsch.", 1949, Bd 4a, S. 321.
40. Inokuti M., Hiraayama F. Influence of energy transfer by exchange mechanism on donor luminescence.— "J. Chem. Phys.", 1965, vol. 43, p. 1978.
41. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Воронько Ю. К., Гайгерова Л. С., Дмитриук А. В. Лазерная спектроскопия неоднородно-уширенных линий  $Eu^{3+}$  в стеклах и миграции электронного возбуждения по ним.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 1313.
42. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., ИЛ, 1947.
43. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика. М., ИЛ, 1960.
44. Розман И. М. К теории тушения флуоресценции растворов.— «Опт. и спектр.», 1958, т. 4, с. 536.
45. Агабекян А. С. Теория резонансной передачи энергии с учетом неоднородного уширения спектральных линий.— «Опт. и спектр.», 1971, т. 30, с. 449.
46. Кофман А. Г., Бурштейн А. И. Влияние спектральной миграции на форму неоднородно-уширенной линии люминесценции.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2114.
47. Bořshakov V. V., Fuks M. P., Tolkachev V. A., Burshtein A. I.— "Proc. of the IVth Symposium on Radiation Chemistry". Keszthely, Hungary, 1976.
48. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., «Наука», 1977.
49. Артамонова М. В., Брискина Ч. М., Бурштейн А. И., Зусман Л. Д., Склезнев А. Г. Изучение временного хода люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  и оценка миграции электронного возбуждения по этим ионам в стекле.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 863.
50. Дианов Е. М., Карасик А. Я., Кутьенков А. А., Неструев В. Б., Щербаков И. А. Коэффициенты Эйнштейна, сечения генерационного перехода и абсолютный кванто-

- вый выход люминесценции с метастабильного состояния  $Nd^{3+} {}^4F_{3/2}$  в лазерных стеклах и кристаллах граната.— «Квантовая электроника», 1976, т. 3, с. 168.
51. Дианов Е. М., Карасик А. Я., Неструев В. Б., Прохоров А. М., Щербаков 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.
  52. Thomas D. G., Hopfield J. J., Angustyniak W. M. Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors.— "Phys. Rev.", 1965, vol. 140, p. 1A, 202.
  53. Rehm D., Weller A.— "Israel J. Chem.", 1970, vol. 8, p. 259.
  54. Рикенглаз М. М., Розман И. М. О кинетике люминесценции жестких растворов при наличии переноса энергии. II. Перенос за счет обменного взаимодействия.— «Опт. и спектр.», 1974, т. 36, с. 106.
  55. Scher H., Lax M. Stochastic transport in a disordered solid. II. Impurity conduction.— "Phys. Rev.", 1973, vol. B7, p. 4502.
  56. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновой обмен. Новосибирск, «Наука», 1977.
  57. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., «Наука», 1978, с. 40—42.
  58. Montegi N., Shionoya S.— "Luminescence", 1973, vol. 8, p. 1.
  59. Белан В. Р., Брискина Ч. М., Григорьянц В. В., Жаботинский М. Е. Передача энергии возбуждения между ионами неодима в стекле.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 1149.
  60. Никитин В. И., Соскин М. С., Хижняк А. И. Новые данные о внутренней структуре полосы люминесценции 1,06 мкм  $Nd^{3+}$  в силикатном стекле.— «Письма в ЖЭТФ», 1976, т. 2, с. 172.
  61. Бажин Н. М., Якобсон Б. И., Бурштейн А. И. — «Опт. и спектр.», 1979, т. 46, с. 432.
  62. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф.— «Успехи химии», 1978, т. 47, с. 992.

Поступила в редакцию 17 мая 1978 г.