

539.186.1

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ
НЕКОГЕРЕНТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В РАСТВОРАХ**

A. И. Бурштейн

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	553
1. Феноменология	554
2. Статическое тушение	556
3. Делокализация возбуждения	559
а) Уход возбуждения	560
б) Учет возврата	560
в) Кинетика делокализации	562
г) Коэффициент диффузии	563
4. Диффузионное тушение	565
а) Стационарное тушение	567
б) Тушащий слой	568
в) Концентрационная зависимость k	570
г) Нестационарное тушение	570
5. Прыжковое тушение	571
а) Марковская модель	572
б) Концентрационная зависимость k	573
в) Кинетика тушения	574
г) Корреляция вероятностей тушения	575
д) Учет случайного расположения доноров	576
6. Разделение механизмов и стадий тушения	578
а) Обменное тушение	579
б) Дипольное тушение	580
в) Кинетический предел	581
г) Квазистатическое тушение	583
7. Самотушение	584
а) Трудности теории непрерывных случайных блужданий	585
б) Учет возврата возбуждения	586
в) Тушающие пары	587
г) Статическое самотушение	588
8. Экспериментальное подтверждение теории	589
а) Межатомный перенос возбуждения	589
б) Молекулярный перенос возбуждения	591
в) Перенос спинового возбуждения	593
г) Перенос колебательного возбуждения	594
9. Ограничения общности	595
Заключение	597
Цитированная литература	597

ВВЕДЕНИЕ

Проблема концентрационного тушения возникает при исследовании столь разных систем, как кристаллы и стекла, активированные люминесцирующими примесными ионами, жидкие растворы красителей и твердые парамагнитные растворы. Она может быть сформулирована весьма общим образом как проблема диссиpации энергии возбуждения в процессе его миграции по системе примесных центров, резонансно взаимодействующих между собой. Перенос

возбуждения между одинаковыми примесными центрами, случайно, но равномерно распределенными в твердой или жидкой среде, способствует доставке его к акцепторам энергии — ионордным примесям, эффективно осуществляющим тушение. С ростом концентрации донорных центров расстояния между ними сокращаются, а взаимодействие, ответственное за резонансный перенос энергии, усиливается. Это ускоряет миграцию возбуждения и сокращает время поиска акцептора, на который энергия передается不可逆. В результате время жизни возбуждения монотонно сокращается с увеличением концентрации возбуждаемых центров.

Концентрационному тушению подвержены электронные возбуждения атомов и ионов, синглетные и триплетные состояния возбужденных молекул, их колебательные возбуждения, а также спиновые возбуждения в разбавленных растворах парамагнитных частиц. В зависимости от природы возбуждений их перенос осуществляется либо дальнодействующим (мультипольным), либо короткодействующим (обменным) межцентровым взаимодействием. Как правило, это взаимодействие достаточно слабое, чтобы перенос между двумя центрами можно было считать некогерентным, то есть происходящим с постоянной вероятностью, квадратичной по взаимодействию. Считая ее заданной функцией расстояния, различной для донор-донорного и донор-акцепторного переноса, необходимо ответить на два вопроса: сколь быстро мигрирует возбуждение и как эта миграция форсирует тушение?

Чтобы ответить на первый вопрос, необходимо рассмотреть делокализацию возбуждения по системе случайно расположенных одинаковых центров. Долгое время оставалось спорным, складывается ли этот процесс в диффузию, и если да, то каков ее коэффициент. Лишь сравнительно недавно получен убедительный ответ на этот вопрос и найдена концентрационная зависимость коэффициента диффузии как при мультипольном, так и при обменном взаимодействии.

Однако возможность диффузии возбуждения на большие расстояния совсем не означает, что его тушение обязательно является диффузионным. Зона тушения вокруг акцептора может быть настолько узка, что возбуждение способно попасть внутрь нее и выйти наружу одноактным перемещением, а не последовательностью мелких шагов, складывающихся в континуальную диффузию. Известно, что тушение когерентных экситонов в таком случае осуществляется в пределах одного свободного пробега и характеризуется сечением их столкновения с акцептором¹. Когда же речь идет о некогерентных экситонах, перемещающихся прыжками по системе доноров, то одноактное тушение называют прыжковым. Как и диффузионное, оно характеризуется эффективным радиусом сферы тушения, но и сам этот радиус, и константа скорости иначе определены. В результате скорости диффузионного и прыжкового тушения по разному зависят от концентрации доноров или, по крайней мере, от микропараметров переноса возбуждения на доноры и акцепторы энергии, что позволяет дискриминировать эти механизмы.

В обзоре подробно рассматриваются как теоретические, так и экспериментальные свидетельства в пользу прыжкового механизма тушения, которому в разбавленных растворах, по-видимому, следует отдать предпочтение. Источником экспериментальных данных являются кинетические исследования концентрационного тушения электронных, колебательных и спиновых возбуждений в твердых и жидких растворах. Такие исследования стали возможны благодаря освоению микросекундного, наносекундного и пикосекундного диапазона времен.

1. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

Дезактивация возбужденных состояний, возникающих под действием излучения, исследуется как стационарными, так и нестационарными методами. Среди последних преобладают исследования распада после δ -импульсного

возбуждения. Изучив кинетику затухания возбуждений в импульсном эксперименте, можно предвидеть, какова она будет при выключении непрерывной накачки, и рассчитать любые стационарные характеристики процесса, такие как выход или длительность люминесценции¹⁻⁴. Поэтому мы будем рассматривать задачу в следующей постановке: при $t = 0$ частица D, именуемая донором энергии, внезапно переходит в возбужденное состояние D*, после чего вероятность застать ее там $\mathcal{P}(t)$ падает со временем от 1 до 0. Этот процесс может быть обусловлен собственным, внутрицентровым распадом возбуждения за время τ_D , который осуществляется посредством спонтанного высвечивания или путем безызлучательной внутренней конверсии энергии. Как правило, однако, он протекает значительно быстрее из-за примесного тушения, при котором возбуждение необратимо передается от донора к акцептору энергии A и уже на нем разменивается в тепловые и световые кванты. Внутрицентровый распад за редким исключением⁵ можно считать экспоненциальным: $\exp(-t/\tau_D)$. Напротив, примесное тушение представляет собой сложный многостадийный процесс $N(t)$, скорость которого определяется миграцией возбуждений по донорам. Иными словами,

$$\mathcal{P} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) N(t), \quad (1.1)$$

причем $N(t)$ параметрически зависит от концентрации акцепторов $c = [A]$ и доноров $\rho = [D]$.

Если концентрация доноров исчезающе мала, то возбуждения гибнут на тех центрах, где они возникли. Такое тушение называется статическим. Примесное статическое тушение развивается неэкспоненциально, так как вероятность распада W зависит от близости акцепторов, и те доноры, которые находятся с ними рядом, распадаются в первую очередь, а оказавшиеся в случайной изоляции — в последнюю. При умеренной концентрации акцепторов кинетика статического тушения экспоненциально зависит от c ^{3,4,6,7}:

$$N_0(t) = \exp[-c Q(t)], \quad (1.2)$$

где $Q(t)$ — монотонно возрастающая функция времени.

С ростом концентрации доноров форсируется резонансная передача энергии между ними. Это приводит к миграции возбуждения, ускоряющей его доставку к местам эффективного стока энергии — наиболее короткоживущим донорам. Такой механизм гибели легко конкурирует со статическим тушением долгоживущих центров и не имеет значения для короткоживущих. Поэтому в целом процесс приобретает сложный характер. Вначале, статическим образом распадаются короткоживущие центры, а в заключение — долгоживущие, теряющие возбуждение вследствие его миграции к более эффективным стокам.

$$N(t) = \begin{cases} N_0(t), & t \rightarrow 0, \\ \exp(-ckt), & t \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (1.3a)$$

где ck — скорость процесса на его стационарной стадии, а k — ее константа, постоянная во времени.

С формальной точки зрения $N(t)$ удовлетворяет уравнению

$$N = -k(t) cN, \quad (1.4)$$

в котором $k(t)$ убывает со временем от своего наибольшего значения k_0 до минимального, равного k (рис. 1). Только на заключительной стационарной стадии, когда $k(t) \rightarrow k = \text{const}$, это уравнение эквивалентно закону действующих масс. И только на этой стадии тушение можно считать марковским процессом, рассматривая постоянную во времени величину ck как вероятность распада возбуждения. В общем же случае уравнение (1.4) немарковское, а $k(t)$ вовсе не является «константой» скорости, фигурирующей в обыч-

чных уравнениях химической кинетики. С ростом концентрации доноров ρ доля возбуждений, погибающих на статической, нестационарной стадии процесса, когда $k(t) = \dot{Q}(t)$, становится все меньше, а гибнущих с постоянной скоростью — все больше. При этом константа скорости монотонно возрастает с ρ , а когда процесс становится на всем своем протяжении экспоненциальным, достигает своего верхнего предела k_0 , именуемого «кинетическим» (рис. 1). В этом и состоит явление концентрационного тушения: в ускорении гибели возбуждений с ростом концентрации возбуждаемых частиц.

Механизмы концентрационного тушения могут быть разными. Если миграцию возбуждения по неупорядоченной системе доноров можно рассматривать как континуальную диффузию с коэффициентом $D(\rho)$, то⁸⁻¹¹

$$k = 4\pi R_s D. \quad (1.5)$$

Эффективный радиус диффузионного тушения R_s определяет размер «черной сферы», описанной вокруг акцептора, попадание в которую неизбежно приводит к гибели возбуждения. Диффузионный механизм имеет место, если шаг миграции $\lambda \approx \rho^{-1/3}$ достаточно мал. В противоположном случае, когда одного шага достаточно, чтобы попасть внутрь черной сферы радиуса R_w , реализуется прыжковый механизм тушения¹²⁻¹⁵, и

$$k = \frac{4\pi R_w^3}{3\bar{\tau}}, \quad (1.6)$$

где $\bar{\tau}(\rho)$ — среднее время между прыжками.

Различие между этими механизмами не исчезает разным определением k . Оно проявляется в том, как возрастает $k(\rho)$ с увеличением концентрации доноров вследствие роста D и $1/\bar{\tau}$ соответственно. Это различие сохраняется, пока не достигается кинетический предел константы скорости k_0 , не зависящий от скорости миграции и, следовательно, от ρ . Кинетический предел отвечает модели «полного перемешивания» (а также сплошной среды) в терминологии монографии¹ или так называемой «сверхбыстрой миграции», безразлично прыжковой или диффузионной¹³.

Рис. 1. Изменение со временем мгновенной скорости тушения ($ck(t)$) при разных концентрациях доноров, отвечающих статическому (1), миграционно-ускоренному (2) и кинетическому (3) пределам тушения.

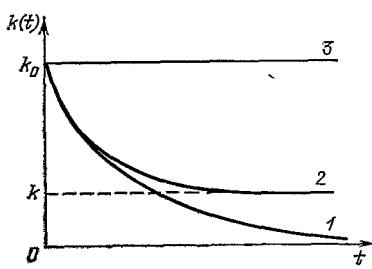
сящий от скорости миграции и, следовательно, от ρ . Кинетический предел отвечает модели «полного перемешивания» (а также сплошной среды) в терминологии монографии¹ или так называемой «сверхбыстрой миграции», безразлично прыжковой или диффузионной¹³.

В дальнейшем наша задача будет состоять в том, чтобы придать конкретность всем зависимостям и качественной картине, изложенной выше. В гл. 2 будет рассмотрено статическое тушение и установлена связь его кинетики $N_0(t)$ с видом взаимодействия, осуществляющего тушение. В гл. 3 мы уточним смысл средней частоты прыжков $1/\bar{\tau}$ и коэффициента диффузии D как функций концентрации доноров. В гл. 4 будет рассмотрено диффузионное тушение, а в гл. 5 — прыжковое, и будут найдены зависимости $R_s(D)$ и $R_w(\bar{\tau})$ соответственно. В гл. 6 эти механизмы сравниваются между собой на примере обменного и диполь-дипольного переноса. Наконец, в гл. 7 дано сопоставление теории с экспериментом на материале оптической и магнитной спектроскопии.

2. СТАТИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ

Вероятность тушения донора акцептором, находящимся на расстоянии $r = |\mathbf{r}|$ от него, зависит от взаимодействия, вызывающего перенос энергии. При мультипольном взаимодействии она равна^{1,3}

$$w = \frac{C_{DA}}{r^m}, \quad (2.1a)$$



где C_{DA} — микропараметр переноса, а m — индекс мультипольности, равный 6 для диполь-дипольного взаимодействия, 8 — для диполь-квадрупольного, 10 — для квадруполь-квадрупольного и т. д. Случается, однако, что переход запрещен во всех порядках, как, например, при триплет-триплетной передаче энергии. В таком случае остается короткодействующее обменное взаимодействие вида¹⁶

$$w = w(R_0) \exp \left[-\frac{2(r-R_0)}{L} \right] = w_0 \exp \left(-\frac{2r}{L} \right), \quad (2.16)$$

где L — пространственный масштаб перекрывания волновых функций донора и акцептора энергии, а R_0 — расстояние их предельного сближения. Поскольку L считается достаточно малым ($L < 1\text{\AA}$), степенная зависимость предэкспонента от расстояния игнорируется. Диполь-дипольное и обменное взаимодействие могут рассматриваться как крайние случаи, отвечающие дальнодействующему и короткодействующему взаимодействию.

Если дезактивация донора происходит только из-за его взаимодействия с акцептором, то кинетика затухания возбуждения, возникшего в момент $t = 0$, такова:

$$n(r, t) = \exp [-w(r)t]. \quad (2.2)$$

Величина $n(r, t)$ есть вероятность того, что донор остается возбужденным вплоть до момента t , если на расстоянии r от него находится один единственный акцептор. Иначе говоря, спустя время t возбуждения уцелеют лишь на тех донорах, вокруг которых — вплоть до расстояния R^* — акцепторов нет. Чем больше t , тем больше должна быть сферическая область вокруг донора, свободная от акцепторов. Ее радиус определен соотношением

$$w(R^*)t = 1, \quad (2.3)$$

из которого видно, что он монотонно растет со временем. Несколько упрощая картину явления, можно считать, что внутри «черной сферы» радиуса R^* все возбуждения погибли, а вне ее — уцелели. Этому приближению отвечает ступенчатая аппроксимация функции (2.2), причем местонахождение ступенек определяется равенством (2.3).

Идеология черных сфер весьма удобна для интерпретации результатов и полу количественных оценок. На языке этой модели величина $Q(t)$, фигурирующая в (1.2) есть не что иное как объем черной сферы. Вероятность попасть внутрь этой сферы любому из N акцепторов, равномерно и случайно распределенных по объему V , есть Q/V . Если бы имелся только один акцептор, то вероятность донору остаться возбужденным равнялась бы 1 — (Q/V) . Когда же их много и распределены они в пространстве независимо друг от друга, то вероятность того, что в черную сферу не попадет ни один из них, есть $[1 - (Q/V)]^N$. Только в этом случае возбуждение уцелеет к моменту t . Вероятность этого события в достаточно большом образце есть

$$N_0(t) = \lim_{V, N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{Qc}{N} \right)^N = \exp(-cQ), \quad (2.3a)$$

где $c = N/V = \text{inv}$. Из этого вывода формулы (1.2) ясно, что она является решением многочастичной задачи о тушении одного донора всем коллективом акцепторов, содержащихся в образце.

Более строгий вывод формулы (1.2) основывается на том, что акцепторы тушат возбуждение аддитивно, то есть полная вероятность дезактивации $W = \sum_{k=1}^N w_k$, где w_k — вероятность переноса энергии на k -й акцептор. В таком случае

$$N_0(t) = \langle \exp(-Wt) \rangle = \langle \exp \left(-\sum_{k=1}^N w_k t \right) \rangle, \quad (2.4)$$

а угловые скобки указывают на необходимость усреднения заключенного в них выражения по всевозможным распределениям акцепторов вокруг донора. Каждый акцептор равномерно распределен в пространстве с вероятностью d^3r_k/V , и эти распределения независимы, если раствор настолько разбавлен, что

$$cv_0 \ll 1, \quad (2.5)$$

где v_0 — собственный объем акцепторов. В противном случае ($cv_0 \sim 1$) происходит выстраивание и возникает, по крайней мере, ближний порядок. Если же условие (2.5) соблюдено, то система акцепторов неупорядочена и вероятность любой ее конфигурации задана произведением одночастичных вероятностей $\prod_{k=1}^N (d^3r_k/V)$. Поскольку усредняемое выражение в (2.4) тоже мультиликативно по акцепторам, вычисления элементарны и в предельном случае бесконечно большого образца ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $c = \text{const}$) воспроизводится формула (1.2) с

$$Q(t) = \int_{R_0}^{\infty} [1 - n(r, t)] d^3r, \quad (2.6)$$

где $n(r, t)$ определено в (2.2).

Из формулы (2.6) видно, что кинетика статического тушения различна на начальной и заключительной стадии процесса. Последняя наступает, когда

$$w(R_0)t = \frac{t}{t_r} \gg 1. \quad (2.7)$$

Она довольно точно описывается моделью черных сфер. Их радиус к этому времени уже возрос настолько, что $R^* \gg R_0$, и поэтому объем $Q \approx (4/3) \pi R^{*3}$. Используя (2.1) и (2.3), находим $R^* = (C_{\text{DA}}t)^{1/m}$ для мультипольного тушения и $R^* = (L/2) \ln w_0 t$ для обменного. Легко убедиться, что оцененная таким образом величина $Q(t)$ лишь численным множителем порядка 1 отличается от того, что получается из точной формулы (2.6) при $R_0 = 0$.

Используя точный результат в (1.2), находим для мультипольного тушения⁷

$$N_0(t) = \exp \left[-\frac{4\pi}{3} c \Gamma \left(1 - \frac{3}{m} \right) (C_{\text{DA}}t)^{3/m} \right]. \quad (2.8)$$

В частности, при $m = 6$ воспроизводится ферстеровская «корневая» кинетика

$$N_0(t) = \exp(-\sqrt{qt}), \quad (2.8a)$$

где $q = (16\pi^3/9) C_{\text{DA}} \rho^2$. Если же тушение обменное, то⁴

$$N_0(t) = \exp \left(-\frac{\pi L^3}{6} c \ln^3 w_0 t \right). \quad (2.9)$$

Нестационарность долговременной кинетики статического тушения, очевидно, объясняется тем, что внутри черных сфер тушение сильное, а снаружи слабое, причем по мере их расширения становится все слабее.

Однако на временах меньше t_r , когда неравенство (2.7) обращено, черная сфера недоступна ($R^* < R_0$), и тушение во всем пространстве слабое. Разложим выражение (2.2) в ряд по малому параметру $w(r)t$, и в первом порядке по нему вычислим интеграл (2.6). Таким образом, легко воспроизводится формула (1.36), но с константой скорости

$$k_0 = \int_{R_0}^{\infty} w(r) d^3r. \quad (2.10)$$

Следовательно, на начальном этапе распада, который иногда называют его «упорядоченной» стадией^{17,18}, процесс развивается экспоненциально. Только

на временах, удовлетворяющих (2.7), он становится «неупорядоченным» в том смысле, что последовательно гибнут возбуждения, находящиеся все в большей изоляции от акцепторного окружения.

Полезно заметить, что взаимодействие с ближайшим акцептором доминирует над остальными только при

$$c Q(t) \ll 1. \quad (2.11)$$

Иными словами, статическое тушение является бинарным только вначале, когда вместо (1.2) можно записать

$$N_0(t) \approx 1 - cQ = 1 - N \frac{Q}{V}. \quad (2.12)$$

Интерпретируя эту формулу, надо считать, что «черными сферами» окружены акцепторы, а не донор. Тогда N_0 есть просто вероятность обнаружить возбужденный донор вне этих сфер и, следовательно, непотушенным. Однако, сложение вероятностей попадания в черные сферы правомерно лишь до тех пор, пока они пространственно разделены. Когда, увеличиваясь в объеме со временем, черные сферы в конце концов начинают перекрываться, бинарное описание тушения становится невозможным. Если этого не происходит, то лишь благодаря тому, что миграция возбуждения останавливает рост черных сфер и стабилизирует скорость тушения.

3. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Рассмотрим теперь миграцию возбуждения по идентичным частицам, донорам, когда акцепторов нет вовсе. Такая миграция не сокращает времени жизни возбуждения, если время внутрицентрового распада всех доноров одинаково: $\tau_D = \text{inv}$. Она лишь способствует пространственной делокализации возбуждения, которое, возникнув на некотором центре, передается от него соседним, пока не распределится по всей системе. Вопрос о том, можно ли такой процесс рассматривать как диффузию и каков коэффициент диффузии, довольно сложен. Равномерно, но случайно расположенные доноры образуют неупорядоченную систему, в которой время пребывания возбуждения на разных центрах различно, а вероятность перехода скоррелирована с расстоянием между ними (шагом миграции). Если плотность возбуждения на i -м центре $N_i = n_i e^{-t/\tau_D}$, то кинетические уравнения, описывающие некогерентную миграцию в балансе приближении, таковы ¹⁹:

$$\dot{n}_i = - \sum_l u_{il} n_i + \sum_l u_{li} n_l, \quad (3.1)$$

где $u_{il} = u_{li} = u(r_{il})$ есть вероятность перехода между i -м и l -м донорами, расположенными на расстоянии $r_{il} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l|$ друг от друга. Уравнения справедливы, если возбуждений настолько мало, что их встречами можно пренебречь. Они описывают делокализацию возбуждения, созданного на некотором центре, по всем остальным, первоначально не возбужденным.

Средняя плотность возбуждений в единице объема $n(\mathbf{r}, t)$ вычисляется по рецепту

$$n(\mathbf{r}, t) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) n_i \right\rangle, \quad (3.2)$$

в котором угловые скобки означают усреднение по всевозможным расположениям доноров в пространстве. Если вначале возбуждение было локализовано в точке \mathbf{r}' , то в дальнейшем

$$n(\mathbf{r}, t) = R(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + P(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t), \quad (3.3)$$

где $R(t)$ описывает «кинетику истечения» — ухода возбуждения с центра, на котором оно возникло, а $P(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t)$ — его делокализацию по простран-

ству. Очевидно, что

$$1 - R(t) = \int P(r, t) d^3r. \quad (3.4)$$

Поскольку в изотропном и однородном пространстве от точки старта ничего не зависит, здесь и далее начало отсчета совмещено с r' .

а) Уход в возбуждения

Вначале кинетика истечения развивается так же, как и статическое тушение, поскольку уход возбуждения доминирует над его возвратом. Иными словами, на начальном этапе процесс можно рассматривать как необратимый и описывать его так же, как $N_0(t)$:

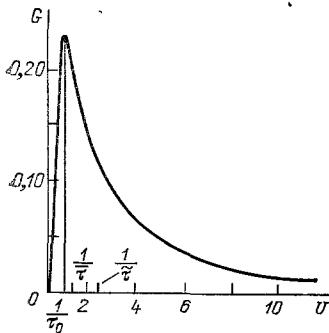


Рис. 2. Распределение доноров по вероятностям ухода с центра.

$$R_0(t) = \exp[-\rho Q(t)], \quad (3.5)$$

где $Q(t)$ задано формулой (2.6), а в (2.2) надо использовать $u(r)$ вместо $w(r)$. Кинетика истечения на этом этапе только переопределением параметров отличается от (2.8) и (2.9).

В частности, для диполь-дипольного механизма миграции по точечным центрам

$$R_0(t) = \exp\left(-\sqrt{\frac{6t}{\tau_0}}\right) = \int e^{-Ut} G(U) dU. \quad (3.6)$$

Последнее выражение раскрывает смысл «статической» или одноактной стадии истечения. Пока возбуждение локализовано на исходном центре, оно покидает его со скоростью $U = \sum_i u_{ii}$,

которая зависит от расположения вокруг него других, невозбужденных доноров. Одни возбуждения уходят быстро, другие медленно, а опустошение всего коллектива описывается выражением (3.6). Распределение доноров по вероятностям истечения для диполь-дипольного переноса известно²⁰:

$$G(U) = \sqrt{\frac{3}{2\pi\tau_0 U^3}} \exp\left(-\frac{3}{2U\tau_0}\right). \quad (3.7)$$

Величина $1/\tau_0$ есть координата его экстремума (рис. 2). Она равна

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{8\pi^3}{27} C_{DD} \rho^2, \quad (3.8)$$

где C_{DD} — микропараметр донор-донорного переноса, аналогичный C_{DA} . Усредненная по этому распределению вероятность расходится, но среднее время пребывания на центре конечно и равно

$$\tilde{\tau} = \int \frac{1}{U} G(U) dU = \int_0^\infty R_0(t) dt. \quad (3.9)$$

Для диполь-дипольного переноса $\tilde{\tau} = \tau_0/3$, а для обменного ($u = u_0 \exp(-2r/l)$)²¹

$$\tilde{\tau} = \sqrt{\pi} \eta^{-1/4} \exp\left(\frac{2}{3\sqrt{\eta}}\right) u_0^{-1}, \quad (3.9a)$$

где $\eta = \pi \rho l^3/2$.

б) Учет возврата

Строго говоря, пренебрегать обратными переходами на исходный центр можно лишь до тех пор, пока $n(r, t)$ в (2.6) близко к 1, то есть при $u(r) t \ll 1$. Это значит, что результат (3.5) правильно описывает кинетику истечения

только на упорядоченной стадии, когда $\dot{Q} = k_0$, а $R_0(t) \approx 1$. Что касается неупорядоченной стадии, то ее описание необходимо уточнить, приняв во внимание обратимый характер переходов возбуждения между исходным центром и его партнерами.

Наиболее просто учитывается возврат возбуждения на исходный центр с ближайшего к нему донора^{22,23}. Если их только двое, то возбуждение, переходя от одного к другому, в конце концов поровну размешивается между ними, так что плотность его в исходном центре равняется

$$n(r, t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp[-2u(r)t]. \quad (3.10)$$

Возврат с ближайшего центра будет точно учтен, если использовать это выражение в (2.6), вместо $\exp[-u(r)t]$, а возможность того, что одинаково близко находятся два или больше центров, в разбавленных растворах маловероятна. Что касается более удаленных, то для них в любом случае $n(r, t) \approx \approx 1 - ut$. Поэтому в довольно хорошем приближении находим из (2.6) и (3.10)

$$R(t) = \exp\left[-\frac{\rho}{2} \int [1 - \exp(-2ut)] d^3r\right]. \quad (3.11)$$

Какое бы $u(r)$ ни использовалось в этой формуле, кинетика процесса не отличается от «статической», но коррекция численного коэффициента значительно улучшает согласие теории с машинным экспериментом^{22,23}.

Так, например, при мультипольном переносе $u(r) = C_{DD}/r^n$, а

$$R(t) = \exp\left[-\frac{2\pi}{3} \rho \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) (2C_{DD}t)^{3/n}\right]. \quad (3.12)$$

Показатель этой экспоненты в $2^{1-(3/n)}$ раза меньше получающегося из (3.5) при $n = e^{-ut}$ (ср. (2.8)). В такой мере возврат возбуждения замедляет опусто-

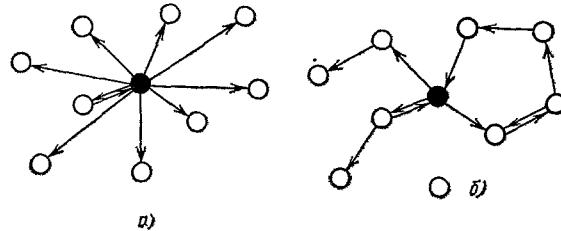


Рис. 3. Схема, поясняющая способ делокализации возбуждения по донорам.

а) При учете возврата с ближайших соседей посредством (3.10); б) при реальной эстафетной передаче возбуждения по системе.

шение исходного центра. Соответственно удлиняется и среднее время пребывания на нем $\bar{\tau}$. Оно выражается через $R(t)$ так же, как $\tilde{\tau}$ через $R_0(t)$:

$$\bar{\tau} = - \int_0^\infty t \dot{R}(t) dt = \int_0^\infty R(t) dt. \quad (3.13)$$

Для мультипольного переноса (3.12)

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \gamma_n C_{DD} \rho^{n/3}, \quad (3.13a)$$

где $\gamma_n = 6 [(2\pi/3) \Gamma(1 - (3/n))]^{n/3} / n \Gamma(n/3)$. В частности, $\gamma_6 = 4\pi^3/9$, так что в диполь-дипольном случае

$$\bar{\tau} = 2\tilde{\tau} = \frac{2\tau_0}{3}. \quad (3.14a)$$

При обменном взаимодействии

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2} \tilde{\tau} \left(\frac{\eta}{2}\right). \quad (3.14b)$$

Таким образом, определение, данное величине $R(t)$ в (3.11), позволяет описывать не только «упорядоченную», но и «неупорядоченную» стадию

истечения, протекающую нестационарно. Возбуждения, покидающие исходный центр, в первую очередь передаются ближайшим соседям, а затем насыщаются все более удаленные, с вероятностью $1 - n(r, t)$. Однако чем более удален донор, тем более вероятно, что он получит возбуждение не путем прямой передачи с исходного центра, а через посредников, каковыми являются один или несколько центров, промежуточных между ним и исходным (рис. 3). Это значит, что приближение «прямой передачи» (3.11) ограничено во времени, и на больших временах предпочтение следует отдать «эстафетной передаче» возбуждения путем многих последовательных переходов, складывающихся в пространственную диффузию.

в) Кинетика делокализации

Рассмотрим теперь пространственное распределение возбуждения, покинувшего исходный центр. Для этого подставим (3.11) в (3.4) и, разложив в ряд по ρ , убедимся, что в линейном по концентрации доноров приближении

$$P(r, t) = \rho(1 - n) = \frac{1}{2} \rho \{1 - \exp[-2u(r)t]\}.$$

Таково пространственное распределение доноров, возбужденных посредством прямой передачи. Оно расширяется со временем, но не по законам диффузии. Дисперсия этого распределения²⁴

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 P(r, t) d^3r$$

возрастает нелинейно во времени, вопреки известному закону Эйнштейна, а соответствующий «эффективный» коэффициент диффузии²⁵

$$D(t) = \frac{1}{6} \frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = \frac{\rho}{6} \int r^2 u(r) e^{-2u(r)t} d^3r \quad (3.15)$$

монотонно убывает со временем до 0. Это было впервые показано в работе Сакуна¹⁹, который нашел, что для диполь-дипольного переноса

$$D(t) \propto \frac{\rho C_{DD}^{5/6}}{t^{1/6}}. \quad (3.16)$$

Впоследствии этот вывод с помощью (3.15) был распространен на взаимодействия произвольной мультипольности и на обменный перенос возбуждения²⁵.

На самом же деле, конечно, с течением времени прямая передача возбуждения должна уступить место эстафетной, что приводит к стабилизации коэффициента диффузии, и в дальнейшем процесс делокализации протекает так же, как в упорядоченных системах. Действительно, в²⁶ установлено, что долговременная асимптотика $R(t)$ такова:

$$R(t) \propto \left(\frac{\tau}{t} \right)^{3/2}. \quad (3.17)$$

Еще раньше Вугмейстером было показано, что на больших временах $n(r, t)$ удовлетворяет обычному уравнению диффузии¹⁵

$$\dot{n} = D \Delta n, \quad (3.18)$$

где D — постоянная во времени величина. В таком случае, как известно,

$$n(0, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}}, \quad \text{а } \langle r^2 \rangle = 6Dt, \quad (3.19)$$

если возбуждение взяло старт в точке 0. Поскольку в диффузионном приближении $n(r, t)$ отождествляется с $P(r, t)$, видно, что $P(0, t)/\rho$ убывает со

временем так же, как $R(t)$. Этого следовало ожидать, так как на больших временах число возбуждений, не покидавших исходный центр, становится меньше вернувшихся назад после миграции по системе. В результате этот центр перестает быть выделенным по сравнению с рядом находящимися, но первоначально не возбужденными центрами, получившими возбуждение посредством миграции.

г) Коэффициент диффузии

Остается только выяснить, что представляет собой коэффициент диффузии возбуждения по неупорядоченной системе. Из физических соображений ясно, что он может быть определен следующим образом:

$$D = \frac{1}{6} \rho \int_{\lambda}^{\infty} r^2 u(r) d^3 r. \quad (3.20)$$

Нетривиален в этой формуле только выбор нижнего предела интегрирования. В упорядоченном кристалле или в среде, сплошь состоящей из доноров, этот предел, очевидно, равняется R_0 — периоду решетки²⁷ или расстоянию предельного сближения²⁸ соответственно. Если бы такой выбор оставался в силе и для разбавленных растворов, как иногда думают^{29,30}, то коэффициент диффузии линейно зависел бы от плотности доноров. Но в линейном по ρ приближении, как видно из (3.15) и (3.16), коэффициент диффузии непостоянен. Если же нижний предел выбирается таким, как в (3.20), то $D(\rho)$ нелинейно изменяется с плотностью, так как шаг миграции $\lambda = (3/4\rho)^{1/3}$.

Насколько нам известно, такое определение D было впервые предложено в¹² — еще до того, как утвердились мнение, что постоянный во времени коэффициент диффузии по неупорядоченной системе действительно существует. Точно так же оценивался впоследствии этот коэффициент и в других работах³¹⁻³³. Определяя его таким образом, исходят из того, что перенос возбуждения на большие расстояния, пусть даже маловероятный, способствует его пространственному перемещению, тогда как переходы между ближайшими соседями, как бы часто они ни происходили, совершенно неэффективны в этом отношении.

Тем не менее сомнения в правомерности диффузионного описания миграции продолжают иногда высказываться³⁴. Линейная по ρ теория, как ясно из (3.15), дает для этого основания. Чтобы преодолеть ее ограниченность, Бутгейстер воспользовался расщеплением, принятым в теории непрерывных случайных блужданий (НСБ), развитой в^{21,35-39}. Таким образом, он не только воспроизвел уравнение диффузии (3.18), но и показал, что фигурирующий в нем коэффициент D определен обычным образом, через отношение дисперсии длии прыжков ко времени прыжки:

$$D = \frac{1}{6\tau} \int_0^{\infty} r^2 f(r) d^3 r. \quad (3.21)$$

Необычным в этом определении является только распределение по длинам прыжков

$$f(r) = \rho u(r) \int_0^{\infty} \exp[-u(r)t] R_0(t) dt, \quad (3.22)$$

с помощью которого рассчитывается дисперсия. На больших расстояниях оно убывает как $u(r)$, но конечно при $r \rightarrow 0$ (рис. 4). Благодаря тому, что оно свободно от расходности, присущей мультипольной вероятности переноса, не возникает необходимости в искусственном обрезании интеграла, подобном сделанному в (3.20).

Недавно Годзик и Джортнер ⁴⁰, тоже использовавшие НСБ, подтвердили это определение и предложили скорректировать его с учетом обратной передачи возбуждения, частично принятой во внимание в (3.11). Для этого достаточно заменить в (3.21) $\bar{\tau}$ на $\bar{\tau}$, а вместо (3.22) воспользоваться распределением ⁴⁰

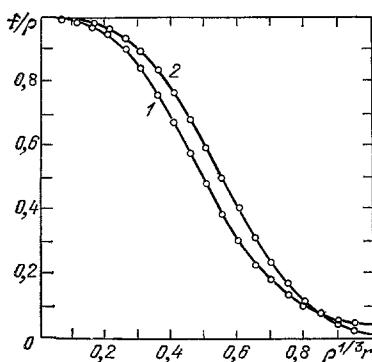


Рис. 4. Сравнение распределения по длини прыжка при диполь-дипольном переносе (1) с распределением расстояний до ближайших соседей (2).

в (3.21) $\bar{\tau}$ на $\bar{\tau}$, а вместо (3.22) воспользоваться распределением ⁴⁰

$$f(r) = \rho u(r) \int_0^{\infty} \exp[-2u(r)t] R(t) dt. \quad (3.23)$$

Поступая таким образом, нетрудно установить, что

$$D = \frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^{\infty} D(t) R(t) dt, \quad (3.24)$$

где $\bar{\tau}$ определено в (3.13). Видно, что появление D обеспечивается усреднением величины $D(t)$, определенной в (3.15), по нормированному распределению времен.

Для диполь-дипольного механизма миграции все три формулы: (3.20), (3.24), (3.24)—дают

$$D = \alpha C_{DD}^{0^{4/3}}. \quad (3.25)$$

Различаются только численные значения α , равные 3,38; 3,42 и 2,72 соответственно. Последнее, как видно, в $2^{1/3}$ раза меньше рассчитанного без учета обратного переноса. Близкие значения получаются и другими методами ^{24, 41, 42}. Их обсуждение и сопоставление дано в ⁴³. Для взаимодействия произвольной мультипольности, согласно (3.20) ³³,

$$D \propto C_{DD}^{0^{(n-2)/3}}, \quad (3.26)$$

а для обменного механизма переноса ²⁵

$$D \propto \frac{1}{4} u_0 \lambda l \exp\left(-\frac{2\lambda}{l}\right) \propto \exp\left(-\frac{\beta}{l p^{1/3}}\right), \quad (3.27)$$

где $\beta = 1,2$, если $\lambda = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$. Последний результат подтверждается первоначальной теорией прыжковой проводимости, согласно которой точное значение $\beta = 1,7$ ⁴⁴.

д) Резюме

Итак, диффузионной делокализации возбуждения предшествует прямая передача его, которая характеризуется линейным по концентрации коэффициентом, например (3.16). Ясно, что ни в линейной, ни даже в квадратичной по ρ теории ²⁴ невозможно установить, как происходит переход от (3.16) к (3.25). Если теория строится разложением в степенной ряд по ρ , то переход $D(t)$ в D можно проследить, только просуммировав этот ряд.

Эта задача решена в ⁴¹ путем частичного суммирования ряда в двух вариантах самосогласованного метода: двухчастичном и трехчастичном. Как видно из рис. 5, оба метода демонстрируют стабилизацию коэффициента диффузии со временем, но второй лучше согласуется с линейным и квадратичным по концентрации приближением (рис. 5).

Аналогичные результаты получаются и в теории НСБ ⁴⁰ как с учетом, так и без учета обратной передачи в кинетике истечения. Граница между прямой и эстафетной (диффузионной) делокализацией, грубо говоря, совпадает с временной границей линейной теории.

Более точно эта граница (t_D) может быть установлена путем приравнивания производных вида $d \ln R/d \ln t$ от противоположных асимптотических

оценок $R(t)$, например (3.12) и (3.17). Это дает

$$t \gg t_D = \tilde{\tau} \left(\frac{n}{2} \right)^{n/3}. \quad (3.28)$$

При обращении этого неравенства прямой перенос возбуждения уступает место диффузионному, причем когда приходит его очередь, исходный центр уже практически опустошен. Даже при

$$n = 6 \quad R(t_D) \approx \exp(-\sqrt{t_D/\tilde{\tau}}) = e^{-3} \ll 1.$$

Этим объясняется то, что вплоть до последнего времени экспериментально наблюдалась только прямой перенос. Лишь недавно впервые показано⁴⁵, что долговременная кинетика процесса делокализации описывается формулой (3.17), т. е. действительно является диффузионной. Подтвердилось также, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии при диполь-дипольном переносе отвечает формуле (3.26).

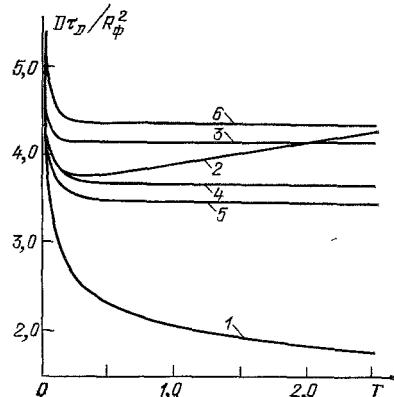


Рис. 5. Зависимость D от $T = t/t_D$ при $4\pi R_\phi^3/3 = 5$ для диполь-дипольного переноса ($u = (R_\phi/2)^6/\tau_D$).

Рассчитана в линейном (1) и квадратичном (2) по концентрации приближении, а также в двух- (3) и трех-частичном (4) варианте самосогласованного метода⁴⁴ и методом НСБ⁴⁶ с учетом (5) и без учета (6) обратной передачи возбуждения.

4. ДИФФУЗИОННОЕ ТУШЕНИЕ

Выше мы рассмотрели статическое тушение и диффузию возбуждений по-разному. Учтем теперь, что диффузия способна влиять на тушение, форсируя гибель тех возбуждений, которые возникли вдали от акцепторов энергии. Для этого полезно воспользоваться формулами (2.6) и (2.2), чтобы представить $k(t) = \dot{Q}(t)$ в виде

$$k(t) = \int w(r) n(r, t) d^3r. \quad (4.1)$$

На статической стадии тушения $n(r, t)$ определено уравнением

$$\dot{n} = -w(r) n, \quad (4.2)$$

которое надлежит решать с начальным условием $n(r, 0) = 1$. Однако при наличии резонансного переноса возбуждения $n(r, t)$ изменяется также и вследствие миграции, которая стремится сгладить пространственную неоднородность, возникающую в процессе тушения.

Если, в частности, миграция складывается в диффузию, которая описывается уравнением (3.18), то, учитывая его аддитивно с (4.2), имеем

$$n = -w(r) n + D \Delta n. \quad (4.3)$$

Начальное условие остается при этом прежним, но добавляется краевое:

$$4\pi R_0^2 D \frac{dn}{dr} \Big|_{R_0} = 0. \quad (4.4)$$

Оно отражает тот факт, что сближение возбуждения с акцептором на расстояние, меньшее R_0 , невозможно, а тушение осуществляется со скоростью $w(r)$ всюду, в том числе и при $r = R_0$. До определенного момента времени различие между (4.3) и (4.2) несущественно, и процесс развивается статически. Однако в конце концов устанавливается стационарное распределение возбуждений вокруг акцептора $n(r, \infty) = n(r)$, которое удовлетворяет уравнению

$$D \Delta n = w(r) n. \quad (4.5)$$

Используя его решение в (4.1), можно рассчитать константу стационарного диффузионно ускоренного тушения k .

Такой способ расчета этой константы — значительный шаг вперед по сравнению с феноменологической теорией, считающей стационарное тушение возможным только при соприкосновении возбуждения с «серой сферой» радиуса R ⁴⁶. Эффективность тушения на границе серой сферы вводится краевым условием

$$4\pi R^2 D \frac{dn}{dr} \Big|_R = k_0 n(R) \quad (4.6)$$

к уравнению $D \Delta n = 0$, которое в отличие от (4.3) полностью игнорирует дистанционное тушение. Тем самым фактически предполагается, что тушение возможно только внутри серой сферы — в сферическом слое толщины $\delta = R - R_0 \ll R_0$, в пределах которого можно считать $w = \text{const}$ ⁴⁷. Кинетическая константа скорости $k_0 = w \cdot 4\pi R^2 \delta$ является феноменологическим параметром модели серой сферы, в которой считается $w \rightarrow \infty$, а $\delta \rightarrow 0$, что обеспечивает мгновенную гибель возбуждений внутри слоя. Таким образом, статическая стадия тушения в этой модели отсутствует, а константа диффузионно-ускоренного тушения равна

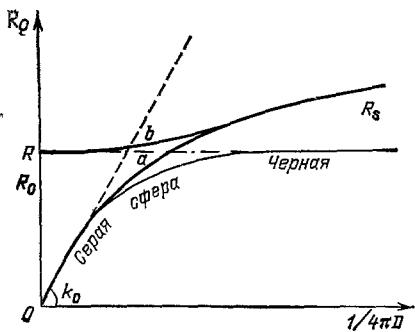


Рис. 6. Тушение возбуждения на «белых» (a) и «черных» (b) акцепторах.

Тонкая нижняя линия — модель «серой сферы», штриховая — кинетический предел.

линейна. Эффективный радиус зависит от D , и задача теории установить, какова эта зависимость. Для этого необходимо найти решение уравнения (4.5) и воспользоваться им для расчета k по формуле (4.1). Как видно из рис. 6, различие между радиусами дистанционного тушения и серой сферы возрастает с замедлением диффузии.

Взятые в совокупности формулы (1.4), (4.1) и (4.3) дают замкнутую формулировку теории дистанционного тушения, которая способна описать весь процесс, от статического до стационарного диффузионного тушения. После первой, неудавшейся попытки построения такой теории⁴⁸ к этой формулировке почти одновременно и независимо пришли три группы авторов⁸⁻¹⁰. Фактически они нашли связь — посредством формулы (4.1) — между макроскопическим уравнением (1.4), описывающим тушение донора коллективом акцепторов, и уравнением (4.3), устанавливающим, как один-единственный акцептор тушит возбуждение, распределенное в окружающем его пространстве. Эта последняя задача решалась и раньше⁴⁹, но ее связь с макрокинетикой устанавливалась иначе, например методом ячеек Вигнера — Зейтца⁵⁰. Правомерность именно такого сведения многочастичной задачи к парной, как выяснилось впоследствии^{51,52}, обеспечена бинарностью дистанционной теории. Предполагается, что акцепторы достаточно далеки друг от друга. Чтобы описанные вокруг них сферы радиуса R_s не перекрывались, должно

Перенос энергии считается кинетически контролируемым, если $k \approx k_0 \ll k_D$. Если же выполнено обратное условие, то процесс контролируется диффузией и его скорость характеризуется константой $k \approx k_D = 4\pi R D$. Поскольку $R = \text{const}$, тушение линейно ускоряется с ростом коэффициента диффузии.

В действительности дело обстоит сложнее, чем в модели серой сферы. При дистанционном тушении зависимость k от D на стадии диффузионного контроля нетушения R_s , фигурирующей в (1.5), сам

также линейна. Эффективный радиус

выполняться неравенство

$$\frac{c \cdot 4\pi R_s^3}{3} \ll 1. \quad (4.8)$$

Очевидно, что это неравенство сильнее (2.11), так как $R^*(t) \leq R_s$. Ясно также, что, когда оно выполнено, доля возбуждений, погибающих на статической стадии процесса, невелика (примерно равна $c \cdot 4\pi R_s^3/3$). Машинное моделирование показывает, что, пока эта доля не превышает 0,1, бинарное приближение удовлетворительно описывает кинетику всего процесса⁵³.

Иногда акцепторы в теории дистанционного тушения рассматриваются как серые сферы. Это уместно лишь в том случае, если дальнодействующее, но слабое тушение на коротких расстояниях сменяется более мощным механизмом. Так, например, диполь-дипольное взаимодействие при непосредственном контакте может уступить место обменному как более эффективному. Чтобы не усложнять пространственную зависимость $w(r)$, короткодействующий механизм может быть учтен феноменологически: простой заменой краевого условия (4.4) на (4.6). Если же тушение при непосредственном соприкосновении с акцептором настолько сильное, что неизбежно приводит к гибели возбуждения, то сферу можно считать «черной», чему соответствует краевое условие

$$n(R_0, t) = 0. \quad (4.9)$$

Именно с таким краевым условием решались задачи дистанционной теории в^{53, 54}. Кинетической стадии при такой постановке задачи не существует, радиус тушения всегда превосходит R и стремится к R_s при $D \rightarrow 0$ (рис. 6). В дальнейшем, однако, мы будем считать акцепторы «белыми», в согласии с (4.4). Основанием для этого является то, что кинетическая стадия при концентрационном тушении достижима и интерпретируется без привлечения дополнительных параметров.

а) Стационарное тушение

Для вычисления константы скорости стационарного тушения полезно исключить $w(r)$ из (4.1) с помощью (4.5), что дает^{8, 55}

$$k = D \int_{R_0}^{\infty} \Delta n \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi D R_Q, \quad (4.10)$$

где

$$R_Q = \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{dn}{dr} \quad (4.11)$$

есть не что иное, как параметр далекой асимптотики

$$n(r) = 1 - \frac{R_Q}{r} \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (4.12)$$

В такой постановке задача может быть решена даже в том случае, если тушение донора акцептором не может быть охарактеризовано вероятностью перехода $w(r)$, а описывается системой уравнений для матрицы плотности резонирующих состояний⁵⁶. В столь общей форме теория описывает перенос не только энергии, но и поляризации: магнитной (спиновый обмен)^{56, 57} и электрической (дефазировка молекулярных колебаний)⁵⁸. Она позволяет также учитывать силы электростатического взаимодействия между донором и акцептором, если они заряжены⁵⁹.

Здесь мы интересуемся простейшим случаем ничем не осложненной встречной диффузии частиц, между которыми возможен перенос энергии с вероятностью $w(r)$. В таком случае удается получить совершенно общие решения как для мультипольного, так и для обменного тушения, которые

очень упрощаются в предельных ситуациях кинетического (а) и диффузионного (б) контроля:

$$R_Q \approx \begin{cases} k_0/4\pi D, & R_0 > R_s, \\ R_s, & R_0 < R_s. \end{cases} \quad (4.13a)$$

Кинетическая константа скорости k_0 определена в (2.10). Что же касается эффективного радиуса черной сферы R_s , то для мультипольного механизма тушения он определен выражением^{7,8,60,61}

$$R_s = v^{2v} \frac{\Gamma(1-v)}{\Gamma(1+v)} \left(\frac{C_{DA}}{D} \right)^v, \quad (4.14)$$

а для обменного^{54,55}

$$R_s = \frac{L}{2} \ln \left(\frac{w_0 L^2 e^{2C}}{4D} \right), \quad (4.15)$$

где $v = 1/(m-2)$, а $C = 0,577$ — постоянная Эйлера.

Из этих результатов видно, что R_s монотонно возрастает при замедлении диффузии (рис. 6). Константа скорости, напротив, оставаясь постоянной на кинетической стадии, начинает падать с уменьшением D при переходе в область диффузионного контроля. Это качественно совпадает с тем, что получалось в модели серой сферы (4.7). Однако количественное согласие с последней возможно только при короткодействующем, обменном взаимодействии и только в ограниченных пределах, при $R_Q \leq R_0 + L$ ^{55,62}.

б) Т у ш а щ и й с л о й

Поскольку в диффузионном пределе тушение происходит у границ черной сферы радиуса R_s , последний может быть приближенно определен следующим образом:

$$\beta(R_s) = \frac{w(R_s) \delta^2}{D} = 1. \quad (4.16)$$

Величина $\beta(r)$, являющаяся аналогом действия, характеризует силу тушения на расстоянии r от акцептора, а δ^2/D есть время пребывания возбуждения на этом рубеже. Очевидно, что при $r > R_s$ тушение слабое, а при $r < R_s$ — сильное. Ясно также, что область сильного тушения существует лишь до тех пор, пока $R_s > R_0$, как это указано в (4.13б). В противном случае она недоступна, тушение во всем пространстве слабое и, следовательно, кинетически контролируемое.

Так как тушение вдалеке от черной сферы неэффективно, а внутри нее тушиться уже нечему, ясно, что гибель возбуждений в основном происходит в сферическом слое радиуса R_s , а δ характеризует его толщину. Если слой настолько тонок, что может рассматриваться как плоский, то $\delta^2/2D$ есть как раз время его пересечения в процессе диффузии. Однако время тушения не обязательно должно совпадать с этой величиной, поскольку слой может пересекаться неоднократно и тушение в нем неоднородно. Физически правдоподобная оценка этой величины получается из косвенных соображений. Дело в том, что величина $\beta(R_0)$ должна совпадать с естественным параметром общей теории β_m , по которому производится разграничение кинетической ($\beta_m \ll 1$) и диффузионной ($\beta_m \gg 1$) стадий тушения. Поскольку β_m определена с точностью до числа, нетрудно установить с этой же точностью, что⁶³

$$\delta = \begin{cases} vR_s, \\ L/2 \end{cases} \quad (4.17a)$$

$$L = \begin{cases} vR_s, \\ L/2 \end{cases} \quad (4.17b)$$

соответственно для мультипольного и обменного взаимодействий. Используя (2.1) и (4.17) в (4.16) и разрешая получающееся уравнение относительно R_s , нетрудно воспроизвести результаты (4.14) и (4.15) с точностью до численных

множителей, причем в мультипольном случае различие тем меньше, чем больше m .

При высокой мультипольности, как и при достаточно малых L , слой действительно можно считать тонким в том смысле, что $\delta \ll R_s$, и, следовательно, тушение осуществляется в процессе его прохождения, а не в глубине черной сферы. Однако при диполь-дипольном взаимодействии слой настолько размыт, что можно согласиться с определением $\delta^2 = R_s^2/3$, данным в^{64,33}, которое отождествляет время тушения с полным временем пребывания внутри сферы. Несовершенство этого определения обнаруживается только при больших m и при обменном тушении, где оно дает функционально неправильную зависимость $R_s(L)$. В том, что возбуждения не проникают вглубь черной сферы, можно убедиться и прямым расчетом потока $j = -4\pi r^2 (dn/dr) D$ как функции r . Он круто обращается в 0 на границе черной сферы, а производная от него характеризует распределение возбуждений по местам гибели. И то, и другое изображено на рис. 7, из которого видно, что возбуждения гибнут, не успевая войти в прямое соприкосновение с акцептором даже при умеренных β_m .

Принципиальное значение имеет и то, каким образом пересекается граница черной сферы. Время пребывания в тушащем слое может быть оценено как δ^2/D только тогда, когда движение сквозь него можно рассматривать как диффузионное. Если движение осуществляется посредством миграции с шагом λ , то считать его таковым в пространственном интервале δ можно лишь при условии

$$\delta > \lambda \approx \rho^{-1/3}. \quad (4.18)$$

При мультипольном тушении находим отсюда с помощью (4.17а), (4.14) и (3.26):

$$\rho^{(n-m)/3(m-2)} < \left[\frac{z}{(m-2)^m} \right]^{1/(m-2)}, \quad (4.19)$$

где $z = C_{DA}/C_{DD}$ — важный параметр теории, характеризующий относительную силу необратимого и обратимого переноса энергии между примесными центрами. Если последний, обусловленный взаимодействием между донорами, характеризуется большей мультипольностью, чем их взаимодействие с акцепторами ($n > m$), то диффузионный механизм имеет место лишь при низких концентрациях доноров, когда тушение в основном статическое. Диффузионно ускоренное тушение при высоких концентрациях доноров возможно только в обратной ситуации, когда тушение более короткодействующее, чем перенос ($m > n$). Если же $n = m$, то оно может реализоваться при любых концентрациях, но только при

$$z \gg 1. \quad (4.19a)$$

Наконец, если тушение обменное, тогда, согласно (4.17б) и (4.18), диффузионный механизм имеет место при

$$L\rho^{1/3} > 2. \quad (4.20)$$

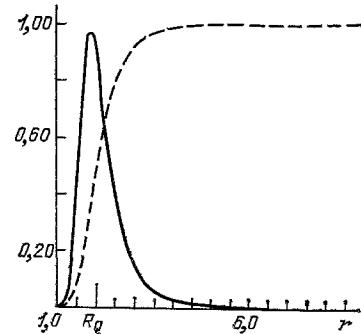


Рис. 7. Дистанционное тушение в процессе диффузии.

Штриховой линией показано уменьшение потока возбуждений на акцептор ($j(r)/j(\infty)$) по мере приближения к нему. Сплошная кривая — распределение возбуждений по местам их гибели. Расстояние измеряется в единицах R_0 — радиуса предельного сближения; $R_0 = 10$, $\beta_m = 100$.

в) Концентрационная зависимость k

В установленных границах константа скорости диффузионно ускоренного тушения следующим образом зависит от ρ . Для мультипольного тушения, форсированного мультипольной миграцией с коэффициентом диффузии (3.26), получаем из (4.14)

$$k \simeq 4\pi R_s D \simeq C_{DA}^{1/(m-2)} C_{DD}^{(m-3)/(m-2)} \rho^{(n-2)(m-3)/3(m-2)}.$$

В важном случае диполь-дипольного тушения и переноса энергии ($n = m = 6$) эту оценку полезно уточнить в соответствии с (3.25):

$$k = 8\pi\alpha^{3/4} \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} C_{DA}^{1/4} C_{DD}^{3/4} \rho. \quad (4.21)$$

Для обменного тушения в процессе диполь-дипольной диффузии

$$k \simeq 2\pi\alpha C_{DD} L \rho^{4/3} \ln \frac{w_0 L^2}{4\alpha C_{DD} \rho^{4/3}}, \quad (4.22)$$

а если обменное взаимодействие ответственно и за тушение, и за диффузию, то согласно (4.15) и (3.27)

$$k \simeq u_0 L l \exp \left(-\frac{2}{l \rho^{1/3}} \right) \left(\ln \frac{w_0 L^2 \rho^{1/3}}{u_0 l} + \frac{2}{l \rho^{1/3}} \right) \rho^{-1/3}. \quad (4.23)$$

Как видно из этих формул, диполь-дипольное тушение при дипольном переносе является исключительным в том смысле, что только в этом случае скорость концентрационного тушения линейно возрастает с плотностью доноров ρ . Если тушение осуществляется взаимодействием более высокой мультипольности, зависимость k (ρ) становится иррациональной, а в случае обменного тушения превращается в (4.22). Но только при обменном механизме диффузии тушение включается экспоненциально быстро, как в (4.23), при концентрациях, близких к максимальному возможным.

г) Нестационарное тушение

Заметим в заключение, что стационарная стадия тушения не следует, вообще говоря, сразу же за статической. Это ясно видно на примере прямоугольной модели тушащего слоя. Ей отвечает $w(r) = w = \text{const}$ при $R_0 \leq r \leq R_0 + \delta = R$, тогда как во всем остальном пространстве $w(r) = 0$. В этой модели статическое тушение таково:

$$N_0(t) = \exp \{-c4\pi R_0^2 \delta [1 - \exp(-wt)]\}.$$

Его испытывает только ограниченное число доноров, находившихся в момент возбуждения в тушащем слое. Когда оно заканчивается, т. е. при $t \gg 1/w$, развивается диффузионное тушение, скорость которого характеризуется величиной^{1,11,46}

$$k(t) = k_D \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (4.24)$$

В интервале $1/w < t < R^2/D\pi$ оно носит нестационарный характер и только при $t \gg R^2/\pi D$ выходит на стационар с $k_D = 4\pi R D$.

Точно так же обстоит дело и при протяженном взаимодействии. Нестационарной стадии отвечает изменение профиля $w(r, t)$ от начального значения, равного единице во всем пространстве, до стационарного уровня с асимптотикой (4.12). При обменном тушении статическая и стационарная стадии фактически не стыкуются между собой, и описание кинетики всего процесса можно получить, только решив уравнение (4.3). В принципе это справедливо и в отношении мультипольного тушения^{60,65}. Но чем более дальнодействующим оно является, тем труднее разделить процесс на последовательные стадии. Подставив в (4.24) вместо R эффективный радиус сильного диполь-

дипольного тушения $R_s = 0,7 (C_{DA}/D)^{1/4}$, можно получить^{66,67}

$$k(t) = 4\pi R_s D + \frac{4 \sqrt{\pi} R_s^2 \sqrt{D}}{\sqrt{t}} = 4\pi \cdot 0,7 C_{DA}^{1/4} D^{3/4} + 2 \sqrt{\frac{\pi C_{DA}}{t}}. \quad (4.25)$$

Хотя коэффициент диффузии из второго слагаемого этой формулы исключился и оно по зависимости от времени и C_{DA} стало совершенно подобным статическому $\dot{Q}(t)$, получающемуся из (2.8) при $m = 6$, неверно думать, что это одно и то же. Совпадение является чисто случайным и для любого другого m не имеет места. Тем не менее оно поучительно, так как показывает, что временной масштаб диффузионной и статической нестационарности для диполь-дипольного тушения один и тот же и, следовательно, они в принципе неразделимы. В контексте настоящей статьи нет смысла рассматривать нестационарность диффузионного тушения еще и потому, что вначале и диффузия, как выяснилось в предыдущем параграфе, является неустановившимся процессом и должна описываться совершенно иначе, чем в (4.3).

5. ПРЫЖКОВОЕ ТУШЕНИЕ

Предположим теперь, что возбуждение попадает в черную сферу одним прыжком и покидает ее точно так же. В таком случае радиус этой сферы должен быть определен как расстояние от акцептора до донора, на котором возбуждение гибнет за время пребывания на нем:

$$w(R_w) \bar{\tau} = 1. \quad (5.1)$$

Если и тушение, и перенос энергии обусловлены мультипольным взаимодействием, то с учетом (2.1а) и (3.13а), находим из (5.1):

$$R_w = \left(\frac{z}{\gamma_n} \right)^{1/m} \rho^{-n/3m}. \quad (5.2)$$

Возбуждение одним прыжком попадает внутрь такой сферы (или из нее наружу), если

$$\lambda > R_w, \quad (5.3)$$

а это значит, что

$$\rho^{(n-m)/3m} > \left(\frac{z}{\gamma_n} \right)^{1/m}. \quad (5.4)$$

Видно, что неравенства (4.19) и (5.4) противоположны по знаку. Это означает, что при $n > m$, когда диффузионный механизм реализуется при низких концентрациях доноров, при более высоких имеет место прыжковый. И наоборот, при $n < m$ с ростом ρ концентрационное тушение осуществляется сначала прыжковым способом, а потом — диффузионным. Наконец, если $n = m$, то прыжковый механизм имеет место при любых концентрациях, но лишь при

$$z = \frac{C_{DA}}{C_{DD}} \ll 1. \quad (5.4a)$$

Прыжковое тушение от диффузионного отличается не только иным определением радиуса черной сферы, но и тем, как выражается через него константа тушения (1.6). Она имеет такую структуру, что скорости тушения можно дать следующую интерпретацию. Меняя свое местоположение прыжками, в среднем через время $\bar{\tau}$, возбуждение каждый раз покрывает описанной вокруг него черной сферой радиуса R_w все новые области пространства. Их суммарный (за единицу времени) объем как раз и равен k , а число фатальных для возбуждения прыжков ck равняется количеству акцепторов, оказавшихся в этом объеме. Это и есть скорость прыжкового тушения, которая впервые была оценена в^{12,13}. Используя в (1.6) выражения (5.2) и (3.13а),

получаем:

$$k \approx \frac{4}{3} 4\pi C_{\text{DA}}^{3/m} (\gamma_n C_{\text{DD}})^{1-(3/m)} \rho^{n[1-(3/m)]/3}. \quad (5.5)$$

Видно, что зависимость k от концентрации доноров, вообще говоря, иррациональна и линеаризуется только в случае $n = m = 6$. В этом случае, как и всегда при $n = m$, она становится функционально неотличимой от своего диффузионного аналога (4.24). Различаются только зависимости k от микропараметров переноса C_{DA} и C_{DD} .

Прыжковые скорости любых иных вариантов переноса рассчитываются аналогично (5.5). В частности, для обменного тушения, ускоренного обменным переносом возбуждения, получается из (1.6), (3.9а), (3.14б) и (5.1), (2.1б)

$$k = \frac{V\pi}{3} u_0 L^3 (\eta/2)^{1/4} \exp\left(-\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\eta}}\right) \times \\ \times \left\{ \ln \left[\frac{V\pi}{2} \frac{w_0}{u_0} \left(\frac{2}{\eta} \right)^{1/4} \right] + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\eta}} \right\}^3, \quad (5.6)$$

где $\eta = (\pi/2) \rho l^3$. Этот результат существенно отличается от своего диффузионного аналога (4.23), в котором $k \propto \exp[-(4\pi/\eta)^{1/3}]$. Причина различия в том, что коэффициент диффузии не дублирует концентрационную зависимость $1/\tau$, доминирующую в (5.6). Однако выбор τ как меры времени тушения пока что в значительной степени произведен. В ⁶⁸, например, вместо τ с этой же целью использована величина τ_h , определенная соотношением $R(\tau_h) = 1/e$. Для мультипольного переноса введенное таким образом время тушения лишь численно отличается от τ . В частности, для диполь-дипольного переноса, согласно (3.12) и (3.14а), $\tau_h = \tau/2 = \tilde{\tau}$. Однако при обменном взаимодействии

$$\frac{1}{\tau_h} = 2u_0 \exp\left[-\left(\frac{6}{\eta}\right)^{1/3}\right],$$

как это видно из асимптотической оценки $R(t)$, получающейся из (2.9) заменой $c \rightarrow \rho/2$, $w_0 \rightarrow 2u_0$ и $L \rightarrow l$. Использование τ_h вместо τ сближает прыжковую оценку скорости с диффузионной, хотя и не устраняет полностью существующих между ними различий. С другой стороны, τ_h ничем не предпочтительнее τ , так как на уровне оценок вообще нельзя отдать предпочтения тому или иному выбору времени тушения. Проистекающая из-за этого неоднозначность может быть преодолена только более последовательными теориями, которые мы и рассмотрим ниже.

а) Марковская модель

Как явствует из вышеизложенного, прыжковый механизм тушения является естественной альтернативой диффузионному, хотя последний и рассматривался долгое время как единственно возможный. Необходимость перехода к прыжковому описанию процесса, происходящего в достаточно малой зоне тушения, до сих пор не до конца осознана.

Между тем имеется несколько фундаментальных обоснований прыжкового механизма, первое из которых было дано в работе автора ¹³. Оно основывается на предположении о некоррелированной смене акцепторного окружения в процессе случайных блужданий возбуждения по неупорядоченной системе. Это позволяет считать вероятность тушения, внезапно изменяющуюся во время прыжков, некоррелированным чисто разрывным марковским процессом $W(t)$, а плотность возбуждений

$$N(t) = \left\langle \exp\left[-\int_0^t W(t') dt'\right] \right\rangle \quad (5.7)$$

— функционалом от него. Некоррелированность последовательных значений W означает, что вероятность погибнуть на i -м доноре, складывающаяся из вероятностей тушения всеми окружающими акцепторами ($W_i = \sum_k w_{ik}$),

не зависит от того, какова была эта сумма на предыдущем, i — 1-м доноре, откуда возбуждение было передано на данный. Иными словами, вероятность реализации W после прыжка, до которого имело место W' , такова:

$$f(W', W) = G(W), \quad (5.8)$$

где $G(W)$ — плотность равновесного распределения доноров по вероятностям тушения, такая же, как и $G(U)$ в (3.7).

Очевидно, что некоррелированным может быть только прыжковый механизм тушения. Если миграция осуществляется мелкими шагами, складывающимися в континуальную диффузию, то каждый из них лишь незначительно изменяет W' . Чтобы новое значение W реализовалось с равновесной вероятностью, независимо от предшествующего, шаг миграции должен быть велик по сравнению с радиусом черной сферы, описанной вокруг возбуждения. Только в этом случае распределение акцепторов в ней и ближайшей ее окрестности после каждого прыжка будет совершенно новым, ничем не напоминающим предыдущее. В этих предположениях усреднение по всевозможным реализациям $W(t)$, обозначенное в (5.7) угловыми скобками, выполнимо в общем виде¹³. Оно приводит к интегральному уравнению Вольтерра, которое неоднократно использовалось для решения близких задач нелинейной оптики⁶⁹, спектроскопии^{70, 71, 72} и химической кинетики⁷³:

$$N(t) = N_0(t) e^{-t/\tau_0} + \frac{1}{\tau_0} \int_0^t N_0(t-t') e^{-(t-t')/\tau_0} N(t') dt'. \quad (5.9)$$

Функция $N_0(t)$, описывающая статическую кинетику (2.4), является ядром этого уравнения, а τ_0^{-1} — частота прыжков, которые в марковской теории представляют собой пуассоновский процесс. Вид ядра специфичен для каждой из вышеперечисленных задач, но свойства решения являются общими: вначале развивается статическая кинетика, а в конце — экспоненциальная, как в (1.3).

Если скорость статического тушения есть q , как в (2.8а), то миграция считается медленной, пока $q\tau_0 \gg 1$, и быстрой в противном случае. При медленной миграции тушение в основном заканчивается на статической стадии, а оставшиеся после этого возбуждения гибнут со скоростью τ_0^{-1} , одним прыжком выбирайсь из неблагоприятной области, обдененной акцепторами¹³. Если же миграция быстрая, то большинство возбуждений гибнет по закону (1.3б) с константой¹³

$$k = \frac{1}{\tau_0^2} \int_0^\infty Q(t) e^{-t/\tau_0} dt = \int_0^\infty \dot{Q}(t) e^{-t/\tau_0} \frac{dt}{\tau_0}, \quad (5.10)$$

где $Q(t)$ определено в (2.6). Используя это определение, имеем^{74, 75}

$$k = \int_{R_0}^\infty w(r) d^3r \cdot [1 + w(r) \tau_0]^{-1}. \quad (5.11)$$

б) Концентрационная зависимость k

С помощью этой формулы легко обосновать сделанные в терминах черных сфер оценки прыжковой скорости тушения. Определив радиус этих сфер соотношением $w(R_w) \tau_0 = 1$, можно воспользоваться прямоугольной аппроксимацией подынтегрального выражения в (5.11), считая его равным

$1/\tau_0$ при $R_0 < r < R_w$ или 0 во всем остальном пространстве. В пренебрежении R_0 этот способ оценки k немедленно приводит к формуле, отличающейся от (1.6) только заменой $\bar{\tau}$ на τ_0 .

Прямое вычисление интеграла (5.11) при $R_0 = 0$ уточняет только численный коэффициент в k . При дипольном тушении оно дает

$$k = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi R_w^3}{3\tau_0} = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \rho \sqrt{C_{DA} C_{DD}}, \quad (5.12)$$

где $R_w = (C_{DA}\tau_0)^{1/6}$. Если, однако, не пренебречь R_0 , то с ростом $1/\tau_0$ непременно создастся ситуация, когда R_w станет меньше R_0 и поправочным членом в знаменателе (5.11) можно будет пренебречь. В такой ситуации, которая вначале именовалась «сверхмиграцией»¹³, воспроизводится формула (2.10), устанавливающая верхний, кинетический предел скорости тушения. Переход от миграционно-ускоренной стадии тушения к кинетической при диполь-дипольном взаимодействии описывается формулой

$$k = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi R_w^3}{3\tau_0} \left[1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{R_0}{R_w} \right)^3 \right], \quad (5.12a)$$

получающейся в общем случае из (5.11)²³.

При обменном тушении, ускоренном прыжками, оценка k в модели черных сфер радиуса $R_w = (L/2) \ln w_0 \tau_0$ дает практически то же, что и прямой расчет⁷⁶:

$$k = \frac{\pi L^3 \ln^3 (w_0 \tau_0)}{6\tau_0}. \quad (5.13)$$

Если перенос возбуждения обусловлен диполь-дипольным взаимодействием, то в качестве τ_0 следует использовать выражение (3.8), благодаря которому зависимость константы от ρ оказывается почти квадратичной, а не линейной, как в (5.12). В принципе эта зависимость позволяет идентифицировать не только взаимодействие, осуществляющее тушение, но и его механизм. Согласно (4.22), при обменном тушении в процессе диффузии $k \propto \rho^{4/3}$, а при прыжковом зависимость $k(\rho)$, согласно (5.13) и (3.8), близка к квадратичной. Такого рода зависимость, обнаруженная при тушении эрбием ионов иберия в фосфатных и боратных стеклах^{77,78}, возможно, свидетельствует в пользу прыжкового обменного тушения, усиленного диполь-дипольным переносом. Если же обменным является не только тушение, но и перенос возбуждения, то в качестве τ_0 в (5.13) следует

использовать $\tilde{\tau}$ из (3.9а), а еще лучше $\bar{\tau}$ из (3.14б). При такой подстановке зависимость $k(\rho)$ становится экспоненциально резкой, как и в (4.23), то есть тушение вспомогательно включается при критической концентрации, устанавливающей соотношением $\eta_c = (\pi/2) \rho_c l^3 = 1$ ⁶⁸. Так же обстоит дело при прыжковом захвате в ловушку мигрирующего по примесным центрам электрона⁷⁹.

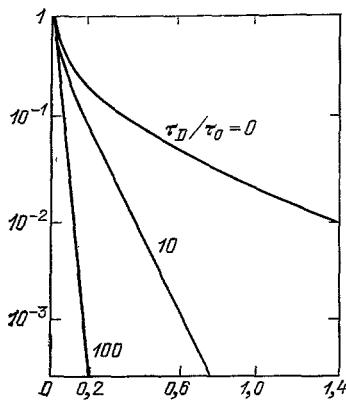


Рис. 8. Изменение со временем вероятности «выжить» $P = \exp(-t/\tau_D) N(t)$ при различных соотношениях τ_D/τ_0 ⁸⁰.

дипольное тушение с ростом $1/\tau_0$ превращается в квазиэкспоненциальное, ускоренное прыжками (рис. 8). Последнее удается аналитически описать во всем диапазоне времен: от нестационарной до стационарной стадии⁷⁴. Бла-

в) Кинетика тушения

Обратимся теперь к кинетике прыжкового тушения. Временное решение уравнения (5.9) было найдено численными методами⁸⁰, что позволило проследить, как квазистатическое

годаря этому появляется возможность уточнить кинетическое описание концентрационного тушения как в начале процесса, так и в конце его. При мультипольном тушении ⁷⁴

$$N(t) = \begin{cases} \exp\left\{-\left(q/t\right)^{3/m}[1+(t/\tau_0)]\right\} & \text{при } t \ll \tau_0, \\ \exp(-\delta c - kct) & \text{при } t \gg \tau_0. \end{cases} \quad (5.14a)$$

Сравнивая с (1.3), видим, что начальная, квазистатическая стадия процесса корректируется незначительно, а доля частиц, успевавших погибнуть на этой стадии, $1 - e^{-\delta c} \approx \delta c$, невелика. При мультипольном тушении она равна

$$\delta c = \left(1 - \frac{3}{m}\right) (q\tau_0)^{3/m} \Gamma\left(\frac{3}{m} + 1\right) \approx \frac{4\pi R_w^3 c}{3},$$

а если и тушение, и перенос диполь-дипольные, то с учетом (3.8)

$$\delta c = \sqrt{\frac{3\pi z}{8}} \frac{c}{\rho}, \quad (5.15)$$

где $\sqrt{z c/\rho} \approx \sqrt{q\tau_0} \ll 1$, так как миграция считается быстрой.

г) К орреляция в ероятностях тушения

Вернемся теперь к ограничениям общности вышеизложенной теории. Сни вытекают из того, что процесс флюктуаций вероятности тушения считается марковским и некоррелированным. Строго говоря, он не является таковым, даже если доноры образуют пространственно-упорядоченную структуру, располагаясь в узлах некоей расширенной кристаллической решетки. Существует конечная вероятность того, что возбуждение, ближдающееся по такой квазирешетке, возвращается на центр, где оно уже побывало, и притом неоднократно. Следовательно, вероятность тушения, отвечающая этому центру, встречается чаще, чем ей положено в соответствии с равновесной статистикой, и равенство (5.8) нарушается. Однако предпринятая в ⁷⁵ проверка теории показала, что ее выводы остаются в силе, если в (5.11) произвести замену τ_0 на

$$\bar{\tau} = \int_0^\infty R(t) dt.$$

Позднее этот результат был подтвержден в ⁸¹. При делокализации возбуждения по регулярной решетке кинетика его истечения отличается от экспоненциальной (марковской) только долговременной диффузионной асимптотикой, учитывающей возврат возбуждения на исходный центр.

В качестве примера в ^{75, 81} рассматривался процесс, кинетика которого известна на всей временной оси ³⁵. Этот процесс осуществляется если возбуждение способно передаваться только соседним узлам простой кубической решетки. Для него $\bar{\tau} = 1,5\tau_0$. В более общем случае

$$\bar{\tau} = \xi\tau_0, \quad (5.16)$$

Таблица I

Решетка	Простая кубическая	ОЦК	ГЦК
$m = 6$	$\xi = 1,266$	1,214	1,211
8	1,404	1,307	1,299
10	1,464	1,342	1,328
∞	1,517	1,393	1,345

где ξ есть среднее число возвратов на исходный центр, соответственно удлиняющее время пребывания на нем. Если перенос осуществляется мультипольным взаимодействием, то возможны переходы на сколь угодно удаленные центры. В таком случае ξ зависит и от структуры решетки, и от порядка мультипольности m . Заметиванные из ⁸² данные, приводимые в табл. I, дают достаточное представление о масштабе этой величины. Последняя стро-

ка отвечает переходам только между ближайшими узлами, и ее можно рассматривать как относящуюся к обменному взаимодействию. Очевидно, что поправка, связанная с эффектом возврата, невелика и тем меньше, чем протяженнее взаимодействие.

д) Учет случайного расположения доноров

Более существенна и труднее осуществима коррекция теории, связанная со спецификой случайных блужданий возбуждения по неупорядоченной системе. При последовательном подходе к этой проблеме необходимо стараться с уравнений, которые обобщают (3.1), учитывая тушение возбуждения на акцепторах:

$$\dot{n}_i = - \sum_l u_{il} n_l + \sum_l u_{li} n_l - \sum_k w_{ik} n_i. \quad (5.17)$$

Основная трудность состоит в том, что решение этих уравнений должно быть усреднено по случайному распределению не только акцепторов, но и доноров. Последнее, как мы видели, не удается строго сделать даже в отсутствие тушения. Авторы, ставившие перед собой такую задачу, были вынуждены решать ее в определенных предположениях, не всегда контролируемых и трудно сопоставимых.

Предложено несколько разных подходов, учитывающих отличие прыжкового тушения в неупорядоченной системе доноров от описанного выше процесса, развивающегося в «эквивалентной» регулярной структуре. Хронологически первым из них является развитая в ¹⁹ теория, линейная по концентрации доноров ρ . Однако кинетика тушения возбуждения, совершенно так же, как и его делокализация, рассмотренная в гл. 3, описываются линейной теорией только на самой ранней, нестационарной стадии процесса. Для этой стадии диполь-дипольного тушения вместо (5.14а) в ¹⁹ получено

$$N(t) = \exp \left[-V \overline{q} t \left(1 + \frac{9}{4\pi} \sqrt{\frac{3t}{2\tau_0}} \right) \right] = \\ = \exp \left[-c \left(\frac{4\pi}{3} \sqrt{\pi C_{DA} t} + 2\pi^2 \rho \sqrt{C_{DA} C_{DD}} t \right) \right]. \quad (5.18)$$

Как и прежде, поправка к статическому слагаемому невелика, поскольку $t \ll \tau_0$, но она функционально иначе зависит от времени, чем в (5.14а). По чистой случайности эта временная зависимость линейна, а соответствующий коэффициент пропорциональности только численным множителем отличается от константы (5.12). Вследствие этого его иногда отождествляют с последней, что совершенно неправильно. Как установлено в ¹⁹, при иной мультипольности тушения поправочное слагаемое иррациональным образом зависит от времени, и, следовательно, не имеет ничего общего с экспоненциальной асимптотикой тушения на временах $t \gg \tau_0$.

Последняя была рассмотрена Зусманом ¹⁴, который установил, что стационарная плотность возбуждений на донорах, окружающих акцептор, равна отношению времен их опустошения при наличии тушения и в отсутствие такового:

$$n(r_n) = \left\langle \left(W_n + \sum_{n'} u_{nn'} \right)^{-1} \right\rangle \left\langle \left(\sum_{n'} u_{nn'} \right)^{-1} \right\rangle^{-1}.$$

Выполнив усреднение по хаотическому распределению доноров и используя результат в (4.1), он получил

$$k = \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^\infty \dot{Q}(t) R_0(t) dt = - \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^\infty Q(t) \dot{R}_0(t) dt. \quad (5.19)$$

Эта формула естественно обобщает определение k , данное в (5.10). Она не была оценена по достоинству, так как в приложении к ¹⁴ был приведен сомнительный результат, претендующий на описание кинетики тушения на всей временной оси. Получающаяся из него поправка к статическому слагаемому на нестационарной стадии тушения отличается от установленной в (5.18) не только по величине, но и по знаку.

Ввиду этого немаловажно, что формула (5.19) получила независимое подтверждение в работах Вугмейстера ¹⁵. Им было получено уравнение, естественно обобщающее (5.9) на случай немарковского процесса истечения:

$$N(t) = N_0(t) R_0(t) - \int_0^t N_0(t-t') \dot{R}_0(t-t') N(t') dt'. \quad (5.20)$$

Недавно это уравнение было иным способом воспроизведено в ⁸³. Единственное, что потребовалось авторам, — это предположение о некоррелированном изменении в процессе блужданий не только акцепторного, но и донорного окружения. В оригинальных работах Вугмейстера, посвященных магнитному резонансу, рассматривалось только спиновое, то есть диполь-дипольное взаимодействие, когда, согласно (2.8а) и (3.6), (3.9),

$$N_0 = \exp(-V\sqrt{q}t), \quad \text{а} \quad R_0 = \exp\left(-\sqrt{\frac{2t}{\tilde{\tau}}}\right). \quad (5.21)$$

В этом случае из (5.20) получается следующее определение скорости прыжкового тушения:

$$\bar{W} = ck = \sqrt{\frac{q}{2\tilde{\tau}}} = \frac{8\pi^3}{9} \sqrt{C_{DA}C_{DD}} \rho c. \quad (5.22)$$

Точно такой же результат получается и из формулы (5.19), если в ней использовать (5.21).

Эти результаты могут быть несколько улучшены, если принять во внимание преимущества частичного учета возврата возбуждения на исходный центр. Такая коррекция целесообразна, так как истечение не обратимым, а следовательно, и некоррелированным процессом. Если центры расположены близко, соответствующие им вероятности U мало отличаются и чаще повторяются, чем предписывается статистикой. Чтобы учесть это, в уравнении (5.20) достаточно заменить $R_0(t)$ на $R(t)$ ⁸⁴, что дает

$$N(t) = N_0(t) R(t) - \int_0^t N_0(t-t') \dot{R}(t-t') N(t') dt'. \quad (5.23)$$

Соответственно и в формуле (5.19) следует заменить R_0 на R , а $\tilde{\tau}$ на $\bar{\tau}$:

$$k = -\frac{1}{\bar{\tau}} \int_0^\infty Q(t) \dot{R}(t) dt = \frac{\bar{Q}}{\bar{\tau}}. \quad (5.24)$$

Именно так, на основании интуитивных соображений, оценивалась константа тушения и в первоначальном варианте теории ¹²: через среднюю эффективность тушения возбуждения на доноре \bar{Q} , отнесенную к средней длительности пребывания на нем $\bar{\tau}$. Используя (3.12) в (5.24), находим

$$k = \frac{8\pi^3}{9} \frac{\sqrt{C_{DA}C_{DD}} \rho}{\sqrt{2}}. \quad (5.25)$$

Численное отличие этого результата от (5.12) целиком обусловлено тем, что в (5.10) процесс миграции считался марковским с $\bar{\tau} \equiv \tau_0$ и $R = \exp(-t/\tau_0)$,

тогда как в действительности он таковым не является и распределение времен $-\dot{R}(t)$, получающееся из (3.12), неэкспоненциально.

Поскольку немарковским процесс тушения является только в прыжковом пределе, иногда считается, что этой его особенностью можно пренебречь ради единообразного описания прыжкового и диффузионного механизма^{15,85}. Судя по результатам, полученным такой ценой в⁸⁶, они могут быть воспроизведены с помощью псевдомарковской функции истечения $\tilde{R}_0 = \exp(-t/\tilde{\tau})$, если использовать ее в (5.19) вместо R_0 . Как видно из табл. II, это увеличива-

Таблица II

Формула	(5.12)	(5.25)	(5.19)		
Численный коэффициент	$\sqrt{\frac{\pi}{3}}$	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{\pi}$	$\sqrt{\frac{\pi}{2}}$
Литература	12, 13	84	14, 15	85	33, 86

ет константу скорости в $\sqrt{\pi/2}$ раз. Ровно во столько же раз больше результата (5.25), принятого за 1, константа прыжкового тушения, рассчитанная Хубером в^{33,86}. Это совпадение неслучайно: рецепт расчета k , полученный Хубером, совпадает с формулой (5.24), в которой, однако, надлежит использовать $\tilde{R} = \exp(-t/\tilde{\tau})$. Если это сделать, то воспроизводится формула (5.10), отвечающая эквивалентной упорядоченной решетке доноров, но с временем истечения $\tilde{\tau}$ вместо τ_0 . По-видимому, метод «усредненной t -матрицы», использованный Хубером, превращает тушение в марковский процесс. Неудивительно поэтому, что его временное развитие лучше согласуется с точным решением для упорядоченных систем, чем для неупорядоченных⁸⁷. Согласно табл. II пренебрежение возвратом возбуждения сильнее завышает результат, чем немарковость. Но по счастливому совпадению ближе всего к величине, принятой здесь за эталон, самая первая оценка константы тушения (5.12), полученная в^{12,13}. Другие марковские оценки, приведенные в последних столбцах таблицы, получаются из нее простой заменой τ_0 на $\tilde{\tau}$ и τ_0 на $\tilde{\tau}$ соответственно.

6. РАЗДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ И СТАДИЙ ТУШЕНИЯ

Сопоставление неравенств (4.18) и (5.3) показывает, что области диффузионного и прыжкового тушения, вообще говоря, не стыкуются между собой. Они разделены промежутком, в котором

$$\delta < \lambda < R_w. \quad (6.1)$$

Чтобы описывать тушение, происходящее в этой области, и плавный переход через нее от диффузионного к прыжковому механизму, необходим более общий подход к проблеме. Ее следует рассматривать как проблему случайных блужданий возбуждения вокруг акцептора, осуществляющего дистанционное тушение. В стационарной постановке марковская формулировка этой проблемы дается уравнением^{63,85}

$$-\frac{n(\mathbf{r})}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_0} \int f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}') d^3r' = w(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (6.2)$$

От уравнения (4.5) оно отличается тем же, что и уравнение Эйнштейна — Смолуховского от уравнения диффузии. Благодаря такому обобщению в нем можно перейти как к диффузионному пределу, так и к прыжковому.

а) Обменное тушение

Существует также возможность решить уравнение (6.2) в общем виде при специальном выборе ядра

$$f(r, r') = \frac{\Phi(|r - r'|) - \Phi(r + r')}{8\pi rr'}. \quad (6.3)$$

С этой целью в ⁶³ было выбрано ядро Торри:

$$\Phi(x) = \frac{\exp(-x/\lambda_0)}{\lambda_0}. \quad (6.4)$$

Строго говоря, оно отвечает прыжковой миграции сольватированного электрона, но в данном контексте рассматривается как модель, допускающая точное аналитическое решение. Единственным параметром этой модели является среднеквадратическая длина прыжка

$$\lambda^2 = 3 \int_0^\infty x^2 \Phi(x) dx = 6\lambda_0^2, \quad (6.5)$$

через которую естественным образом определен коэффициент диффузии:

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau_0} = \frac{\lambda_0^2}{\tau_0}. \quad (6.6)$$

Поскольку распределение по длине прыжков экспоненциально, оно моделирует только обменный перенос возбуждения, которому согласно (3.22) присуще такое поведение при больших r .

Как установлено в ⁶³, общее решение задачи по-прежнему представимо в виде

$$k = 4\pi DR_Q, \quad (6.7)$$

в котором D определено в (6.6), а R_Q — параметр асимптотического решения (4.12), удовлетворяющего уравнению (6.2). Такое решение было найдено в ⁶³ для обменного тушения вида (2.16) в пренебрежении собственным объемом частиц, то есть при $R_0 = 0$. Это позволяет разграничить механизмы дистанционного тушения триплетных возбуждений, мигрирующих по сплошной среде.

Прямой расчет подтверждает, что в области диффузионного тушения ($L/2 \gg \lambda_0$) остается в силе результат (4.15). В противоположном случае ($L/2 \ll \lambda_0$) имеет место формула

$$R_Q = R_w - \lambda_0 \operatorname{th} \frac{R_w}{\lambda_0}, \quad (6.8)$$

где $R_w = L \ln(w_0 \tau_0)/2$ — прыжковый радиус черной сферы при обменном тушении. В области прыжкового тушения ($R_w \ll \lambda_0$) гиперболический тангенс может быть разложен в ряд по малому аргументу, что дает

$$R_Q = \frac{R_w^3}{3\lambda_0^2}.$$

Подстановка этого выражения вместе с (6.6) в формулу (6.7) воспроизводит полученный ранее результат (5.13), относящийся к прыжковому тушению при обменном взаимодействии. Если же $R_w \gg \lambda_0$, то из (6.8) получается

$$R_Q = R_w - \lambda_0. \quad (6.9)$$

Таков эффективный радиус тушения в промежуточной области, ограниченной неравенствами (6.1): $L/2 \ll \lambda_0 \ll R_w$. Поскольку он практически совпадает с R_w , есть соблазн оценивать константу скорости в промежуточной области в приближении черной сферы, полагая $k = 4\pi R_w D$. Такая конструкция дает основания рассматривать механизм тушения как «смешанный», поскольку R_w является параметром прыжкового механизма, а D — диффузионного. Это

название было предложено еще и потому, что в области, ограниченной неравенствами (6.1), попадание возбуждения в черную сферу происходит одним прыжком, а для ее пересечения (достижения) требуется много прыжков, складывающихся в континуальную диффузию.

Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что идеология черных сфер в промежуточной области сохраняет лишь эвристическую ценность, а как расчетный метод утрачивает свое значение⁸⁸. Ошибка, которую вносит

ее использование в расчет эффективного радиуса тушения, хотя и мала, но все же больше существующего в этой области различия между диффузионной и прыжковой оценкой радиуса черной сферы

$$R_w - R_Q = \lambda_0 > \lambda_0 \frac{L \ln(2\lambda_0/L)}{\lambda_0} = R_w - R_s.$$

Из этих сопоставлений следует, что в промежуточной области $R_w > R_s > R_Q$, так что пренебрежение λ_0 в (6.9) приводит к иллюзорному увеличению константы скорости по сравнению с диффузионной, тогда как на самом деле она меньше ее. Иными словами, при переходе из диффузионной области в промежуточную по мере роста λ_0 отношение $k/k_D = R_Q/R_s$ не возрастает (как это было показано на рис. 3 в⁶³), а монотонно, хотя и весьма незначительно, убывает (рис. 9). Более того, различие между диффузионным и смешанным механизмом, как установлено в⁶², вообще исчезает, если тушение становится контактным, то есть осуществляется в непосредственной близости от акцептора: в тонком слое толщины $\delta \ll R_s - R_0$. В этом случае промежуточная область вытесняется вовсе и диффузионное тушение непосредственно переходит в прыжковое.

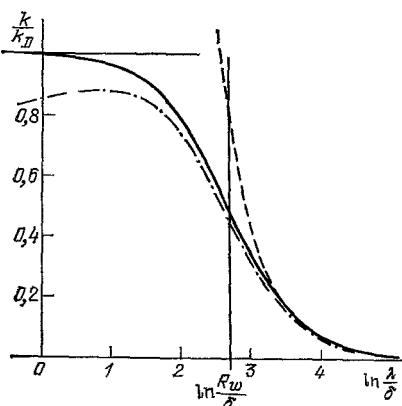


Рис. 9. Переход от диффузионного тушения к прыжковому с удлинением λ_0 при постоянном τ_0 .

Сплошная кривая — R_Q , штриховая — R_w , штрихпунктирное приближение (6.8) (все — в ед. R_s). Постоянная $R_w/\delta = 15$.

нным механизмом, как установлено в⁶², вообще исчезает, если тушение становится контактным, то есть осуществляется в непосредственной близости от акцептора: в тонком слое толщины $\delta \ll R_s - R_0$. В этом случае промежуточная область вытесняется вовсе и диффузионное тушение непосредственно переходит в прыжковое.

б) Дипольное тушение

При диполь-дипольном дистанционном тушении промежуточная область уже, чем при обменном. И хотя константа скорости в ее пределах изменяется не очень сильно, весьма важно знать, как именно, если стремиться к решению обратной задачи: вычислению z из измеренной величины k . Поэтому представляет определенную ценность найденное в⁸⁵ общее решение уравнения (6.2) для дипольного тушения, ускоренного дипольным переносом. В нем использовалось $\tilde{\tau}$ вместо τ_0 и ядро (3.22), которое после подстановки (3.6) и выполнения интегрирования по времени приобретает следующий вид:

$$f(x) = \rho \left\{ 1 - \frac{1}{2} \alpha \tau \exp\left(\frac{\pi a^2}{4}\right) \left[1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{\pi a^2}{4}}\right) \right] \right\}, \quad (6.10)$$

где $a = 4\pi\rho x^3/3 = (x/\lambda)^3$, а $x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Именно это распределение по длинам прыжков x изображено на рис. 4. Оно универсальным образом зависит от единственного параметра x/λ , как и распределение ближайших соседей, и не слишком отличается от него по форме. Однако решение уравнения (6.2) с таким ядром возможно только численными методами. Его результат представлен на рис. 10⁸⁵, где по оси ординат отложена величина $\Phi(\alpha)/\alpha = k/k_D$, то есть то же, что и на рис. 9, а $\alpha \approx z^{1/4}/2$. Видно, что оценки k в диффузионном и прыжковом пределе являются асимптотическими по отношению к общему решению и достигаются при $z \rightarrow \infty$ и $z \rightarrow 0$ соответственно, как об этом

свидетельствуют критерии их применимости (4.19а) и (5.4а). Насколько сильными являются эти неравенства, заранее неизвестно, поскольку это зависит от численных коэффициентов в (4.19) и (5.4), точно не установленных. Рис. 10 позволяет внести ясность в этот вопрос. Из него видно, что расчет k с точностью до 10% по асимптотическим формулам (4.21) и (5.12) с заменой τ_0 на τ возможен всюду, за исключением промежуточной области, ограниченной неравенствами

$$0,2 < \alpha < 2 \text{ или } 3 \cdot 10^{-2} < z < 3 \cdot 10^2. \quad (6.11)$$

Поскольку константа скорости в этой области изменяется всего лишь на порядок, ясно, что требуется измерять ее с очень высокой точностью, чтобы, воспользовавшись подобного рода графиком, определить, при каком z осуществляется тушение.

Высокие требования предъявляются и к теоретической кривой, изображенной на графике, от которой зависит надежность решения обратной задачи. Между тем мы видели, что даже ее асимптотики при настоящем состоянии теории известны с точностью до коэффициентов порядка 1.

Ввиду этого самым распространенным способом идентификации механизма тушения является проверка его на самосогласованность. Исследуя статическую концентрацию тушения в пределе медленной миграции (низкой концентрации доноров, высокой концентрации акцепторов), находят C_{DA} . Затем в противоположной ситуации (быстрой миграции) измеряют k и, зная C_{DA} , рассчитывают C_{DD} по асимптотической формуле, отвечающей диффузионному или прыжковому механизму. Если получившаяся величина C_{DD} отвечает критерию применимости этой формулы ($C_{DD} \ll C_{DA}$ для диффузионного и $C_{DD} \gg C_{DA}$ — для прыжкового механизма), то обработка данных самосогласована. В противном случае необходимо остановить выбор на альтернативном механизме тушения.

в) Кинетический предел

В некоторых случаях эти механизмы различимы феноменологически. Речь идет о таких твердых растворах, в которых осуществимо полное заполнение донорами всех узлов решетки вплоть до предельной концентрации ρ_0 , отвечающей их упорядоченному расположению. Такова, в частности, ситуация в системе $\text{LaF}_3 - \text{NdF}_3$, исследованной в ⁸⁹. Авторы этой работы пришли к выводу, что кинетический предел скорости тушения достигается только при прыжковом механизме, тогда как при диффузионном скорость должна возрастать без насыщения вплоть до $\rho \leq \rho_0$.

Справедливость этого заключения можно обосновать, пользуясь асимптотическими оценками констант. При этом удобно ввести следующие обобщенные концентрации:

$$\tilde{c} = \frac{4}{3} \pi \sqrt{C_{DA}} c, \quad \tilde{\rho} = \frac{4}{3} \pi \sqrt{C_{DD}} \rho, \quad (6.12)$$

через которые универсально выражаются скорости статического дипольного тушения ($q = \pi \tilde{c}^2$) и делокализации ($1/\tau_0 = \pi \tilde{\rho}^2/6$). Кинетическая константа скорости, получающаяся из (5.12а) при $R_0 \gg R_w$, зависит от $\tilde{\rho}_0 = \sqrt{C_{DD}}/R_0^3$, если считать $\rho_0 = (4\pi R_0^3/3)^{-1}$, так что

$$\bar{W}_0 = ck_0 = \sqrt{z} \tilde{c} \tilde{\rho}_0. \quad (6.13)$$

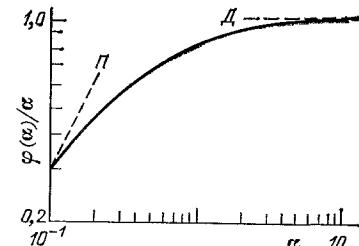


Рис. 10. Изменение константы скорости дипольного тушения, форсированного дипольным переносом возбуждения с изменением $\alpha = (C_{DA}/C_{DD})^{1/4}/2$.

Штриховой линией показано поведение этой величины в областях, где справедливы прыжковая (П) и диффузионная (Д) аппроксимации.

Диффузионная скорость тушения с константой (4.21) имеет вид

$$\bar{W}_D = \frac{0.5\alpha^{3/4} \tilde{c} \tilde{\rho}}{z^{1/4}}, \quad (6.14)$$

тогда как прыжковая, с константой (5.12), в этих координатах не зависит от z :

$$\bar{W}_J = 1.4 \tilde{c} \tilde{\rho}. \quad (6.15)$$

Необходимо установить единую меру скорости тушения, чтобы проследить за ее изменением от статической стадии до кинетической. В качестве таковой обычно используется W_s — «стационарная вероятность» тушения, определенная соотношением

$$\frac{1}{W_s} = \int_0^\infty N(t) dt. \quad (6.16)$$

Впервые введенная в ⁹⁰, она нашла впоследствии широкое применение как характеристика неэкспоненциально развивающихся процессов ^{1,3,91}, каковым, в частности, является статическое тушение. Когда тушение намного опережает внутрицентровой спад возбуждения, стационарная вероятность определяет выход люминесценции:

$$\eta = \frac{1}{1 + W_s \tau_D} \approx \frac{1}{W_s \tau_D} \ll 1.$$

Полагая $N(t) = N_0(t)$, нетрудно установить, что при статическом дипольном тушении

$$W_s = \frac{q}{2} = \frac{\pi c^2}{2}, \quad (6.17)$$

тогда как на миграционно-ускоренной стадии прыжкового тушения, согласно (5.146) и (5.15),

$$W_s \approx ck(1 + \delta c) \approx \tilde{c} \tilde{\rho} \left(1 + \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \frac{\tilde{c}}{\tilde{\rho}} \right) = \tilde{c} \tilde{\rho} + \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \tilde{c}^2. \quad (6.18)$$

Последним слагаемым в скобках оценена доля частиц, находившихся внутри черных сфер в момент возбуждения системы и погибших, не покидая их, на так называемой «мгновенной» или квазистатической стадии тушения *).

Приравнивая скорости (6.17) и (6.18), можно грубо установить границу между статическим и прыжковым тушением. Ей отвечает

$$\tilde{\rho}' = \frac{\pi c}{2}. \quad (6.19)$$

Эта концентрация значительно меньше $\tilde{\rho}_0$ в силу принятого с самого начала условия (2.5): $\tilde{c} \ll \tilde{\rho}_0$, обеспечивающего неупорядоченность в расположении акцепторов. Аналогичным образом устанавливается граница между прыжковым и кинетическим тушением: приравнивая (6.18) и (6.13), имеем

$$\tilde{\rho}'' = \sqrt{z} \tilde{\rho}_0. \quad (6.20)$$

*) Заметим в этой связи, что в ⁹² предложена эмпирическая формула для W_s , которая как будто бы наилучшим образом аппроксимирует результаты машинного моделирования прыжкового тушения, выполненного в этой работе. Из нее, в частности, следует, что все теоретические оценки скорости этого процесса завышены в несколько раз. Однако этот вывод, как и аппроксимация, на которой он основывается, не внушают доверия. Последняя качественно неправильно описывает концентрационную зависимость мгновенного тушения, полагая ее линейной по \tilde{c} , а не квадратичной, как в (6.18).

Найденная точно таким же образом для диффузионного механизма, она оказывается за пределами интервала $(0, \tilde{\rho}_0)$. Максимальное значение диффузионной скорости, которое достигается при $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}_0$, равно $\alpha^{3/4} \tilde{c} \tilde{\rho}_0 / 2z^{1/4}$. Иллюстрирующая эти результаты схема изменения $W_s(\tilde{\rho})$ при диффузионном и прыжковом механизме тушения изображена на рис. 11. Поскольку кинетический предел скорости при диффузионном тушении недостижим, ясно, что при его обнаружении следует отдать предпочтение прыжковому механизму.

г) Квазистатическое тушение

Как правило, лапласовский образ кинетики тушения

$$\tilde{N}(s) = \int_0^\infty N(t) e^{-st} dt$$

рассчитывается гораздо легче, чем сама кинетика. Воспользовавшись этим, можно получить более реалистическое представление о зависимости $W_s(\tilde{\rho}) = 1/\tilde{N}(0)$. Оказывается, что миграция заметно ускоряет тушение даже при $\tilde{\rho} < \tilde{\rho}'$. Это подтверждается прямым расчетом кинетики процесса при $\tilde{\rho} = \tilde{c}$,

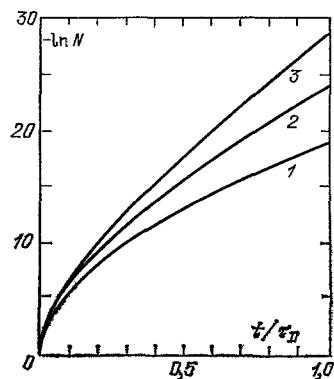


Рис. 12. Кинетика концентрационного тушения при $z = 1,6 \cdot 10^4$ (1), 1 (2) и $6,3 \cdot 10^{-3}$ (3), рассчитанная в трехчастичном приближении.⁹³

который был выполнен в⁹³ посредством частичного суммирования ряда в так называемом трехчастичном приближении. Как видно из рис. 12, процесс тушения довольно глубоко и долго развивается неэкспоненциально и фокусируется миграцией тем меньше, чем больше z .

Качественно это согласуется с тем, что следовало ожидать, судя по формулам (6.14) и (6.15), однако количественное сопоставление с ними неправомерно, так как они справедливы при $\tilde{\rho} \gg \tilde{c}$. Из-за этого остается неясным,

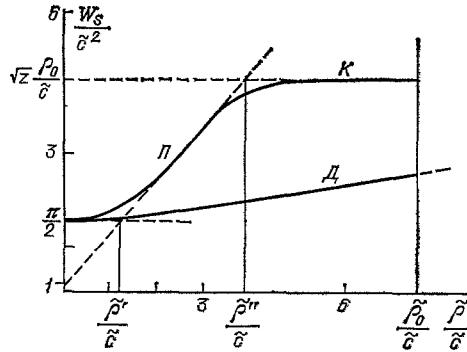


Рис. 11. Изменение W_s от $\tilde{\rho}$ при $\tilde{c} = \text{const}$ в диффузионном (\mathcal{D}) и прыжковом (\mathcal{P}) варианте теории.

штриховые прямые отвечают асимптотическим оценкам скорости тушения. К — кинетический предел.

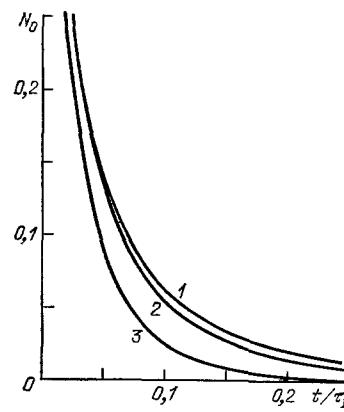


Рис. 13. Кинетика статического тушения при $\tilde{c} \sqrt{\tau_D} = 5^{93}$.
1 — фокстерровское (точное) решение,
2 — трехчастичное приближение, 5 — двухчастичное приближение.

насколько согласуется метод частичного суммирования с марковскими и немарковскими теориями концентрационного тушения. Однако, как отмечают сами авторы, в двухчастичном приближении результаты не зависят от z , т. е. не отражают различия между прыжковым и диффузионным тушением. Хуже того, в двухчастичном приближении не воспроизводится кинетика статического тушения $N_0(t)$, а в трехчастичном приближении она удовлетворительно описывается только в начальной стадии (рис. 13). Судя по этим результатам и по приведенным на рис. 5, методы частичного суммирования рядов не имеют преимуществ перед модельными теориями явления.

7. САМОТУШЕНИЕ

В некоторых системах концентрационное тушение имеет место и в отсутствие акцепторов. Оно осуществляется в процессе кросс-релаксации, посредством которой возбуждение делится надвое между двумя взаимодействующими донорами. Очевидно, что этот процесс возможен лишь тогда, когда в энергетическом спектре доноров находится промежуточный уровень, расположенный примерно посередине между основным и возбужденным состоянием.

Именно таков спектр одного из редкоземельных активаторов — иона Nd^{3+} . Кросс-релаксация в нем может протекать по двум каналам. Важнейший из них — резонансный. Он осуществляется с одного из возбужденных штарковских подуровней основного или люминесцирующего состояния (рис. 14), и поэтому

$$C_{\text{DA}}(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right). \quad (7.1)$$

Кросс-релаксация, протекающая по второму каналу, возбуждает ион, находившийся в основном состоянии ${}^4\text{I}_{9/2}$, в ${}^4\text{I}_{15/2}$ посредством высокочастотного перехода партнера из ${}^4\text{F}_{3/2}$ в ${}^4\text{I}_{13/2}$. Она не зависит от T ($C_{\text{DA}} = \text{const}$), но является сильно экзотермическим процессом, сопровождающимся выделением большого числа фононов в решетку. Из-за этого, в силу франк-кондоновского запрета, второй канал значительно уступает в эффективности первому, при высоких температурах его можно не принимать во внимание. По крайней мере так обстоит дело в кристаллах $\text{LaF}_3 - \text{NdF}_3$ выше 120 К, причем второй канал доминирует над первым только при $T < 45$ К⁸⁹. При столь низких температурах энергии активации в (7.1) мини-

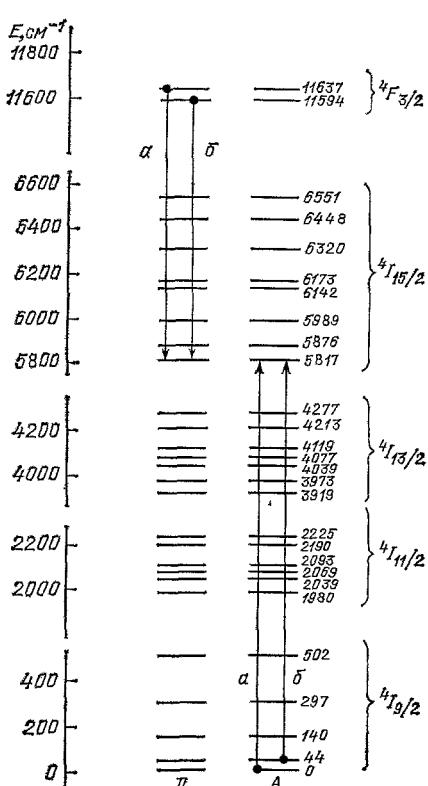


Рис. 14. Резонансная кросс-релаксация, осуществляющаяся в Nd^{3+} с возбужденного штарковского подуровня донора (a) или акцептора (b)⁸⁹.

мальная и равна 40 см^{-1} , что отвечает энергетической щели между самыми низкими штарковскими компонентами основного и люминесцирующего состояния. При $T > 45$ К ΔE возрастает с температурой, так как заселение более высоколежащих штарковских компонент основного состояния ускоряет резонансную кросс-релаксацию. При комнатных и более высоких температурах ΔE достигает величины 300 см^{-1} ¹².

Другим примером самотушения, происходящего в жидким растворе, является исследованная в ⁹⁴ методами пикосекундной спектроскопии кросс-релаксация колебательно-возбужденной молекулы. Первоначально возбужденная мода симметричного растяжения CH_3 группы в результате внутримолекулярной конверсии очень быстро передает энергию на резонансные ей обертоны низкочастотных колебаний молекулы, так что энергия в конце концов равнораспределается между ними (рис. 15). По крайней мере один из обертона — двукратно возбужденное v_7 -колебание — может затем претерпевать кросс-релаксацию, размениваясь на два одноквантовых возбуждения диполь-дипольно взаимодействующих молекул D и D' ⁹⁴:



Молекулярная диффузия в жидкостях, как правило, слишком медленная, чтобы ускорять процесс диполь-дипольного тушения. Имеется также прямое доказательство, что реакция (7.2) обусловлена переносом энергии: квадратичная зависимость ее скорости от концентрации молекул ρ ⁹⁴. Вместе с тем она и статической не является, поскольку развивается экспоненциально во времени, а не по ферстеровскому закону (2.3а). Альтернативное объяснение этому факту, предложенное в ⁹⁴, состоит в том, что процесс самотушения (7.2) форсируется резонансной миграцией одноквантового возбуждения.

а) Трудности теории
непрерывных случайных
блужданий

Резонансный перенос возбуждения имеет также место и в неодиме. Поэтому с самого начала в ¹² предполагалось, что он ответствен за экспоненциализацию и ускорение процесса самотушения. Однако считалось само собой разумеющимся, что скорость такого процесса может быть найдена по формуле $\bar{W} = ck$, если положить в ней

$$c \equiv \rho. \quad (7.3)$$

Только недавно выяснилось, что это вовсе не очевидно, и самотушение, вообще говоря, не является частным случаем тушения, как кажется на первый взгляд ⁸⁴. Даже если полная вероятность кросс-релаксации W и подная вероятность истечения U изменяются во времени некоррелировано, что предполагалось при выводе уравнения (5.20), в ¹⁵ и ⁸³, то все же при самотушении они строго коррелируют между собой в любом временном сечении процесса. Так, например, если тушение и перенос обусловлены взаимодействием одинаковой мультипольности, то очевидно, что

$$\frac{W}{U} = \frac{C_{DA}}{C_{DD}} = z = \text{const}, \quad (7.4)$$

каким бы ни было конкретное окружение возбужденной молекулы. Если оно таково, что скорость тушения больше, то ровно во столько же раз больше и скорость истечения. Значит, на каком бы центре ни оказалось возбуждение в процессе резонансной миграции, оно всегда тушится на нем в одинаковой степени: $\bar{W}t = W/U = z$. Если $z \ll 1$, то сильным тушение не бывает нигде, а скорость его может быть найдена простым умножением z на

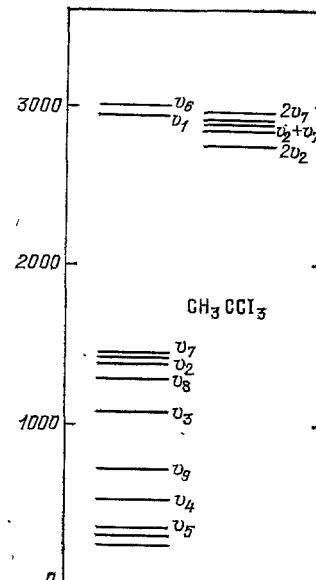


Рис. 15. Частоты нормальных колебаний молекулы CH_3CCl_3 , а также нескольких обертона и комбинированных мод (в cm^{-1}) ⁹⁴.

среднюю частоту прыжков $1/\tau$. Для дипольного тушения с учетом (3.8) находим

$$\bar{W} = \frac{z}{\tau} = \frac{3z}{\tau_0} = \frac{8\pi^3 C_{\text{DA}} \rho^2}{9}. \quad (7.5)$$

В отличие от того, что можно получить из (5.22) с помощью (7.3), эта скорость и ее константа не зависят от C_{DD} , как будто мы имеем дело с кинетическим пределом. Эта общность объясняется тем, что самотушение при $z \ll 1$ считается слабым и на миграционно-ускоренной стадии, и на кинетической.

К такому же заключению можно прийти, если в рамках предположений, обычных для теории непрерывных случайных блужданий (НСБ) ^{15,83}, вывести кинетическое уравнение для самотушения. Специфика самотушения состоит только в том, что вместо двух независимых усреднений по конфигурациям акцепторов и доноров, приводящих к мультиплексии $N_0(t) R_0(t)$ в (5.20), усреднение тушения и истечения необходимо произвести совместно по единственному распределению, имеющемуся в однокомпонентной системе центров. Получающееся таким образом уравнение не совпадает с (5.20), и его решение при $z \ll 1$ затухает экспоненциально со скоростью (7.5) ⁸⁴.

б) Учет возврата возбуждения

Однако этот способ рассуждений и вывода, рассматривающий истечение, наравне с тушением, как необратимый процесс, уязвим для критики. Даже если конфигурация окружающих возбуждение частиц, заданная совокупностью их относительных координат $\{r_i\}$, некоррелировано изменяется после каждого прыжка возбуждения, это не означает, что среднее время его пребывания на центре \bar{t} равно $1/U$. Наибольший вклад в $U = \sum_i u(r_i)$ дает центр, ближайший к возбужденному, но именно с него возбуждение неоднократно возвращается на исходный центр, прежде чем окончательно покидает пару. Это существенно удлиняет \bar{t} и позволяет тушению стать сильным на таких парах, где $W\bar{t} \gg 1 \gg W/U$. По рецепту, предложенному в ²², это обстоятельство может быть учтено путем замены

$$\exp(-U t) = \prod_i \exp[-u(r_i) t] \rightarrow \prod_i n(r_i, t),$$

где $n(r_i, t)$ определено в (3.10). Оставляя вывод во всем остальном неизменным, нетрудно прийти к уравнению ⁸⁴

$$N(t) = F(t) - \int_0^t \Phi(t-t') N(t') dt', \quad (7.6)$$

где

$$F(t) = \left\langle \exp(-Wt) \prod_i n(r_i, t) \right\rangle, \quad (7.7a)$$

$$\Phi(t) = \left\langle \exp(-Wt) \frac{d}{dt} \prod_i n(r_i, t) \right\rangle, \quad (7.7b)$$

а угловые скобки означают усреднение по случайному расположению окружающих частиц.

В случае тушения посторонними примесями усреднения по W и по $\{r_i\}$ независимы, выполняются обычным образом, а после подстановки результатов в (7.6) воспроизводится уравнение (5.23). Если же речь идет о самотушении, то $W = \sum_i w(r_i)$ зависит от тех же координат, что и $n(r_i, t)$,

вследствие чего получается иное уравнение:

$$N(t) = N_0 \left(\frac{\rho}{2}, t \right) R \left(t \left(1 + \frac{z}{2} \right) \right) - \int_0^t \dot{R} \left((t-t') \left(1 + \frac{z}{2} \right) \right) N_0 \left(\frac{\rho}{2}, t-t' \right) N dt'. \quad (7.8)$$

При $z \ll 1$ это уравнение отличается от (5.23) только заменой $N_0(c, t)$ на $N_0(\rho/2, t)$, и поэтому его квазиэкспоненциальное решение затухает со скоростью

$$\bar{W} = -\frac{\rho}{2\tau} \int Q(t) \dot{R}(t) dt. \quad (7.9)$$

Используя (2.6) и (3.12), получаем для дипольного самотушения⁸⁴

$$\bar{W} = \begin{cases} k_0 \rho = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 C_{DA} \rho_0 \rho, & \rho \gg \rho'', \\ \frac{4\pi^3}{9\sqrt{2}} \sqrt{C_{DA} C_{DD}} \rho^2, & \rho \ll \rho''. \end{cases} \quad (7.10a)$$

$$(7.10b)$$

Эти же результаты, могут быть получены из соответствующих формул обычного тушения, если вместо (7.3) воспользоваться заменой $c = \rho/2$. Не вполне ясно, однако, обладает ли она какими-либо преимуществами перед употреблявшейся ранее (7.3). Даже учитывая возврат возбуждения, мы принимаем во внимание лишь тушение, происходящее на исходном центре, а оно совершается с одинаковой скоростью, независимо от локализации возбуждения во взаимодействующей паре.

в) Тушащие пары

С этой точки зрения было бы более последовательно рассматривать пару близко расположенных примесей как единый тушащий центр, к которому возбуждение мигрирует по одиночным центрам, практически не претерпевая на них кросс-релаксации⁹⁵. Такая картина явления отвечает первоначальному марковскому представлению об эквивалентной решетке, обогащенному понятием о тушащей паре. Разумеется, оно имеет смысл только в том случае, если концентрация таких пар c мала по сравнению с полной концентрацией примесей ρ . Выполнимость этого условия необходимо проверить, даже если система разбавлена настолько, что образование кластеров из трех и более частиц маловероятно.

Назовем тушающей парой двухчастичный кластер, в котором тушение является сильным, в смысле выполнения равенства (5.1). Иными словами, акцепторами будут считаться пары, в которых расстояние между частицами $r \leq R_w$. Это определение существенно отличается от использованного в⁹⁶, когда таковыми считались частицы на расстоянии предельного сближения R_0 . Вероятность того, что в черную сферу радиуса R_w , описанную вокруг одного центра, попадает другой центр, есть $\rho^4 \pi R_w^3 / 3$, а в единице объема число таких пар равно

$$c = \frac{1}{2} \rho^2 \cdot \frac{4\pi R_w^3}{3} = \rho \sqrt{\frac{z}{\pi}}; \quad (7.11)$$

здесь принято во внимание определение R_w , данное в (5.2), при $n = m = 6$, и то обстоятельство, что при простом сложении вероятностей каждая частица пары учитывается дважды. Видно, что число тушащих пар достаточно мало как раз при выполнении неравенства $z \ll 1$, которым было обусловлено получение результатов (7.10).

Мы можем теперь оценить скорость миграционно-ускоренного тушения, считая, что оно происходит только при попадании возбуждения на тушащую

пару в процессе случайных блужданий по эквивалентной решетке. Так как пары включены в эту решетку, передача энергии на них идет с точно такой же скоростью, как и на одиночные центры: $C_{DA} = C_{DD}$. Концентрация последних есть $\rho = 2c$, а вероятность попадания на пару равна, очевидно, $p = c/(\rho - c) \approx c/\rho$. Помножив ее на частоту прыжков $1/\tau$, можно получить грубую оценку скорости тушения

$$\bar{W} = \frac{p}{\tau} \approx \frac{c}{\rho\tau}. \quad (7.12)$$

Точно так же оценивалась эта скорость в работе ⁹⁷, когда миграционно ускоренное тушение электронного возбуждения родамина 6G в растворе глицерола осуществлялось димерами этого же красителя. Различие состоит лишь в том, что димеризованные молекулы представляют собой связанные взаимодействием стабильные комплексы, концентрация которых есть $c = K_1\rho^2$ (K_1 — константа равновесия мономер-димер). В отличие от (7.11) она квадратично возрастает с ρ , и это приводит к кубической зависимости $\bar{W}(\rho)$, наблюдавшейся экспериментально в ⁹⁷.

Если же в (7.12) подставить (7.11) и (3.14a), то получится

$$\bar{W} = \frac{4\pi^{5/2}}{9} \sqrt{C_{DA}C_{DD}} \rho^2. \quad (7.13)$$

Этот результат всего лишь в $\sqrt{\pi/2}$ меньше полученного в (7.10б) и в $\sqrt{2/3}$ меньше найденного в ⁹⁵ несколько иным способом. Такие различия естественны, так как имеется некоторый произвол в оценке концентрации тушащих пар.

Строго говоря, и формула (7.12) справедлива с точностью до численного коэффициента. В теории непрерывных случайных блужданий скорость тушения, отвечающая $z = C_{DA}/C_{DD} = 1$, рассчитывается более строго, чем в (7.12). Считая число прыжков в единицу времени равным $1/\tau$, теория принимает во внимание самопересечение траекторий, в результате которого некоторые центры посещаются возбуждением два и более раз. Все повторные посещения совершенно безопасны для возбуждения, и только прыжок на новый центр может оказаться последним с вероятностью p . Поэтому необходимо учитывать не все прыжки $1/\tau$, а только ту их часть $a/\tilde{\tau}$, которая приводит возбуждение на новые центры ⁹⁸:

$$\bar{W} = \frac{ap}{\tilde{\tau}}. \quad (7.14)$$

Для упорядоченной структуры $a = 1/\xi$ сильно зависит от геометрии «эквивалентной» решетки (см. табл. I). Однако машинный эксперимент позволяет определить a и для неупорядоченной структуры ⁹⁹, для диполь-дипольного взаимодействия $a \approx 1/2$. В этом случае формула (7.12) случайно оказывается точной, так как согласно (3.14a) $\tilde{\tau} = 2\tau$. Заметим, что скорость тушения в точке $z = 1$, рассчитанная по формуле (7.14), всего лишь в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем при экстраполяции в эту точку результата (5.25), относящегося к прыжковому тушению.

г) Статическое самотушение

При $z \gg 1$ выделение тушащих пар из случайного ансамбля центров утрачивает смысл, и мы можем судить о том, что происходит, только по уравнению (7.8), которое преобразуется к виду

$$N = N_0(t) - \frac{1}{z} \int_0^t \dot{N}_0(t-t') N(t') dt'. \quad (7.15)$$

Решая его методом итераций, находим в первом приближении

$$N = N_0(t) = \exp \left(- \sqrt{\frac{16\pi^3 C_{DA} \rho^2 t}{9}} \right). \quad (7.16)$$

В отличие от уравнения (7.15), этот результат справедлив независимо от того, выполняется ли предположение о некоррелированной смене окружения. Он отвечает статическому самотушению, которое одно только и остается, когда выключается резонансный перенос возбуждения. Оно устанавливает нижний предел для скорости процесса при $C_{DD} \rightarrow 0$ (рис. 16).

Ясно, что при самотушении не существует альтернативы: прыжковый или диффузионный механизм. Имеет место либо миграционно-ускоренное самотушение ($z \ll 1$), либо статическое ($z \gg 1$). Первое включает в себя кинетическую стадию процесса, которая достигается при умеренных концентрациях. Второе, напротив, сохраняется при всех концентрациях, кроме очень высоких, близких к плотной упаковке. При $\rho \approx \rho_0$ для описания статического тушения необходимо прибегнуть к более общей формуле, предложенной в ^{19,100}. Она описывает переход от неэкспоненциальной кинетики (7.16) к строго экспоненциальному распаду в кристалле, сплошь состоящем из активатора, в котором беспорядок в расположении частиц полностью искоренен. Кинетика процесса тушения в области перехода от неупорядоченной к упорядоченной системе центров подробно исследована с помощью этой формулы в ¹⁰¹.

8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТЕОРИИ

При интерпретации экспериментальных данных очень важно сделать правильный выбор, отдав предпочтение диффузионному или прыжковому механизму тушения. Решение этого вопроса сильно зависит от того, с каким тушением — обменным или мультицентровым — приходится иметь дело. При обменном тушении реализация диффузионного механизма практически невероятна — из-за невыполнимости критерия (4.20) в разбавленной системе доноров. Если же и тушение, и перенос диполь-дипольные, то все определяется относительной величиной соответствующих констант $C_{DA}/C_{DD} = z$, которая, в принципе, может быть и большой, и малой, в зависимости от конкретного активатора и тушителя. Имеется даже указание на то, что неравенство $z \leq 1$ может изменять знак в пределах исследуемого температурного диапазона, демонстрируя переход от диффузионного тушения к прыжковому ¹⁰².

а) Межатомный перенос возбуждения

Как правило, однако, если диффузионному механизму отдается предпочтение, то лишь потому, что прыжковый не рассматривается как возможная альтернатива и результаты не проверяются на самосогласованность ^{31,103}. Поступая таким образом, легко распространить диффузионное описание даже на самотушение неодима ³², несмотря на то, что альтернативы прыжковому механизму в этом случае не существует. В первых же работах, посвященных концентрационному тушению неодима в кристаллах и силикатных стеклах ^{12,104}, по измеренным скоростям статического и миграционно-ускоренного процесса были определены константы C_{DA} и C_{DD} и продемонстриро-

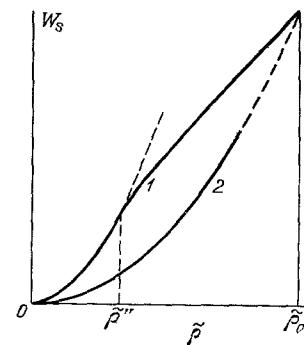


Рис. 16. Стационарная вероятность самотушения, ускоренного миграцией (1) и статического (2).

вано, что они удовлетворяют критерию прыжкового тушения (5.4а): $C_{DD} \gg C_{DA}$. Одновременно выяснилось, что энергия активации константы тушения, равная ввиду (5.25) и (7.1) $\Delta E/2$, находится в хорошем согласии с расщеплением штарковских компонент основного и возбужденного состояния^{12,89}.

В дальнейшем было показано, что для определения C_{DA} можно использовать не только неупорядоченную, ферстеровскую стадию статического тушения, но и более раннюю, хотя и кратковременную упорядоченную стадию^{17,18,89,104}. На этой стадии процесс развивается экспоненциально со скоростью ρk_0 , константа которой определена в (2.10). Наряду с обеими статическими стадиями, в этих же работах была исследована и заключительная, миграционно-ускоренная стадия, протекающая экспоненциально. В координатах $\ln \ln (I_0/I_t)$ от $\ln t$ начальная и заключительная экспоненциальные стадии представлены прямыми с наклоном 1, а разделяющей их неупорядоченной стадии диполь-дипольного тушения, нестационарной во времени, отвечает наклон $1/2$ (рис. 17). Величины C_{DA} , найденные из обеих стадий статического тушения, обычно хорошо согласуются между собой, если R_0 определено по кристаллографическим данным^{17,18}.

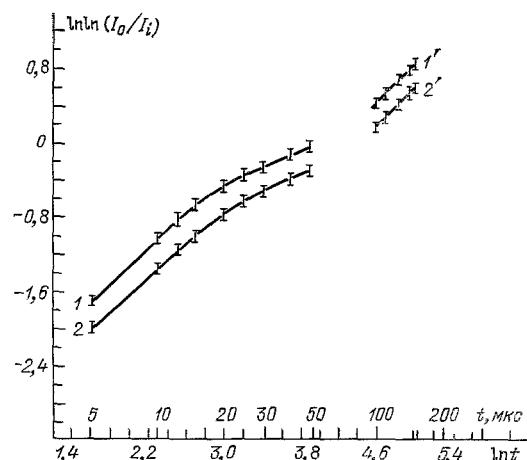


Рис. 17. Зависимость относительной люминесценции $N = I_t/I_0$ (I_0 отвечает бесконечно разбавленному раствору) от времени t , истекшего с момента возбуждения¹⁰⁴.

Кинетика снята при $T = 4,2$ К для двух концентраций, Nd^{3+} в YAlO_5 : 2,5 ат. % (1), 1,8 ат. % (2). Штрихованными цифрами указаны заключительная, экспоненциальная стадия (при тех же концентрациях).

Правомерна и обратная постановка задачи: определение R_0 из кинетической константы скорости, если C_{DA} найдена из кинетики неупорядоченного статического тушения. Именно так установлено расстояние предельного сближения люминесцирующих примесей и тушащих центров в стеклах при диполь-квадрупольном взаимодействии между ними¹⁰⁵.

Когда статическое тушение исследуется с целью определения C_{DA} , желательно иметь системы с высоким содержанием акцепторов ($c > \rho$). Прыжковое тушение, напротив, необходимо исследовать в системах, содержащих доноры в большем количестве, чем акцепторы ($\rho > c$). Взятые в совокупности, такие данные позволяют найти C_{DD} по формуле (5.25), если тушение

прыжковое. В кристаллах $\text{LaF}_3 - \text{NdF}_3$ именно таким способом были определены величины $C_{DA}(T)$ и $C_{DD}(T)$, причем в весьма широком температурном диапазоне⁸⁹. Благодаря этому стала возможной микроскопическая интерпретация температурной зависимости $C_{DD}(T)$ в терминах однородного и неоднородного уширения линий перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, по которому осуществляется миграция в Nd^{3+} ⁸⁹. В этой же работе установлено, что при концентрации активатора $\rho > 5$ ат. % достигается кинетический предел тушения, когда скорость на заключительной стадии сравнивается с начальной, а область статического неупорядоченного тушения полностью вытесняется. Ему отвечает экспоненциальное развитие процесса во всей временной шкале с максимальной возможной скоростью тушения ck_0 .

В двухкомпонентных кристаллах $\text{La}_{1-x-y} \text{Nd}_x \text{Ln}_y \text{P}_5\text{O}_{14}$ ¹⁰⁶, где в качестве донора энергии выступает Nd, а акцепторами (Ln) являются Tb или Eu, можно проследить за переходом от прыжкового тушения к кинетическому пределу, увеличивая $x = \rho/\rho_0$ (рис. 18). Этот переход полуколичественно описывается формулой (5.12а), но авторы¹⁰⁶ используют более точное выражение

жение, которое получается, если интегрирование по пространству в (5.11) заменить решеточной суммой по конкретной кристаллической структуре. Как видно из рис. 18, они достигают благодаря этому прекрасного согласия теории и эксперимента. При этом сам факт достижения кинетического предела является однозначным свидетельством в пользу прыжкового механизма тушения. На это же указывает соотношение констант C_{DA} и C_{DD} , которое в паре Nd—Tb оказалось равным 0,09, а в паре Nd—Eu $z = 0,05^{106}$.

Существование кинетического предела, предсказанного в ¹³, важно не только с точки зрения утверждения прыжкового механизма, но также и потому, что при его достижении продвижение в область более высоких концентраций активатора не усиливает тушение. Тем самым открываются возможности для существенного улучшения характеристик активных сред, обладающих этим свойством. Это справедливо и в отношении самотушения, поскольку в кинетическом пределе потери относительно меньше, чем на миграционно-ускоренной стадии, и возрастают с плотностью линейно, а не квадратично (см. рис. 16). Эти соображения позволяют осуществлять направленный поиск сред с аномально слабым концентрационным тушением люминесценции ¹⁰⁷⁻¹¹⁰. Теория прыжкового тушения используется не только для определения констант переноса из кинетических данных, но и для расчета оптимальных концентраций активных частиц твердотельных лазеров ¹¹¹. По кинетике затухания донорной люминесценции можно судить о временной эволюции возбужденного состояния акцептора, от которой зависит кинетика сенсибилизированной люминесценции ^{112,113}. Целенаправленное использование эффекта сенсибилизации позволило повысить КПД используемых в настоящее время твердотельных лазеров в несколько раз ^{114,115}.

б) Молекулярный перенос возбуждения

Кинетика межмолекулярного переноса электронного возбуждения изучена значительно меньше, чем межатомного. Имеются отдельные исследования кинетики статического тушения триплетов ¹¹⁶⁻¹¹⁸, не связанные с изучением концентрационного тушения. Последнее, как правило, исследуется стационарными методами, и сведения о нем дают концентрационная зависимость выхода люминесценции ³:

$$\eta = \frac{1}{1 + W_s \tau_D} = \frac{1}{\tau_D} \int_0^{\infty} N(t) e^{-t/\tau_D} dt. \quad (8.1)$$

Это выражение является по существу определением W_s , более общим, чем (6.16), так как оно справедливо при любом $W_s \tau_D \geq 1$. Из него, в частности, следует, что на миграционно-ускоренной стадии, когда $N(t) = \exp(-\bar{W}t)$ фактически на всей временной оси, $W_s \approx \bar{W}$. В этом случае доля возбуждений переданных на акцепторы есть

$$P = 1 - \eta = \frac{\bar{W} \tau_D}{1 + \bar{W} \tau_D}. \quad (8.2)$$

В твердых молекулярных растворах часто оказывается, что способны люминесцировать как доноры («ловушки»), так и акцепторы («сверхловушки»)

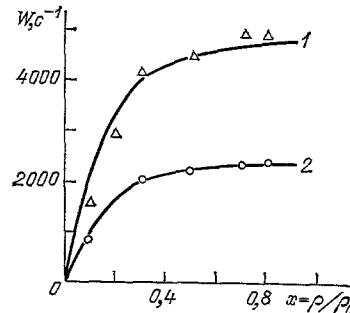


Рис. 18. Зависимость скорости прыжкового тушения от относительной концентрации доноров $x = \rho / \rho_0$ при тушении ионов Nd^{3+} примесными центрами Tb (1) и Eu (2) ¹⁰⁶.

Значки — экспериментальные данные, сплошные кривые — рассчитаны теоретически.

Кинетика затухания донорной люминесценции можно судить о временной эволюции возбужденного состояния акцептора, от которой зависит кинетика сенсибилизированной люминесценции ^{112,113}. Целенаправленное использование эффекта сенсибилизации позволило повысить КПД используемых в настоящее время твердотельных лазеров в несколько раз ^{114,115}.

возбуждения, причем с одинаковым выходом, если отсутствует передача энергии между ними. В таком случае выражение (8.2) измеряется отношением интенсивности люминесценции акцепторов I_A к полной интенсивности люминесценции всех примесей: $1 - \eta = I_A/(I_D + I_A)$. По крайней мере, так обстоит дело в кристаллах дейтерированного нафталина^{119,120} или бензола^{120,121}. В них ловушками возбуждения являются протонированные молекулы, концентрация которых не превышает нескольких процентов.

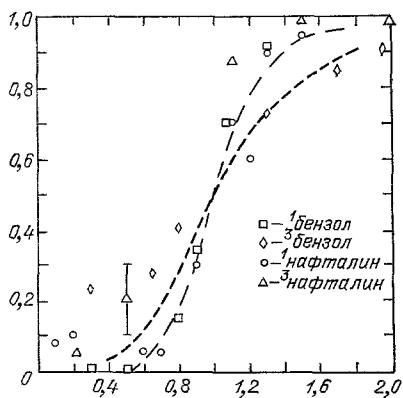


рис. 19 Выход люминесценции акцепторов как функция концентрации доноров.

Штриховая кривая отвечает $r=4$, а
штрихпунктирная $r=7$ ⁶⁸

ния на сверхловушках в процессе его случайных блужданий по ловушкам. Скорость прыжкового тушения оценивалась по формуле

$$\bar{W} = \frac{1 - N_0(\tau_h)}{\tau_h} \approx \frac{cQ(\tau_h)}{\tau_h} = ck. \quad (8.3)$$

Как ни грубо эта оценка, она находится в очевидном соответствии с формулой (5.24), если считать, что распределение времен имеет вид $\delta(t - \tau_h)$. В гл. 5 уже указывалось, что при мультипольном тушении использование τ_h вместо τ влияет лишь на численный коэффициент, а не на функциональную зависимость $k(\rho)$. Последняя, согласно (5.5), при $n = m$ такова:

$$k \approx C_{DA}^{3/n} C_{DD}^{1-(3/n)} \rho^{(n/3)-1}. \quad (8.4)$$

Такая же зависимость $k(\rho)$ получается и при диффузионном тушении из (4.20). Она остается практически такой же, даже если считать радиус диффузионного тушения неизменным, как это иногда делается при грубой оценке k ¹²³. Что касается экспериментальных данных, то они получают удовлетворительное объяснение, если $k \propto \rho^r$, причем $4 < r < 7$ (рис. 19). Чтобы согласовать их с теорией, в⁶⁸ предлагается считать $n = 14$, что отвечает октуполь-октупольному взаимодействию.

С таким же успехом можно объяснить эти данные, если считать перенос и тушение обменными. Хотя зависимость от ρ в (5.6) не степенная, она способна описать резкое изменение η вблизи критической концентрации $\rho_{1/2}$, определенной соотношением $\eta(\rho_{1/2}) = 1/2$. Заметим, однако, что использование τ_h вместо τ в этом случае функционально изменяет зависимость $k(\rho)$, настолько же, как и переход от трехмерной миграции к двумерной, которая рассматривается в⁶⁸ как альтернатива и как единственная возможность в¹²⁴.

В¹²⁴ выход рассчитывался по общей формуле (8.1) через лапласовский образ от кинетики тушения возбуждения, мигрирующего по случайно раз-

бросанным на плоскости ловушкам. Как мы уже убедились, при прыжковом тушении такая оценка η не имеет преимуществ перед простой формулой (8.2), использованной с этой же целью в⁶⁸. Совпадают и результаты, полученные в обеих работах, несмотря на то, что двухчастичный метод суммирования, применявшийся для расчета $N(t)$ в¹²⁴, весьма далек от совершенства. Поучительно, однако, что этот же метод, примененный к взаимодействию конечного радиуса, дает существенно более резкий переход вблизи критической концентрации $\rho_{1/2}$, чем наблюдаемый экспериментально. Это рассматривается авторами как аргумент против переколяционной теории, игнорирующей дальнодействие, присущее мультипольному переносу^{124, 125}. В последнее время выяснилось, что переколяционная интерпретация явления¹²⁶⁻¹²⁷ при переносе синглетного возбуждения в нафталине пригодна в лучшем случае для очень низких температур (1,8 К), тогда как уже при 4 К прыжковая теория предпочтительнее¹²⁸ (в последней работе она неправомерно именуется «диффузионной»).

При низких температурах весьма существенно неоднородное уширение примесных уровней, которое может быть обусловлено тем же взаимодействием, что и перенос возбуждения¹²⁹. В этом случае пространственный перенос сопровождается изменением энергии и поэтому идет с разной скоростью в прямом и обратном направлении. Это может приводить к локализации части возбуждений на кластеризованных ловушках, создающих энергетический карман, что предотвращает их попадание на суперловушки. Так, по крайней мере, объясняют авторы¹³⁰ уменьшение с концентрацией доли триплетных возбуждений, достигших сверхловушек при лазерном возбуждении фосфоресценции нафталина. Однако дальнейшее возрастание концентрации ловушек способствует включению большинства кластеров в цепь сопряжения, и выход фосфоресценции β -метилнафталина частично восстанавливается¹³⁰. Чтобы разобраться в этом явлении более детально, необходимо перейти к изучению кинетики процесса, как в¹³¹, а энергетическую (частотную) миграцию исследовать в чистом виде — в бинарных системах без сверхловушек — при когерентном возбуждении люминесценции. В¹³² показано, что это осуществимо при триплет-триплетном переносе в такой же мере, как и при межатомном²⁸.

в) Перенос спинового возбуждения

Продольная спиновая релаксация во внешнем магнитном поле, изучаемая методом электронного парамагнитного резонанса, есть ничто иное, как диссипация спинового возбуждения посредством передачи энергии зеемановского кванта в окружающую среду¹³³. В данном случае речь идет о возбуждениях, избыточных по сравнению с их равновесной концентрацией, которая при обычных температурах равна половине полной концентрации частиц. Поэтому достижение равновесия происходит вдвое быстрее, со скоростью $1/T_1 = 2/\tau_D$, если речь идет о спиралеточной релаксации, или $2w$, если возбуждение тушится посредством спинового обмена с быстро релаксирующей парамагнитной примесью.

Для спинового возбуждения, возникшего на атоме водорода (доноре), тушителями являются парамагнитные ионы многих металлов: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ce^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , продольная релаксация которых изменяется в этом ряду от $3 \cdot 10^8$ до $6 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Кинетика статического тушения спинового возбуждения этими ионами в стеклообразных водных растворах серной кислоты была исследована в¹³⁴ методом электронного спинового эха. Теория метода (стимулированного эха) показывает, что кинетика тушения $N(t) = 1 - (V/V_0)$, где $V(t)$ — амплитуда сигнала в момент времени t , а V_0 — его стационарная величина^{135, 136}. Поскольку перенос спинового возбуждения осуществляется магнитным диполь-дипольным взаимодействием, кинетика

неупорядоченного статического тушения должна быть ферстровской, «корневой», что и наблюдается для всех исследованных ионов.

Весьма важным обстоятельством, установленным экспериментально в ¹³⁴, является то, что и в отсутствие тушащих ионов продольная спиновая релаксация атомов водорода протекает неэкспоненциально, по «корневому закону». То же самое имеет место в случае атомов водорода, стабилизированных в плавленном кварце ¹³⁷. Это явление объясняется дисперсией времен спин-решеточной релаксации $1/\tau_D$. Оно присуще также люминесценции неодима ¹² и хрома ⁵ в стеклах. Если же статической кинетике тушения свойственна корневая нестационарность, то независимо от ее происхождения миграция возбуждения по донорам должна ускорять процесс, превращая его в экспоненциальный.

Именно это и установлено экспериментально в ¹³⁸. Миграция спинового возбуждения по атомам водорода осуществляется посредством «флип-флоп»-процесса, обусловленного магнитным диполь-дипольным взаимодействием между ними. Ее частота $1/\tau_0$ квадратично возрастает с концентрацией атомов Н, а скорость прыжкового тушения увеличивается линейно, в соответствии с (5.25). Рис. 20 иллюстрирует экспоненциализацию кинетики тушения с ростом ρ , совершенно идентичную теоретически предсказанной (рис. 8). В определенном отношении этот эксперимент предпочтительнее люминесцентного: поскольку естественное затухание отсутствует, в нем непосредственно измеряется $N(t)$, а не $P(t)$. Это позволило без осложнений исследовать кинетику концентрационного тушения водорода как в серной кислоте, так и в кварце и убедиться в том, что ее скорость прямо пропорциональна $\rho = [H]$ ¹³⁸. ЭПР-исследования, выполненные немедленно после первых работ ^{12, 13}, в кинетическом отношении безусловно. Найденная в них частота флип-флоп-процесса согласуется с опытом не только по зависимости от ρ , но и по корреляции с шириной компонент спектра ЭПР атомов Н. Они послужили стимулом для дальнейшего развития теории прыжкового тушения в магнитном резонансе ^{15, 85}.

Рис. 20. Переход от прыжкового к статическому тушению спинового возбуждения атомов Н в замороженных водных растворах серной кислоты при уменьшении концентрации атомов водорода ¹³⁸.
 ρ (см⁻³) = $4,4 \cdot 10^{18}$ (1), $2,6 \cdot 10^{18}$ (2), $1,5 \cdot 10^{18}$ (3) и $2 \cdot 10^{17}$ (4).

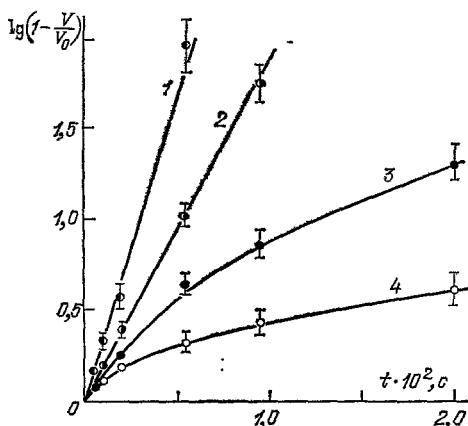
нного: поскольку естественное затухание отсутствует, в нем непосредственно измеряется $N(t)$, а не $P(t)$. Это позволило без осложнений исследовать кинетику концентрационного тушения водорода как в серной кислоте, так и в кварце и убедиться в том, что ее скорость прямо пропорциональна $\rho = [H]$ ¹³⁸. ЭПР-исследования, выполненные немедленно после первых работ ^{12, 13}, в кинетическом отношении безусловно. Найденная в них частота флип-флоп-процесса согласуется с опытом не только по зависимости от ρ , но и по корреляции с шириной компонент спектра ЭПР атомов Н. Они послужили стимулом для дальнейшего развития теории прыжкового тушения в магнитном резонансе ^{15, 85}.

г) Перенос колебательного возбуждения

Кинетика тушения колебательно возбужденной молекулы CH_3CCl_3 (рис. 15) при ближайшем рассмотрении оказывается двухстадийным процессом. После короткой стадии активации пикосекундным импульсом развивается сначала статическое тушение, а затем — концентрационное, экспоненциальное во времени.

Поскольку статическое тушение продолжается недолго, исследовать его кинетику практически невозможно, но граница между ним и экспоненциальной асимптотикой устанавливается довольно четко: $t_s = 5 \cdot 10^{-12}$ с ⁹⁴. Эта информация может быть использована для определения C_{DB} , если определить t_s как точку, где сравниваются скорости статического и прыжкового тушения (рис. 1) ⁹⁴:

$$\rho \dot{Q}(t_s) = \bar{W}. \quad (8.5)$$



Используя Q из (2.8) и \bar{W} из (7.10б), находим для диполь-дипольного тушения

$$t_s = \frac{9}{2\pi^3 C_{DD} \rho^2}, \quad (8.6)$$

что при $\rho = 2 \cdot 10^{21}$ см⁻³ дает

$$C_{DD} = 8 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}. \quad (8.7)$$

Вследствие случайной численной ошибки в ⁹⁴ получено весьма близкое значение, несмотря на то, что в (8.5) использовалась скорость тушения, а не самотушения.

Коль скоро известно C_{DD} , константа кросс-релаксации C_{DA} может быть найдена из концентрационной зависимости скорости прыжкового тушения \bar{W} . Аналитически эта зависимость может быть представлена в виде прямой

$$\ln \bar{W} = 2 \ln \rho - \ln A. \quad (8.8)$$

Ее наклон подтверждает квадратичную зависимость от концентрации молекул скорости тушения (7.10б), а константа

$$A = \frac{9 \sqrt{2}}{4\pi^3 \sqrt{C_{DA} C_{DD}}}, \quad (8.9)$$

оказавшаяся равной $2 \cdot 10^{32}$ с/см³, позволяет вычислить с помощью (8.7) величину

$$C_{DA} = 3 \cdot 10^{-35} \text{ см}^6/\text{с}. \quad (8.10)$$

Отсюда следует, что значения $z = 4 \cdot 10^{-3}$ достаточно мало, чтобы прыжковое тушение имело место ⁹⁵.

Отметим, что численный коэффициент в формуле (8.9), как всегда, известен с некоторой неопределенностью. Если принять его за 1, то все остальные способы оценки скорости самотушения отличаются в число раз, указанное в табл. III. Помимо рассмотренных выше, в ней приведены еще две, полученные одновременно и независимо в ^{95,139}. В обеих этих работах, но по-разному, используется идеология тушащих пар, причем в ⁹⁵ воспроизводится старый результат теории тушения (5.12), который и прежде использовался для расчета скорости самотушения.

Таблица III

Скорость	$2 \sqrt{\frac{\pi}{3}}$	1,72	1	$\sqrt{\frac{2}{\pi}}$
Литература	95	139	84	(7.14)

9. ОГРАНИЧЕНИЯ ОБЩНОСТИ

О двух важных ограничениях вышеизложенной теории следует еще раз упомянуть в заключение. Речь идет о пространственной изотропии системы и баланском приближении.

Нарушение пространственной изотропии может быть разным. В некоторых системах примесные центры могут агрегировать в димеры или кластеры, вследствие чего нарушается пространственная равномерность и случайность их расположения, предполагаемая при любом способе вывода формулы (1.2). Необходимые сведения об этой проблеме и о том, как она решается при ста-

тическом и диффузионно-ускоренном тушении, можно найти в недавно опубликованных работах^{53, 140, 141}. Совсем иная анизотропия присуща системе хаотически расположенных центров, если они связаны диполь-дипольным взаимодействием, но их дипольные моменты ориентированы относительно друг друга не случайным образом. Проистекающая от этого коррекция кинетики статического тушения несущественна, пока концентрация акцепторов мала¹⁴², но ее роль возрастает при упаковке акцепторов в регулярную решетку¹⁴³.

Миграция возбуждения вносит дополнительную анизотропию в задачу, если она осуществляется главным образом по плоскостям или определенным кристаллографическим направлениям. Этот вид анизотропии обычно эффективно учитывается уменьшением размерности пространства до двумерного или одномерного. Кинетика статического тушения в любом из них рассчитывается принципиально так же, как и в трехмерном случае¹⁴⁴. Единообразно могут быть определены и коэффициенты диффузии по неупорядоченным системам разной размерности⁴². Принципиально отличается только диффузионно-ускоренное тушение, которое, как известно, в пространствах меньшей размерности протекает нестационарно от начала и до конца⁵³. Естественно, что этот результат воспроизводится и при диффузии по примесным центрам¹⁴⁵. В отличие от него в теории прыжкового тушения долговременная кинетика процесса всегда экспоненциальна, а скорость его одинаково определена в пространствах любой размерности. Различается лишь концентрационная зависимость константы скорости, вытекающая из этих определений⁶⁸. Следует, однако, помнить, что переход к пространству меньшей размерности не всегда отражает реальную ситуацию в анизотропном кристалле. Даже если возбуждение мигрирует только по плоскости, его тушение осуществляется акцепторами, равномерно распределенными в трехмерном пространстве. Чтобы учесть это обстоятельство, иногда используют пространства дробной размерности^{125, 126}.

Существенным ограничением общности является также балансное приближение, позволяющее с самого начала рассматривать концентрационное тушение как случайный процесс, управляемый вероятностями переноса (u) и тушения (w). В действительности начинать надо с гамильтонiana взаимодействия между одинаковыми и разными примесями, выясняя условия, при которых перенос возбуждения может рассматриваться как некогерентный, а тушение — как стохастический процесс. К счастью, эта задача неоднократно рассматривалась как самостоятельная проблема и в настоящее время считается практически решенной. Критерии и способы вероятностного описания статического тушения окончательно выяснены в¹⁴⁶. Вероятности тушения постоянны во времени и аддитивны, если фазовая релаксация в канале переноса (γ) протекает достаточно быстро^{146, 3}. Способность естественного спада возбуждения дефазировать процесс переноса весьма ограничена и может не приниматься во внимание^{147, 148}. Что же касается величины γ , то она должна быть больше диполь-дипольного или обменного взаимодействия между примесями, которое в разбавленных растворах в среднем достаточно мало.

Однако с ростом концентрации доноров и тем более при плотной их упаковке в стекле или кристалле положение может в корне измениться. В таких молекулярных кристаллах, как нафталин и антрацен, взаимодействие между соседними молекулами обычно больше γ и движение экситона когерентно.

В принципе возможна и обратная ситуация, когда экситон движется некогерентно, но настолько быстро, что его взаимодействие с тушащей примесью не успевает превратиться в стохастический процесс. Специально для этого случая развита теория, позволяющая учитывать динамику процесса тушения, модулированного диффузией⁵⁵ или случайными блужданиями возбуждения⁵⁸.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, нельзя не отметить, что за последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в понимании и описании процессов, развивающихся в примесных системах после их возбуждения. Кинетика статического тушения исследована во всех ее стадиях и при любом взаимодействии. Не только теоретически, но и экспериментально доказано, что миграция возбуждения по неупорядоченной системе в конце концов превращается в диффузию. И несмотря на это, ускоренное миграцией тушение, как правило, оказывается не диффузионным, а прыжковым. Утвердившийся сравнительно недавно прыжковый механизм тушения правильно описывает зависимость скорости процесса от микропараметров переноса и ее насыщение с ростом концентрации активатора (кинетический предел). Теория в ее настоящем состоянии описывает не только стационарное тушение, но и его временное развитие после δ -импульсного возбуждения. Она может быть использована для расчета выходов и кинетики сенсибилизированной люминесценции.

В заключение автор считает уместным отметить, что, работая над обзором, он извлек значительную пользу из прямых контактов и переписки с авторами почти всех упомянутых в нем теоретических работ и особенно признателен тем из них, которые предоставили в его распоряжение прпринты и оригиналы рисунков из цитируемых статей.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР, Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.— М.: Наука, 1978.
2. Bol'shakov B. V., Doktorgov B. A., Tolkatchev V. A., Burstein A. I.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 64, p. 133.
3. Бурштейн А. И.— Автометрия, 1978, № 5, с. 65; № 6, с. 72.
4. Inokuti M., Higayama F.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1978.
5. Авапесов А. Г., Бурштейн А. И., Денкер Б. И., Осико В. В., Пирумов С. С., Щербаков И. А.— ДАН СССР.— 1980, т. 254, с. 593.
6. Förgster Th.-Zs. Naturforsch., 1949, Bd. 4a, S. 321; Disc. Farad. Soc., 1959, v. 27, p. 7.
7. Свешников Б. Я., Широков В. И.— Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 576.
8. Тунецкий Н. Н., Багдасарьян Х. С.— Ibid., 1963, т. 15, с. 100.
9. Килин С. Ф., Михелашвили М. С., Розман И. М.— Ibid., 1964, т. 16, с. 1063.
10. Васильев И. И., Кирсанов Б. П., Кронгауз В. А.— Кинет. и Катализ, 1964, т. 5, с. 792.
11. Тунецкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы.— М.: Наука, 1970.
12. Артамонова М. Б., Брискина Ч. М., Бурштейн А. И., Зусман Л. Д., Склезнев А. Г.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 864.
13. Бурштейн А. И.— Ibid., с. 1695.
14. Зусман Л. Д.— Опт. и спектр., 1974, т. 36, с. 497.
15. Вугмейстер Б. Е.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 819; Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1976, v. 76, p. 162.
16. Ермолов В. Л., Бодунов Е. М., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.— Л.: Наука, 1977.
17. Бондарь И. А., Бурштейн А. И., Крутиков А. В., Мезенцева Л. П., Осико В. В., Сакун В. П., Смирнов В. А., Щербаков И. А.— ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 96.
18. Авапесов А. Г., Денкер Б. И., Осико В. В., Пирумов С. С., Сакун В. П., Смирнов В. А., Щербаков И. А.— Квант. электрон., 1982, т. 9, с. 1180.
19. Сакун В. П.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 2199.
20. Розман И. М.— Опт. и спектр., 1958, т. 4, с. 536.
21. Sheg H., Lax M.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4502.
Sheg H., Montroll E. V.— Ibid., 1975, v. 12, p. 2455.
22. Huber D. L., Hamilton D. S., Bignett B.— Ibid., 1977, v. 16, p. 4642.

23. Huber D. L.—Topics in Appl. Phys. (Springer-Verlag), 1981, v. 49, p. 83.
24. Haan S. V., Zwanzig R.—J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1879.
25. Godzik K., Jortner J.—Chem. Phys., 1979, v. 38, p. 227.
26. Klafter J., Silbey R.—J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 843.
27. Föerster Th.—Ann. Phys. (N.Y.), 1948, v. 2, p. 55.
28. Trifai M.—Chekchosl. J. Phys., 1965, v. 8, p. 510.
29. Dubost H., Charneau R.—Chem. Phys., 1979, v. 41, p. 329.
30. Розман И. М.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, с. 502.
31. Tripathi H. B., Kandpal H. C., Agarwal A. K.—Phys. Stat. Sol., Ser. a, 1979, v. 52, p. 697.
32. Merkle L. D., Powell R. C.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 75.
33. Huber D. L.—Ibid. p. 2307.
34. Дженаров С., Лундин А. А.—ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1017.
35. Montroll E. W., Weiss G. H.—J. Math. Phys., 1965, v. 6, p. 167.
36. Montroll E. W., Sher H.—J. Stat. Phys., 1973, v. 9, p. 101.
37. Kenkre V., Montroll E., Schlesinger M.—Ibid., p. 45.
Kenkre V., Knox R.—Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 5279.
38. Pollak M.—Phil. Mag., 1977, v. 36, p. 1157.
39. Pfister G., Sher H.—Adv. Phys., 1978, v. 27, p. 747.
40. Godzik K., Jortner J.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 63, p. 428; J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4471.
41. Gouchanour C. R., Andersen H. C., Fayer M. D.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 70, p. 4254.
42. Blumen A., Klafter J., Silbey R.—Ibid., 1980, v. 72, p. 5320.
43. Burstein A. I.—Phys. Rept. (in press).
44. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.—М.: Наука, 1979.—С. 186.
Бонч-Бруевич В. Л., Зягина И. П., Кайпер Р., Миронов А. Г., Эндерайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников.—М.: Наука, 1981.—С. 235.
45. Аминов О. К., Ашуроев М. Х., Басиев Т. Т., Бурштейн А. И., Воронько Ю. К., Кирпичникова Е. О., Осико В. В. Препринт ФИАН СССР № 160.—Москва, 1983.
46. Waite J. R.—J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 103; Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 471.
47. Бурштейн А. И., Кофман А. Г.—Опт. и спектр., 1976, т. 40, с. 304.
48. Самсон А. М.—Ibid., 1962, т. 13, с. 511 (см. дискуссию).
Широков В. М.—Ibid., 1964, т. 16, с. 696.
Самсон А. М.—Ibid., с. 697.
49. Gennes P. G.—J. Phys. Chem. Sol., 1958, v. 7, p. 345.
Lowe I. J., Tse D.—Phys. Rev., 1968, v. 166, p. 279.
Fukushima E., Fehling E. A.—Ibid., 1968, v. 173, p. 366.
Хуцишвили Г. Р.—ЖЭТФ, 1962, т. 42, с. 1311.
50. Агранович В. М., Иванова Е. П., Николайшили Ш. С.—ФТТ, 1973, т. 15, с. 2701.
Агранович В. М. Теория экситонов.—М.: Наука, 1965.
51. Steinberg I. Z., Katchalsky E.—J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2404.
52. Докторов А. В.—Physica, Ser. A, 1978, v. 90, p. 109.
53. Gösele V. M. Reaction Kinetics and Diffusion in Condensed Matter: Habilitations-schrift.—Universität Stuttgart, 1983.
54. Philling M. J., Rice S. A.—J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2, 1975, v. 71, p. 1563.
Берлин Ю. А.—ДАН СССР, 1975, т. 223, с. 625.
55. Докторов А. Б., Бурштейн А. И.—ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1349.
56. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновый обмен.—Новосибирск: Наука, 1977.
57. Докторов А. Б., Киприянов А. А.—Хим. физ., 1982, № 7, с. 933.
58. Киприянов А. А., Докторов А. Б., Бурштейн А. И.—Chem. Phys., 1983, v. 76, p. 149, p. 163.
59. Докторов А. Б., Киприянов А. А., Бурштейн А. И.—Опт. и спектр., 1978, т. 45, с. 497, 684.
Maggus R. A., Siders P.—J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 622.
60. Уокото М., Тонимото О.—J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 22, p. 779.
61. Галанин М. Д.—Acta Phys. Chem. (Hungaria), 1977, v. 23, p. 83.
62. Докторов А. Б., Киприянов А. А.—Хим. физ., 1982, № 5, с. 599; № 6, с. 795.
63. Докторов А. Б., Киприянов А. А., Бурштейн А. И.—ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 4184.
64. Шехтман В. Л.—Опт. и спектр., 1972, т. 33, с. 284, 776.
65. Allinger K., Blumen A.—J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4608; Chem. Phys. Lett., 1981, v. 82, p. 76.
66. Gösele U., Hauser M., Klein V. K. A., Frey R.—Ibid., 1975, v. 34, p. 519.

67. Golubov S. I., Konobeev Yu. V.—Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1975, v. 70, p. 373.
68. Blumen A., Silbey R.—J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 3707.
69. Burstein A. I.—ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1362; Лекции по курсу «Квантовая кинетика».—Новосибирск: НГУ, 1968.—Гл. 2.
70. Temkin S. I., Burstein A. I.—Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 99.
71. Temkin S. I., Burstein A. I.—Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях.—Новосибирск: Наука, 1982.—С. 65.
72. Burstein A. I.—Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, p. 335.
- Burstein A. I., Fedorenko S. G., Pusep A. V.—Ibid., 1983, v. 100, p. 155.
73. Burstein A. I., Koifman A. G.—Chem. Phys., 1979, v. 40, p. 289.
74. Zusman L. D.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 662.
75. Malyshov V. A.—В кн. Теоретическая физика и астрономия, Л.: Пед. ин-т, 1977.—С. 12.
76. Burstein A. I., Zusman L. D.—Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 1020.
77. Garontsev V. P., Matisin S. M., Isinov A. A., Kavachenko V. B. Optics and Laser Technology, August 1982, p. 189.
78. Алексеев Н. Е., Гапонцев В. П., Жаботинский М. Е., Кравченко В. Б., Рудницкий Ю. П. Лазерные фосфатные стекла.—М.: Наука, 1980.—С. 144.
79. Стыс Л. Е., Фойгель М. Г.—ФТП, 1981, т. 15, с. 761.
80. Watts R. K.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 902.
81. Sakun B. P.—ФТП, 1979, т. 24, с. 662.
82. Blumen A., Zumofen G.—J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 892.
83. Twardowski R., Kusba J., Bojarski C.—Chem. Phys., 1982, v. 64, p. 239.
84. Burstein A. I.—ЖЭТФ, 1983, т. 83, с. 2001.
85. Вугмейстер Б. Е.—УФЖ, 1978, т. 23, с. 1724; Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 90, p. 711.
86. Huber D. L.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 5333.
87. Huber D. L.—J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4749.
88. Burstein A. I., Doktorov A. B., Kipriyanov A. A., Morozov B. Zh., Fedorenko S. G.—ЖЭТФ, 1984.
89. Voron'ko Yu. K., Mamedov T. G., Osiko B. V., Prokhorov A. M., Sakun B. P., Shcherbakov I. A.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 478.
90. Burstein A. I.—ТЭХ, 1965, т. 1, с. 563.
91. Трифонов Е. Д., Шехтман В. Л.—ФТП, 1969, т. 11, с. 2984.
Давыдов А. С., Сериков А. А.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 37, с. 474.
92. Бодунов Е. Н., Малышев В. А.—ФТП, 1978, т. 20, с. 2215.
93. Loring R. F., Andersen H. C., Fayer M. D.—J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 2015.
94. Laubereau A., Fischer S. F., Spanner K., Kaiser W.—Chem. Phys., 1978, v. 31, p. 335.
95. Burstein A. I., Sakup V. P.—Chem. Phys. Lett., 1983, v. 103, p. 205.
96. Зверев Г. М., Куратев И. И., Онищенко А. М.—Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 469.
97. Lutz D. R., Nelson K. A., Gouchanour C. R., Fayer M. D.—Chem. Phys., 1981, v. 58, p. 325.
98. Klafter J., Blumen A., Zumofen G.—J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 191.
99. Zumofen G., Blumen A.—Chem. Phys. Lett., 1983, v. 98, p. 393.
100. Голубов С. И., Конобеев Ю. В.—ФТП, 1971, т. 13, с. 3185.
101. Blumen A., Manz J.—J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4694.
- Blumen A.—Ibid., 1980, v. 72, p. 2632; Nuovo Cimento Ser. B, 1981, v. 63, p. 50.
102. Negarty J., Huber D. L., Yen W. M.—Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 23, p. 6271.
103. Smith W. B., Powell R. C.—J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 854.
104. Voron'ko Yu. K., Mamedov T. G., Osiko B. V., Timoshchikin M. I., Shcherbakov I. A.—ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 1141.
105. Аванесов А. Г., Басиев Т. Т., Ворон'ко Ю. К., Денкер Б. И., Максимова Г. В., Мызина В. А., Осиоко В. В., Федоров В. С.—ЖЭТФ, 1983, т. 84, с. 1028.
106. Бондарь И. А., Крутиков А. В., Мезенцева Л. П., Перепечко С. Н., Смирнов В. А., Шербаков И. А.—ФТП, 1983, т. 25, с. 1983.
107. Бондарь И. А., Денкер Б. И., Доманский А. И., Мамедов Т. Г., Мезенцева Л. П., Осиоко В. В., Шербаков И. А.—Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 302.
108. Denker B. I., Osiko V. B., Prokhorov A. M., Shcherbakov I. A.—Ibid., 1978, т. 5, с. 849.

109. Осиоко В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А.—Изв. АН СССР, Сер. физ., 1980, т. 44, с. 1698.
110. Денкер Б. И., Осиоко В. В., Пашинин П. П., Прохоров А. М.—Квант. электрон., 1981, т. 8, с. 469.
111. Привис Ю. С., Смирнов В. А., Щербаков И. А. Препринты ФИАН СССР № 175, 176.—Москва, 1982.
112. Михелашвили М. С., Розман И. М., Цулая Т. С.—Опт. и спектр., 1974, т. 36, с. 352.
113. Аванесов А. Г., Денкер Б. И., Осиоко В. В., Остроумов В. Г., Сакун В. П., Смирнов В. А., Щербаков И. А.—Квант. электрон., 1982, т. 9, с. 681.
114. Жариков Е. В., Ильиничев Н. Н., Лаптев В. В., Малютин А. А., Остроумов В. Г., Пашинин П. П., Щербаков И. А.—Ibid., с. 568.
115. Жариков Е. В., Житнюк В. А., Зверев Г. М., Калитин С. П., Куратов И. И., Лаптев В. В., Онищенко А. М., Осиоко В. В., Пашков В. А., Пименов А. С., Прохоров А. М., Смирнов В. А., Стельмах М. Ф., Шестаков А. В., Щербаков И. А.—Ibid., 1982, т. 9, с. 2534.
116. Kobashi H., Morita T., Mataga N.—Chem. Phys. Lett., 1973, v. 20, p. 376.
117. Strambini G. B., Galley W. L.—J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3467; Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, p. 257.
118. Kamaamoto K., Takomuta T., Baba H.—J. Luminesc., 1977, v. 15, p. 445.
119. Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W., Prasad P. N.—J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 292; Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 1506.
120. Kopelman R., Monberg E. M., Ochs F. W.—Chem. Phys., 1977, v. 19, p. 413; v. 21, p. 373.
121. Colson S. D., Turner R. E., Vaida V.—J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2187.
122. Colson S. D., George S. M., Keyes T., Vaida V.—Ibid., v. 67, p. 4944.
123. Klafter J., Jortner J.—J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 1004.
124. Loring R. F., Fayer M. D.—Chem. Phys., 1982, v. 70, p. 139.
125. Loring R. F., Andersen H. C., Fayer M. D. (to be published).
126. Hoshen J., Kopelman R., Monberg E. N.—J. Stat. Phys., 1978, v. 19, p. 219.
127. Francis A. H., Kopelman R.—Topics in Appl. Phys. (Springer-Verlag), 1981, v. 49, p. 244.
128. Gentry S. T., Kopelman R.—Chem. Phys. Lett., 1982, v. 93, p. 264; J. Chem. Phys., 1983, v. 78, p. 373.
129. Зусман Л. Д.—ФТТ, 1972, т. 14, с. 1406.
130. Brown R., Lemaitre J.-P., Megel J., Ree Ph., Dupuy F., Kottilis F.—J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5749.
131. Parson R. P., Kopelman R.—Ibid., 1982, v. 87, p. 528.
132. Morgan J. R., Sayed M. A. El.—Ibid., 1983, v. 87, p. 200.
133. Александров И. В. Теория магнитной релаксации.—М.: Наука, 1975.
134. Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.—ФТТ, 1972, т. 14, с. 2211.
135. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его приложение.—Наука: Новосибирск, 1976.
136. Докторов А. Б., Бурштейн А. И.—ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 784.
137. Feldman D. W., Castle J. G., Wagner G. R., Jr.—Phys. Rev., 1966, v. 145, p. 237.
138. Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д.—ФТТ, 1972, т. 14, с. 2259.
139. Вугмейстер Б. Е.—ФТТ, 1983, т. 25, с. 2796.
140. Калнинь Ю. Х.—Изв. АН Латв. ССР, 1982, № 1, с. 32; № 2, с. 3.
141. Докторов А. Б., Котомин Е. А.—Phys. Sat. Sol. Ser. b, 1982, v. 114, p. 9.
142. Максимов М. З., Розман И. М.—Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 606.
143. Blumen A.—J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 6926.
144. Gösele U., Klein U. K. A., Hauser M.—Acta Phys. et Chem. Hungaria, 1977, v. 23, p. 89.
145. Klafter J., Silbey R.—Surface Science, 1980, v. 92, p. 393; J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 849.
146. Бурштейн А. И., Пусеп А. Ю.—ФТТ, 1974, т. 16, с. 2318.
147. Степанов Б. Е.—Хим. физ., 1982, № 12, с. 1620.
148. Бурштейн А. И.—Ibid., 1984.