УДК 535.373.2/3

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ МИГРАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Л. Д. Зусман

Найдена кинетика тушения люминесценции доноров в присутствии акцепторов. Показано, что асимптотическая скорость тушения непосредственно связана с параметрами, характеризующими вероятность элементарного перескока донор—донор. На основе полученных формул предложен способ восстановления пространственной зависимости вероятности передачи, а также других параметров, характеризующих перескок донор—донор.

1. Изучение миграции электронного возбуждения по одноименным примесям представляет интерес для выяснения физической природы взаимодействий, приводящих к передаче энергии возбуждения. Для этой цели удобно изучать временной ход люминесценции доноров, при наличии тушителей — акцепторов. При этом начальный временной ход кривой люминесценции описывается формулами квазистатической теории Ферстера—Галанина [1, 2]. Миграция возбуждений по донорам, сказывается на промежуточном и асимптотическом поведении кривой люминесценции.

В настоящей работе найден временной ход кривой люминесценции; показано, что асимптотическое поведение кривой люминесценции есть $\exp[-\tilde{W}_s t]$. Величина $\tilde{W}_s$ непосредственно связана с вероятностью отдельного перескока донор—донор в единицу времени $K(r)=C_{DD}/r^s$, где r — расстояние между донорами, соотношением

$$\tilde{W}_s = B n_A n_D^{\left(1-\frac{3}{m}\right)\frac{s}{3}} \qquad (1)$$

где n_A и n_D — концентрации акцепторов и доноров соответственно.

Из формулы (1) видно, что, измеряя $\tilde{W}_s$ как функцию концентрации доноров, мы получаем информацию о пространственной зависимости вероятности передачи донор—донор, поскольку показатели степеней однозначно связаны. Показатель мультипольности вероятности передачи донор—акцептор $W(r)=C_{DA}/r^m$ можно узнать из начала временного хода кривой люминесценции, который ведет себя как $\exp[-\alpha_1 n_A t^{3/m}]$. Знание пространственной зависимости вероятностей передачи донор—донор, донор—акцептор в свою очередь позволяет судить о механизме соответствующих взаимодействий. Из измерения B, а также α_1 можно получить полную информацию о C_{DA} и C_{DD}, которые также связаны с механизмом взаимодействия.

2. Задача о влиянии движения доноров и акцепторов на временной ход люминесцентной кривой рассматривалась в ряде работ [3–8]. Имеется определенное сходство между задачами, решенными в этих работах, и данной задачей. Однако имеются и существенные различия. Дело в том, что миграция возбуждения по случайно расположенным донорам не описывается диффузионным уравнением, поэтому необходимо решить полное кинетическое уравнение миграции возбуждения по донорам и затем усреднить решение по возможным конфигурациям доноров.

В частном случае регулярного расположения доноров кинетическое уравнение иногда может быть сведено к уравнению диффузии, тогда задача становится эквивалентной задаче, рассмотренной в [3–8]. Однако и в случае регулярного расположения доноров существует предельный случай (скачковый предел), который не описывается диффузионным уравнением, но допускает аналитическое решение в рамках рассматриваемого здесь приближения.

Несмотря на указанное физическое отличие, подход к формулировке задачи, примененный в [7, 8], допускает необходимое обобщение на произвольный характер миграции. В случае регулярного расположения доноров задача может быть решена и другим способом [9], который, однако, не допускает обобщения на случай хаотического расположения доноров, имеющего наибольший практический интерес.

Некоторые полуколичественные результаты для диполь-дипольного взаимодействия были получены в [10]. Там же было проведено сопоставление с экспериментом.

3. Рассмотрим тушение возбуждения акцепторами при наличии миграции его по донорам. Пусть вероятность перескочить с донора на акцептор с единицу времени равна $W(|\mathbf{r}|)$, где $|\mathbf{r}|$ — расстояние между донором, на котором сидит возбуждение, и акцептором.

Основным параметром, определяющим физическую картину тушения, является R_W. R_W определяет размер той области пространства вокруг акцептора, внутри которой гибель возбуждения происходит наверняка. Соответственно R_W может быть оценено из условия $W(R)_W\tau \sim 1$, где τ — время, в течение которого возбуждение находится внутри сферы радиуса R_W. В зависимости от соотношения между R_W и средним расстоянием между донорами $L=(3/4\pi n_D)^{1/3}$, где n_D — плотность доноров в образце, прохождение возбуждением области радиуса R_W может осуществляться в результате многих скачков — квазидиффузионный предел, условие $L \ll R_W$ или в результате одного скачка, условие $L \gg R_W$ — скачковый предел.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением более простого скачкового предела. В этом случае можно сделать некоторые оценки уже из простых физических соображений. Если вероятность перескока донор—донор $K(r)=C_{DD}/r^s$, а соответствующая величина для перескока донор—акцептор $W(r)=C_{DA}/r^m$, то время сидения возбуждения внутри сферы радиуса R_W будет по порядку величины $\tau \sim K(L)^{-1}$, $\tau \sim C_{DD}^{-1} n_D^{-s/3}$. Отсюда из условия $W(R_W)\tau \sim 1$ оценим $R_W \sim (C_{DA}/C_{DD})^{1/m} n_D^{-s/3m}$.

Из условия реализации скачкового предела $R_W \ll L$ получим

$$\frac{C_{DA}}{C_{DD}} \ll n_D^{(s-m)/3}. \tag{2}$$

Последнее соотношение является основным критерием применимости скачкового предела. Из (2) видно, что в зависимости от соотношения между s и m скачковость достигается со стороны больших концентраций, если $s > m$, и со стороны малых концентраций, если $s < m$. Очень важно отметить, что если $s = m$, то скачковость достигается при любых концентрациях доноров, если $C_{DA} < C_{DD}$. Этот факт был подтвержден экспериментально в [10]. Там же были проведены аналогичные оценки для квазидиффузионного предела.

4. Для $m(t)$ — вероятности не распасться к моменту времени t, — действуя аналогично [7, 8],[1] можно получить соотношение

$$m(t) = \exp\left\{-\frac{n_A}{n_D}\int dg(\{k\}) \sum_{\{k\}} [1 - f(\mathbf{r}_k, t, \{k\})]\right\}, \tag{3}$$

[1] Для проведения аналогии между настоящей задачей и [7, 8] необходимо следить за движением возбуждения, отвлекаясь от несущественного различия между задачами, состоящего в том, что в [7, 8] донор движется вместе с возбуждением, а здесь возбуждение движется по неподвижным донорам, играющим роль среды. Более прост вывод уравнений в [8].

где $f(\mathbf{r}_k, t)$ удовлетворяют уравнению

$$\frac{d}{dt} f(\mathbf{r}_k, t) = -W(\mathbf{r}_k) f(\mathbf{r}_k, t) - \sum_{\{k'\}} (1-\delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) f(\mathbf{r}_k, t) + \sum_{\{k'\}} (1-\delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) f(\mathbf{r}_{k'}, t) \qquad (4)$$

при начальном условии $f(\mathbf{r}_k, 0) = 1$. Здесь $K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})$ — вероятность перескока в единицу времени с донора на донор, $\{k'\}$ обозначает заданную конфигурацию доноров, $\sum_{\{k'\}}$ — суммирование по всем донорам при заданной конфигурации; $\delta_{kk'}$ — дельта символа Кронеккера. $\int dg(\{k\})$ обозначает усреднение по всем донорным конфигурациям.

Формула (3) аналогична соответствующей формуле работ [7, 8]. Отличие заключается в необходимости дополнительного усреднения и в более общих уравнениях, которым удовлетворяет функция $f(\mathbf{r}_k, t)$.

Из (3) и (4) можно получить ряд полезных для дальнейшего соотношений. Так величина $\widetilde{W}(t) = -d/dt \ln m(t)$ удовлетворяет соотношению

$$\widetilde{W}(t) = \frac{n_A}{n_D} \int dg(\{k\}) \sum_{\{k\}} W(\mathbf{r}_k) f(\mathbf{r}_k, t, \{k\}). \qquad (5)$$

После выполнения усреднения это соотношение переходит в следующее:

$$\widetilde{W}(t) = n_A \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) \int dg(\{k'\}) f(\mathbf{r}, t; \{k'\}) \qquad (6)$$

усреднение здесь выполняется по всем донорам, кроме донора, находящегося в точке $\mathbf{r}$.

Это соотношение чрезвычайно полезно, ибо в интеграле (6) из-за быстрого убывания величины $W(\mathbf{r}) \to 0$, существенна область интегрирования порядка R_W, что показывает, что для нахождения $\widetilde{W}(t)$ необходимо знать точное поведение функции $\langle f(\mathbf{r}, t)\rangle_{\{k'\}}$ лишь в области порядка R_W.

В дальнейшем под символом $\langle\ \rangle_{\{k'\}}$ будем понимать усреднение по всем донорам, за исключением донора, попавшего в точку $\mathbf{r}$. Выразим (3) через $\widetilde{W}(t)$ следующим из определения $\widetilde{W}(t)$ образом:

$$m(t) = \exp\left[\int_0^t \widetilde{W}(t')\, dt'\right] = \exp[-\varepsilon(t)]. \qquad (7)$$

При больших t функция распределения возбуждений $\langle f(\mathbf{r}, t)\rangle_{\{k'\}}$ стремится к стационарному поведению в области R_W, поэтому кинетика тушения люминесценции асимптотически ведет себя как:

$$\underset{t\to\infty}{m(t)} = \exp[-\widetilde{W}_s t], \qquad (8)$$

где $\widetilde{W}_s$ определено соотношением (6).

Отметим, что такое асимптотическое поведение носит, как легко видеть, общий характер, не зависящий от конкретного характера миграции; физически такое поведение связано с размешивающим действием движения, которое усредняет влияние флуктуаций донорного окружения, существенных на малых временах.

Нас интересует решение уравнений (4) в области порядка R_W. Заметим, что третий член в правой части уравнений (4) имеет смысл потока в точку $\mathbf{r}_k$ извне R_W, т. е. с расстояний порядка $L \gg R_W$, где не сказывается возмущающее влияние поглощения акцептором, поэтому поток от времени не зависит. В результате уравнения (4) приводятся к следующему виду:

$$\frac{d}{dt} f(\mathbf{r}_k, t) = -[W(\mathbf{r}_k) + \sum_{k'} (1-\delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})] f(\mathbf{r}_k, t) + Y_k, \qquad (9)$$

при $f(\mathbf{r}_k, 0) = 1$, $Y_k = \sum_{k'} (1 - \delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) f^s(\mathbf{r}_k)$, а $f^s(\mathbf{r}_k)$ — стационарное решение уравнений (9). Решение уравнений (9) имеет следующий вид:

$$f(\mathbf{r}_k, t) = f^s(\mathbf{r}_k) + [1 - f^s(\mathbf{r}_k)] \exp\{-[W(\mathbf{r}_k) + T_k^{-1}] t\}, \tag{10}$$

а $T_k^{-1} = \sum_{k'} (1 - \delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})$.

Уравнения для $f^s(\mathbf{r}_k)$ напишем в следующей удобной для дальнейшего форме:

$$f^s(\mathbf{r}_k) = \frac{Y_k}{W(\mathbf{r}_k) + T_k^{-1}}. \tag{11}$$

Величина Y_k является самоусредняющейся и слабо флуктуирует около среднего значения, что мы покажем в приложении. Поэтому заменим Y_k на Y, что позволит нам легко выполнить по донорным конфигурациям.

Усредняя по донорам, найдем Y из условия $\langle f^s(|\mathbf{r}_k|)\rangle_{|\mathbf{r}_k| \to \infty} = 1$

$$Y = \left\{ \int_0^\infty \exp[-R(\tau)] \, d\tau \right\}^{-1}, \tag{12}$$

где

$$R(\tau) = n_D \int d\mathbf{r} \{1 - \exp[-\tau K(\mathbf{r})]\}.$$

Используя (12) и (11), (10) и (6), получаем для мгновенного значения скорости распада

$$\widetilde{W}(t) = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{d\tau} \exp\{-R(\tau)\} \, d\tau}{\int_0^\infty \exp\{-R(\tau)\} d\tau} + \frac{dQ}{dt} \exp\{-R(t)\}, \tag{13}$$

где

$$Q(\tau) = n_A \int d\mathbf{r} \{1 - \exp[-\tau W(\mathbf{r})]\}.$$

Из (13) видно, что на малых временах кинетика носит квазистатический фёрстеровский характер, не зависящий от миграции возбуждений по донорам.

При больших временах легко получить для скорости распада выражение

$$\widetilde{W}_s = \frac{\int_0^\infty \frac{dQ}{d\tau} \exp\{-R(\tau)\} \, d\tau}{\int_0^\infty \exp\{-R(\tau)\} \, d\tau}. \tag{14}$$

Эта формула для скорости распада имеет простую физическую интерпретацию. Величина $dQ/d\tau$ имеет смысл мгновенной скорости фёрстеровского распада. При больших временах, когда происходит размешивание возбуждений, распад происходит со скоростью $dQ/d\tau$ в течение времени τ — возбуждения в сфере R_W. Поскольку существует разброс времен сидения, задаваемый распределением $dN_D(\tau) = \exp\{-R(\tau)\} \, d\tau \Big/ \int_0^\infty \exp\{-R(\tau)\} \, d\tau$, то результирующая скорость распада получается усреднением $dQ/d\tau$ по этому разбросу времен.

В частном случае упорядоченного расположения доноров исчезает разброс в расстояниях между донорами, но остается разброс времен, связанный со случайным характером самой миграции. Распределение времен в этом случае является пуассоновским $dN_D(\tau) = \exp\{-\tau/\tau_0\} \, d\tau/\tau_0$. Здесь

$\tau_0^{-1} = \sum_{k'} K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})$. Для случая решетки доноров формулы для кинетики распада получаются аналогичными (13) и (14) с соответствующей заменой распределения времен.

В случае, когда взаимодействие донор—акцептор осуществляется по мультипольному механизму $W(r) = C_{DA}/r^m$, а передача донор—донор по закону $K(r) = C_{DD}/r^s$, начальный ход кривой люминесценции имеет вид

$$m(t) \approx \exp\left\{-\alpha_1 n_A \tau^{3/m}\right\}, \tag{15}$$

где

$$\alpha_1 = \frac{4}{3}\pi\Gamma\left(1 - \frac{3}{m}\right)\left(C_{DA}\right)^{3/m}.$$

При достаточно больших временах распад имеет экспоненциальный вид $m(t) = \exp(-\widetilde{W}_s t)$, где скорость распада дается формулой, получающейся из (14) взятием интегралов

$$\widetilde{W}_s = A n_A n_D^{\frac{s}{3}\left(1-\frac{3}{m}\right)}, \tag{16}$$

где

$$A = \frac{3}{m}\left[\frac{4\pi}{3}\Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right)\right]^{\frac{s}{3}\left(1-\frac{3}{m}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{s}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{s}{3}\right)} \alpha_1 C_{DD}^{1-\frac{3}{m}}.$$

Здесь $\Gamma(X)$ — гамма-функция.

Формулы (15), (16) являются основными для приложений. Как уже упоминалось вначале, из начального поведения люминесценции можно извлечь степень мультипольности m, а также C_{DA}, а из асимптотического поведения той же кривой можно, измеряя $\widetilde{W}_s$ как функцию n_D, извлечь также s и C_{DD}.

В Приложении к данной статье наряду с некоторыми вычислениями даны формулы в аналитическом виде, выражающие ход кривой люминесценции во всей временной шкале.

В заключение автору приятно поблагодарить А. И. Бурштейна и К. М. Салихова за полезное обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Покажем, что величина Y_k (9) является самоусредняющейся. Для этого подставим в выражение (9) для Y_k функцию $f^s(\mathbf{r}_k) = Y/(W(r_k + T_k^{-1})$. Получившееся выражение с точностью до членов $\sim n_D R_W^3 \ll 1$ имеет вид

$$Y_k^0 \simeq Y \sum_{k'} (1 - \delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) T_{k'}. \tag{17}$$

Представим (17) в следующем виде:

$$Y_k^0 = Y \int_0^\infty d\tau \sum_{k'} (1 - \delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) \exp\left\{-\tau \sum_{k'} (1 - \delta_{k'k''}) K(\mathbf{r}_{k'}\mathbf{r}_{k''})\right\}. \tag{18}$$

Усреднение (18) проводим в два этапа. Вначале усредняем (18), считая фиксированными k- и k'-доноры. При этом получаем

$$\langle Y_k^0 \rangle_{k'} = Y \int_0^\infty d\tau \sum_{k'} (1 - \delta_{kk'}) K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) \exp\{-\tau K(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})\} \exp\{-R(\tau)\}, \tag{19}$$

где $R(\tau) = n_D \int d\mathbf{r}\{1 - \exp[-\tau K(\mathbf{r})]\}$; $d\mathbf{r}$ — элемент объема. Выполняя оставшееся усреднение, получаем

$$\langle Y_k^0 \rangle = Y \int_0^\infty d\tau \frac{dR}{d\tau} \exp(-R(\tau)] = Y. \tag{20}$$

Аналогично, но несколько более громоздко, можно провести усреднение среднеквадратичного отклонения величины $\langle (Y_k^0 - Y)^2 \rangle / Y^2$, являющегося мерой флуктуаций. Вычисление дает приблизительно нуль. Так что величина Y_k слабо флуктуирует и является самоусредняющейся.

В заключение приведем формулы, описывающие кинетику во всей временной шкале

$$\varepsilon(t) = \left[\frac{3}{s\tau_1 \Gamma\left(\frac{s}{3}\right)} t + 1\right] \frac{s}{m} Q(\tau_1) \gamma\left[\frac{s}{m}, \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{3/s}\right] - \frac{3}{m} \frac{Q(\tau_1)}{\Gamma\left(\frac{s}{3}\right)} \gamma\left[\frac{s}{m} + \frac{s}{3}, \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{3/s}\right], \quad (21)$$

где $Q(\tau) = \alpha_1 n_A \tau^{3/m}$, а $\gamma(l, x) = \int_0^x z^{l-1} \exp(-z)\, dz$ (неполная гамма-функция, см. [11]). В случае диполь-дипольной передачи $s = m = 6$ получаем из (21)

$$\varepsilon(t) = \frac{8}{9} \pi^3 \sqrt{C_{DA} C_{DD}}\, n_A n_D t + \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{DA} t} \exp\left[-\frac{4\pi^{3/2}}{3} n_D \sqrt{C_{DD} t}\right]. \quad (22)$$

Эти формулы для кинетики могут быть использованы для нахождения квантового выхода люминесценции, измерение которого проще экспериментально, но содержит гораздо меньше информации, чем измерения временной кинетики.

Литература

[1] Th. Förster. Ann. Phys., *2*, 55, 1948.
[2] М. Д. Галанин. Тр. ФИАН СССР, *12*, 3, 1960.
[3] Ю. А. Курский, А. С. Селиваненко. Опт. и спектр., *8*, 643, 1960.
[4] Н. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян. Опт. и спектр., *15*, 100, 1963.
[5] Х. С. Багдасарьян, А. Л. Мулер. Опт. и спектр., *18*, 990, 1965.
[6] С. Ф. Килин, М. С. Михелашвили, И. М. Розман. Опт. и спектр., *16*, 1063, 1964.
[7] М. М. Агрест, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., *27*, 946, 1969.
[8] I. Z. Steinberg, E. Katchalski, Chem. Phys., *48*, 2404, 1968.
[9] А. И. Бурштейн. ЖЭТФ, *62*, 1695, 1972.
[10] М. В. Артамонова, Ч. М. Брискина, А. И. Бурштейн, Л. Д. Зусман, А. Г. Склезнев. ЖЭТФ, *62*, 863, 1972.
[11] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. Специальные функции, Изд. «Наука», М., 1964.

Поступило в Редакцию 21 июля 1972 г.