УДК 535.373.4

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБМЕННОГО ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРАХ

А. И. Бурштейн и *А. Г. Кофман*

Рассчитан квантовый выход люминесценции при пространственно ограниченном дистанционном тушении в жидкой фазе. Сравнение полученного результата с контактной теорией диффузионного тушения Вавилова—Свешникова показывает, что последняя справедлива лишь при достаточно быстрой диффузии. Если же диффузия замедляется настолько, что за время однократного прохождения донором сферического слоя, в котором фактически происходит тушение, возбуждение успевает погибнуть, контактная теория перестает правильно описывать нестационарное тушение. В этом случае значительный вклад в квантовый выход дает статическое тушение. Показано, что, если тушащий слой имеет размеры порядка или больше молекулярных, то контактная теория неприменима для описания нестационарного тушения, так как вклад в него статического тушения имеет соизмеримый порядок величины.

1. В среде, содержащей в небольшой концентрации c тушащую примесь (акцептор энергии), распад возбужденных состояний люминесцирующих центров (доноров энергии) описывается выражением [1, 2]

$$N(t) = \exp\left[-\frac{t}{T} - c\int_0^t I(t')\,dt'\right], \tag{1}$$

в котором T — время жизни возбужденного состояния в отсутствие тушителя, а $cI(t)$ — скорость тушения донора акцепторами. Нестационарная стадия тушения предшествует установлению постоянной скорости дезактивации $I_0 = \lim\limits_{t\to\infty} I(t)$. Чем короче время распада T и медленнее диффузия, в результате которой осуществляется перенос возбужденных молекул к акцепторам энергии, тем значительнее вклад этой стадии в квантовый выход люминесценции (отнесенный к выходу при $c=0$)

$$\eta = \int_0^\infty N(t)\,\frac{dt}{T}.$$

Выход люминесценции уместно исследовать лишь до тех пор, пока он велик, а тушение $(1-\eta)$ незначительно и линейно возрастает с c, т. е. при $1-\eta \approx Qc \ll 1$. Ввиду этого ниже будет рассматриваться только константа тушения Q

$$Q = \int_0^\infty I(t)\exp\left(-\frac{t}{T}\right)dt, \tag{2}$$

представляющая собой преобразование Лапласа для $I(t)$ при $p = T^{-1}$. Физический смысл ее состоит в том, что она численно равна объему, который занимали в начальный момент доноры, потушившиеся впоследствии на одном акцепторе внутри сферы. В такой постановке задачи константу тушения Q удалось рассчитать совершенно строго. Прямое сопоставление этого решения с результатом, получающимся в контактном приближении, позволяет выяснить не только границы его применимости, но и то, что происходит за их пределами. Жесткость условий, ограничивающих применимость контактной модели, зависит от толщины зоны взаимодействия, в которой фактически осуществляется тушение. Если она невелика в сравнении с радиусом R, то учет одной лишь динамической нестационарности приемлем в определенных пределах. В противном случае статическая и динамическая нестационарности должны в равной мере приниматься во внимание при расчете Q.

2. Скорость тушения возбуждений в окрестности одного акцептора

$$I(t) = 4\pi \int_{R_0}^{\infty} W(r)\, n(r, t)\, r^2 dr \tag{3}$$

лишь потому зависит от времени, что со временем изменяется плотность возбужденных молекул $n(r, t)$, первоначально равномерно распределенных во всем пространстве. Это изменение описывается уравнением диффузии с дезактивацией, происходящей с вероятностью $W(r)$ [3-6],

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -W(r)\, n + D\Delta n, \tag{4}$$

которое следует дополнить начальным и граничным условиями

$$n(r, 0) = 1; \quad \left.\frac{\partial n(r, t)}{\partial r}\right|_{r=R_0} = 0. \tag{5}$$

В последнем учитывается конечный размер предельного сближения частиц R_0.

В рамках контактной модели дезактивация возбужденных молекул вне сферы игнорируется, и постановка задачи благодаря этому существенно упрощается [7-9]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad (r > R). \tag{6}$$

Скорость тушения в таком случае определяется потоком возбужденных молекул внутрь сферы

$$I(t) = 4\pi R^2 D \left.\frac{\partial n(r, t)}{\partial r}\right|_{r=R} = kn(R, t), \tag{7}$$

ограниченным константой тушения в момент контакта k. При $k = \infty$ $n(R, t) = 0$, и сфера становится «черной», т. е. тушит все соприкасающиеся с ней возбужденные центры. Если же k конечно, то сфера считается «серой» и возбужденный центр погибает не при каждом соприкосновении с ней.

Для сопоставления вероятностной постановки задачи с контактной уместно ограничить зону тушения сферой радиуса R, что при сильном обменном взаимодействии вполне оправдано (см. Приложение I)

$$W(r) = \begin{cases} W, & R_0 \leqslant r \leqslant R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \tag{8}$$

В таком случае теория будет отличаться от контактной модели только тем, что в поле зрения сохранится внутрисферная область — тушащий слой толщины $h = R - R_0$. Предполагается, что и в том случае, когда этот слой тонок ($h \ll R_0$), его толщина все еще много больше размера элементарных скачков, посредством которых осуществляется пространственное перемещение частиц в жидкой фазе, т. е. диффузионное описание миграции приемлемо. Произведя над уравнением (4) преобразование Лапласа с учетом начального условия, приходим к краевой задаче

$$\left.\begin{aligned} D\frac{d^2u}{dr^2} - [W(r) - T^{-1}]\,u = -r, \\ r\frac{du}{dr}\bigg|_{r=R_0} = u(R_0); \quad u(r)_{r\to\infty} \to Tr \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

для $u = r\tilde{n}$, где $\tilde{n}(r)$ — образ Лапласа от $n(r, t)$ при $p = T^{-1}$. Имея в виду, что $W(r)$, определенная в (8), разрывная функция, u и du/dr надлежит сшить на границе сферы при $r = R$. Окончательный ответ получается подстановкой найденного решения в формулу

$$Q = 4\pi W \int_{R_0}^{R} u(r)\, r dr, \tag{10}$$

получающуюся из (2) и (3) с учетом (8).

Строгое решение краевой задачи (9) дает после подстановки его в (10)

$$Q = \frac{WvT}{1+WT}\left[\frac{4\pi DWT^2(1+\varkappa_2 R)}{v(1+WT)}\times\right.$$
$$\left.\times\frac{\varkappa_1 h \operatorname{ch}\varkappa_1 h + (\varkappa_1^2 R_0 R - 1)\operatorname{sh}\varkappa_1 h}{\varkappa_1(\varkappa_2 R_0 + 1)\operatorname{ch}\varkappa_1 h + (\varkappa_1^2 R_0 + \varkappa_2)\operatorname{sh}\varkappa_1 h} + 1\right], \tag{11}$$

где

$$\varkappa_1 = \sqrt{\frac{(1+WT)}{DT}}, \quad \varkappa_2 = (DT)^{-1/2}, \tag{12}$$

а $v = (4\pi/3)(R^3 - R_0^3)$ — объем тушащего слоя.

Решая эту же задачу в постановке контактной теории посредством лапласовского преобразования уравнений (6) и (7), находим

$$\tilde{n}(r) = T\left\{1 - \frac{\beta R}{1+\varkappa_2 R + \beta}\,\frac{\exp[-\varkappa_2(r-R)]}{r}\right\}. \tag{13}$$

Согласно (2) и (7), это дает

$$Q = k\tilde{n}(R) = kT\frac{1+\varkappa_2 R}{1+\varkappa_2 R + \beta}, \tag{14}$$

где $\beta = k/4\pi DR$ характеризует эффективность контакта: при $\beta \gg 1$ лимитирует диффузия, при $\beta \ll 1$ — дезактивация при контакте (кинетическая стадия).

3. Имея в своем распоряжении строгое решение (11) и приближенное «контактное» решение (14), можно прямым сопоставлением установить пределы их соответствия. В Приложении II показано, что оно во всяком случае достигается при

$$W\tau_h \ll 1 \quad \left(\tau_h = \frac{h^2}{D}\right), \tag{15}$$

причем феноменологические параметры k и W, которыми задается эффективность потери энергии в обеих моделях, выражаются друг через друга следующим образом:

$$k = Wv. \tag{16}$$

Это соотношение вытекает из отождествления (3) и (7) при выполнении условия $n(r, t) \approx n(R, t)$, равносильного неравенству (15).

Жесткость условия (15) различна в зависимости от того, имеем ли мы дело с толстым ($h \geqslant R_0$) или тонким ($h \ll R_0$) тушащим слоем. Дело в том, что, согласно (16), эффективность контакта $\beta = W\tau_c$ зависит от его длительности $\tau_c = v/4\pi DR$, которая есть не что иное, как полное время пребывания молекулы внутри сферы [6]. Поскольку, диффундируя вокруг сферы на близком от нее расстоянии, возбуждение проникает в нее неоднократно, полная длительность взаимодействия может значительно превышать время одного пересечения тушащего слоя τ_h, в особенности если последний тонок: $h^2/D=\tau_h \ll \tau_c \approx Rh/D$ при $h \ll R \approx R_0$. Благодаря этому ограничение, налагаемое неравенством (15), в случае тонкого тушащего слоя сравнительно мягкое, допускающее феноменологическое рассмотрение как «серой» ($\beta \ll 1$), так и «черной» ($1 \ll \beta \ll R/h$) сферы с учетом нестационарного тушащего действия последней.

Если же тушащий слой толстый, то $\tau_h \sim \tau_c \sim R^2/3D$, а $W\tau_h \approx \approx W\tau_c = Wv/4\pi DR = k/4\pi DR = \beta$. В этом случае, согласно (15), коэффициент тушения Q только в приближении очень «серой» сферы ($\beta \ll 1$) правильно оценивается контактной моделью. Но именно в этом случае тушимая одним акцептором область, равная, согласно (14) и (16),

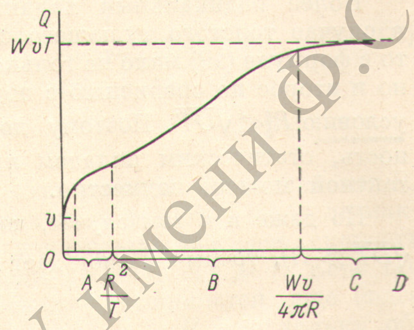
$$Q = WvT, \tag{17}$$

максимально велика, ибо быстрая миграция издалека возбужденных центров к границам сферы перекрывает ее пониженную работоспособность.

По мере замедления диффузии сфера чернеет и, в конечном счете, при $\beta = W\tau_c \gg 1$ формула (14) редуцирует к хорошо известному результату

$$Q = 4\pi DRT\left(1 + \frac{R}{\sqrt{DT}}\right), \tag{18}$$

который характеризует эффективность абсолютно «черной» сферы. Два слагаемых в скобках определяют относительный вклад в Q стационарной и нестационарной диффузии к сфере соответственно. Нестационарность становится существенной не сразу после почернения сферы, а лишь при дальнейшем замедлении диффузии, когда тушимая область Q сокращается до размеров тушащей сферы (см. рисунок). Начиная с этого момента линейное убывание Q с коэффициентом диффузии уступает место более медленному спаду ($Q \sim \sqrt{DT}$), так как практически все тушение становится нестационарным.



Зависимость $Q(D)$.

Статическое (мгновенное) тушение — отсечение на оси ординат. A — нестационарное тушение, B — диффузионный контроль, C — кинетическая стадия.

При дальнейшем замедлении диффузии справедливость формулы (18) даже для сферы с тонким тушащим слоем становится проблематичной. Полученная из (14), она неполноценна в том же отношении, что и вся контактная концепция, игнорирующая статическое («мгновенное») тушение в зоне взаимодействия, которое обязательно должно быть принято во внимание, когда тушимая область вне сферы соизмерима с ней по величине. Однако прежде чем вносить в (18) необходимые поправки, уместно обратить здесь внимание на весьма общий характер формулы (14) в применении к сфере с тонким тушащим слоем. Она перекрывает значительный диапазон изменения коэффициента диффузии (вязкости среды) независимо от степени серости сферы и характера протекания диффузии. Благодаря этому она является лучшей основой для извлечения W из экспериментально полученной зависимости $Q(D)$, чем асимптотически приближенные формулы (17) и (18), как это было показано недавно на примере давно изученных систем [10].

4. Если диффузия замедляется настолько, что неравенство (15) обращает знак, это означает, что и однократного пребывания внутри сферы достаточно для дезактивации возбужденного состояния. Иными словами, при $W\tau_h \gg 1$ сфера является «черной» независимо от толщины тушащего слоя.

Как следует из анализа точного решения (см. Приложение II), в этом случае

$$Q = 4\pi DRT + 4\pi R^2 \sqrt{DT} + v \frac{WT}{1 + WT}. \tag{19}$$

Последнее слагаемое представляет статическое внутрисферное тушение, которое одно лишь остается при $D = 0$. Поскольку $WT \gg 1$, в сравнении с временем жизни донора его действительно можно считать мгновенно распространяющимся на объем тушащего слоя v. Из (19) следует, что статическим тушением можно пренебречь лишь при условии

$$\sqrt{\tau_h} \ll \sqrt{T}. \tag{20}$$

Чем тоньше тушащий слой, тем легче удовлетворяется это условие, ограничивающее снизу скорость диффузии $\left(\sqrt{D} \gg \sqrt{\frac{h^2}{T}}\right)$, при которой контактная модель удовлетворительно описывает эффективность тушения.

Более радикальный характер носит коррекция контактной теории в случае толстого тушащего слоя. Если неравенство (20) выполняется, то в формуле (19) мало не только третье слагаемое по сравнению со вторым, но и второе по сравнению с первым, ибо в этом случае (20) эквивалентно условию $R \ll \sqrt{DT}$. Поэтому до тех пор, пока существенна нестационарность, статическим вкладом пренебрегать нельзя, и обращение к контактной модели неуместно.

Но даже и в том случае, когда тушение является стационарным (при $\sqrt{DT} \gg R$), точный расчет дает для полой сферы

$$Q = 4\pi DRT \left(1 - \frac{\operatorname{th}\sqrt{3\beta}}{\sqrt{3\beta}}\right) \tag{21}$$

вместо известного результата феноменологической теории, получающегося в этих предположениях из (16)

$$Q = 4\pi DRT \frac{\beta}{1+\beta} = 4\pi DRT \frac{k}{4\pi DRT + k}. \tag{22}$$

Хотя несложно убедиться, что асимптотики обеих формул совпадают как в кинетическом режиме ($\beta \ll 1$), так и в диффузионном ($\beta \gg 1$), в промежуточной области ($\beta \sim 1$) они существенно отличаются друг от друга. Это и понятно: феноменологический результат (22) получен в предположении, что концентрация возбужденных молекул примерно постоянна в пределах тушащего слоя. Оно оправдывается, если слой тонок и неравенство (15) соблюдено. Если же сфера полая, то, строго говоря, возбужденные центры внутри нее распределены равномерно, лишь пока она «серая» ($\beta \ll 1$), поскольку тушение велико, а диффузионное перемешивание быстрое. По мере замедления диффузии возникает значительная неоднородность, объясняющая отличие (21) от (22), которая снова становится несущественной, когда сфера чернеет настолько, что плотность возбуждений внутри нее обращается в нуль.

Констатированные различия между тушением полой сферой и тонким слоем прямо указывают на то, что контактную модель нельзя принимать безоговорочно, невзирая на то, насколько протяженной является зона тушения. Если взаимодействие столь значительно, что его интенсивность сравнивается со скоростью дезактивации акцептора на расстоянии, вдвое превышающем молекулярный диаметр [$u\,(2R_0)\,\tau = 1$], то этого вполне достаточно, чтобы считать слой толстым, а контактные представления утратившими силу всюду за пределами кинетической стадии тушения ($\beta \ll 1$).

Приложение I

Известен по крайней мере один случай, когда реальная функция W (r) близка по форме к (8). Вероятность тушения, как известно, имеет вид [11]

$$W(r) = \frac{u(r)}{1 + u(r)\tau}, \tag{23}$$

где τ — время жизни возбужденного состояния акцептора. Если взаимодействие является обменным, то

$$u(r) = u_0 e^{-2\alpha r}, \tag{24}$$

где $u_0 = 2b^2\Gamma/(\Gamma^2 + \Delta\omega^2)$; b и α — константы, характеризующие матричный элемент взаимодействия возбужденных состояний донора и акцептора: $\langle 1|\hat{V}|2\rangle = be^{-\alpha r}$; Γ — фазовая ширина перехода, $\Delta\omega$ — расстройка частоты. Из (23) и (24) следует, что W (r) можно представить в виде

$$W(r) = \frac{1}{\tau}\frac{1}{(u_0\tau)^{-1}e^{2\alpha r} + 1} = \frac{1}{\tau}\frac{1}{e^{2\alpha(r-R)} + 1}, \tag{25}$$

$$R = \frac{1}{2\alpha}\ln u_0\tau,$$

напоминающем распределение Ферми с «химическим потенциалом» R. Функция W (r) становится близкой к ступенчатой функции (8), если максимальная интенсивность взаимодействия значительно превышает скорость дезактивации акцептора, т. е. при условии $2\alpha R = \ln u_0\tau \gg 1$. Есть все основания ожидать, что в реальных системах выполняется еще более жесткое условие $u(R_0)\tau \gg 1$, означающее, что $R > R_0$, поскольку обменное взаимодействие при контакте может достигать величины $b(R_0) = 10^{13}$ Гц, значительно превышающей скорость любого процесса релаксации. В таком случае фигурирующее в (8) $W = 1/\tau$, а радиус зоны тушения микроскопически определен в (25).

Приложение II

В разделе 3 было указано, что при условии (15) строгое решение (11) совпадает с результатом контактной теории (14). Здесь это соответствие будет доказано в наиболее важной, с точки зрения эксперимента, области $WT \gg 1$. В этой области, согласно (15), $\varkappa_1 h \approx \sqrt{\frac{W}{D}}\,h \equiv \varkappa h \ll 1$. Разлагая выражение (11) в ряд по $\varkappa h$ и пренебрегая членами порядка $(WT)^{-1}$, получаем

$$Q \approx v\left[\frac{4\pi DT(1 + \varkappa_2 R)}{v}\frac{\varkappa^2 h\left(R_0 R - \frac{1}{3}h^2\right)}{1 + \varkappa_2 R + \varkappa^2 R_0 h} + 1\right],$$

или

$$Q \approx v\left(WT\frac{1 + \varkappa_2 R}{1 + \varkappa_2 R + \varkappa^2 R_0 h} + 1\right). \tag{26}$$

Вторым слагаемым в круглых скобках в последнем выражении можно пренебречь, поскольку $WT\varkappa_2 R \gg \varkappa^2 R_0 h$. Последнее неравенство можно получить из очевидного соотношения $\sqrt{WT} \gg 1 \gg \sqrt{W\tau_h}$. Если тушащий слой является толстым (т. е. $h \geq R_0$), то $\varkappa_2 R,\ \varkappa R_0 \leq \varkappa h \ll 1$, и выражение (26) сводится к результату (17), который в этом случае эквивалентен равенству (14). Если же $h \ll R_0$, то благодаря (16) и тому, что $\varkappa^2 R_0 h \approx Wv/4\pi DR = \beta$, из выражения (26) опять следует результат (14).

Докажем теперь справедливость формулы (19) в области $WT \gg 1$, $\sqrt{W\tau_h} \gg 1$. Очевидно, что в этой области $\varkappa \gg \varkappa_2$, $\varkappa_1 h \approx \varkappa h \gg 1$, $\operatorname{ch} \varkappa_1 h \approx \operatorname{sh} \varkappa_1 h$. Используя эти соотношения, получаем, что первый член в квадратных скобках (11) есть

$$\frac{4\pi DT\,(1+\varkappa_2 R)}{v}\left(\frac{h+\varkappa R_0 R}{1+\varkappa R_0}\right) \approx \frac{4\pi DRT\,(1+\varkappa_2 R)}{v}.$$

Отсюда вытекает равенство $Q = 4\pi DRT\,(1+\varkappa_2 R)+v$, совпадающее в области $WT \gg 1$ с выражением (19).

Литература

[1] С. И. Вавилов, И. М. Франк. Zs. Phys., *69*, 100, 1931.
[2] Б. Я. Свешников. Усп. физ. наук, *46*, 331, 1952.
[3] С. Ф. Килин, М. С. Михелашвили, И. М. Розман. Опт. и спектр., *16*, 1063, 1964.
[4] Н. И. Туницкий, Х. С. Багдасарьян. Опт. и спектр., *15*, 100, 1963.
[5] I. Steinberg, E. Katchalski. J. Chem. Phys., *48*, 2404, 1968.
[6] В. Л. Шехтман. Опт. и спектр., *33*, 284, 1972.
[7] Б. Я. Свешников. Acta physicochim. USSR, *3*, 257, 1935.
[8] F. C. Collins, G. E. Kimball. J. Colloid Sci., *4*, 425, 1949.
[9] Б. Я. Свешников, А. С. Селиваненко, В. И. Широков, Л. А. Киянская. Опт. и спектр., *14*, 45, 1963.
[10] А. И. Бурштейн, Ю. И. Наберухин. Препринт ИТФ-74-160Р, Киев, 1974.
[11] А. И. Бурштейн. ТЭХ, *1*, 563, 1965.

Поступило в Редакцию 16 мая 1974 г.