

Миграция триплетных возбуждений сложных молекул в неупорядоченных средах и в системах с ограниченной геометрией (Обзор)

© С.А. Багнич

Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: bagnich@imaph.bas-net.by

(Поступил в Редакцию 24 января 2000 г.
В окончательной редакции 27 марта 2000 г.)

Представлены результаты исследования миграции триплетного возбуждения в таких неоднородных средах, как смешанные молекулярные кристаллы, твердые растворы органических соединений в низкомолекулярных растворителях и полимерах, а также пористые матрицы, активированные сложными молекулами. Экспериментальные данные, полученные как в условиях стационарного возбуждения, так и с временным разрешением, анализируются в рамках различных подходов, используемых для описания транспорта энергии в неупорядоченных системах.

Содержание

Введение	1729
1. Миграция энергии электронного возбуждения в неоднородных системах	1730
1.1. Транспорт энергии в смешанных молекулярных кристаллах	1730
1.2. Анализ миграции энергии электронного возбуждения в неоднородных системах в рамках кластерной модели и модели Блумена–Силби	1731
1.3. Трехмерная миграция триплетных возбуждений органических соединений в твердых растворах	1734
2. Перколяция триплетных возбуждений карбоновых соединений в системах с ограниченной геометрией	1737
2.1. Влияние микроструктуры аморфного полимера на перколяцию триплетных возбуждений активатора	1737
2.2. Перколяция энергии электронного возбуждения в твердом растворе бензальдегида в пористых силикатных матрицах	1740
3. Кинетика длительной люминесценции органических соединений в неоднородных средах в условиях миграции энергии	1742
3.1. Дисперсионный характер транспорта энергии в неоднородных средах	1742
3.2. Кинетика затухания фосфоресценции в неупорядоченных средах	1743
4. Кинетика аннигиляции триплетных возбуждений в разупорядоченных средах	1747
4.1. Фрактальные свойства длительной люминесценции твердых растворов органических соединений	1747
4.2. Кинетика транспорта триплетного возбуждения в твердотельных органических средах	1750
4.3. Эффективная топология транспорта энергии электронного возбуждения в тонких молекулярных проволоках и порах	1751
Заключение	1753
Список литературы	1754

Введение

Изучение неупорядоченных систем занимает одно из основных мест в физике конденсированного состояния. Интерес к таким системам обусловлен, прежде всего, своеобразием их физических свойств, а также возможностью широкого практического применения [1,2].

Большинство фотофизических процессов и фотохимических реакций происходит непосредственно на молекулярном уровне. Однако их скорость и эффективность существенным образом зависят от транспорта энергии к реакционным центрам и, следовательно, от надмолекулярной организации системы. В связи с этим проблема передачи возбуждений между молекулами в конденсированных средах давно стала классической для физики твердого тела и люминесценции [3,4]. При малой концентрации активатора в среде молекулы являются независимыми. С ростом концентрации возникает взаимодействие между молекулами активатора, приводящее к безызлучательной передаче возбуждения. Передача энергии от возбужденных атомов, ионов или молекул к невозбужденным — широко распространенное в природе явление. С этим явлением мы часто встречаемся, когда концентрация взаимодействующих частиц и время жизни возбужденного состояния достаточно велики. Передача возбуждения может происходить как между разными центрами, так и между одинаковыми. В последнем случае употребляется термин "миграция" энергии. Наиболее простое и наглядное проявление переноса энергии между центрами разной природы — тушение люминесценции возбужденных частиц (доноров) в результате их взаимодействия с невозбужденными (акцепторами) или же сенсбилизация люминесценции, т.е. возникновение люминесценции центров, ранее не возбужденных.

Одними из важнейших проблем спектроскопии конденсированных сред являются исследование и разработка методов управления фотофизическими и фото-

химическими процессами, протекающими в молекулярных системах. Понимание механизмов трансформации энергии электронного возбуждения как в отдельных молекулах, так и в организованных молекулярных ансамблях открывает возможность получения перспективных материалов для создания функциональных элементов оптоэлектроники, записи и хранения информации, оптических сенсоров для физико-химического анализа. Однако при решении прикладных задач с использованием некристаллических твердотельных молекулярных систем возникают проблемы, связанные с трудностью прогнозирования динамики фотопроцессов. Если в жидких растворах и молекулярных кристаллах скорость обменно-резонансных процессов определяется диффузией взаимодействующих молекул и миграцией экситонов, то в твердотельных системах с нерегулярной структурой эффективность размена энергии возбуждения будет зависеть от характера распределения молекул активатора. Как правило, молекулы активатора в среде образуют пространственно неупорядоченную систему. При этом молекулы различаются своим ближайшим окружением, и энергия их взаимодействия с окружением оказывается случайной величиной, меняющейся от центра к центру. Хорошо известным проявлением этих различий является неоднородное уширение спектральных линий. Поэтому закономерности динамики электронных возбуждений в таких неупорядоченных системах, как смешанные молекулярные кристаллы, стекла, гели, полимеры или пленки на твердой поверхности могут существенно отличаться от модельных представлений аналогичных процессов в однородных средах. В связи с этим представляется актуальным изучение основных закономерностей миграции энергии в микроскопических неоднородных средах, для которых характерен геометрический и энергетический беспорядок.

Данный обзор посвящен анализу экспериментальных данных по миграции энергии электронного возбуждения по триплетным уровням сложных молекул в различных неупорядоченных средах. Выбор триплетного возбуждения обусловлен высокой чувствительностью процесса его миграции по молекулам активатора к структурным свойствам системы, так как лежащее в основе этих реакций обменно-резонансное взаимодействие является очень короткодействующим и осуществляется в малом пространственном масштабе [3].

1. Миграция энергии электронного возбуждения в неоднородных системах

Классическая теория переноса энергии была разработана Галаниным и Франком [5,6]. В 1947 г. Фёрстером была разработана квантово-механическая теория безызлучательного переноса энергии между молекулами в растворах [7]. В работе [8] Декстер обобщил теорию переноса для случая обменно-резонансного взаимодействия между

молекулами. На базе этой теории были разработаны различные теоретические методы, используемые в люминесценции для описания транспорта энергии в неупорядоченных средах. В обзорах [9,10] дан их сравнительный анализ.

В результате изучения транспорта возбуждения в смешанных сильно легированных кристаллах были обнаружены явления, о которых раньше и не подозревали, а именно явления, связанные с критическим поведением. Исследования показали, что транспорт энергии в сильно легированном смешанном кристалле резко отличается от ее транспорта в совершенных или слабо легированных кристаллах. В нем существует сильная микроскопическая неоднородность (обусловленная кластерами), которая определяет основные характеристики транспорта энергии. Были выявлены любопытные связи между очевидно сложными физическими явлениями и достаточно простыми математическими моделями: статистикой кластеров и перколяционной теорией. Эти модели лежат в основе самых важных подходов в статистической термодинамике.

1.1. Транспорт энергии в смешанных молекулярных кристаллах. Наиболее изученными с точки зрения теории протекания являются экспериментальные результаты по экситонному транспорту в изотопически смешанных молекулярных кристаллах нафталина. Подробно результаты экспериментов в стационарном режиме возбуждения изложены в работах [11–16].

Феноменологически наиболее интересным эффектом, наблюдаемым при изучении транспорта энергии в смешанных молекулярных кристаллах, является существование критической зависимости от концентрации замещенных молекул, когда эффективность миграции резко возрастает вблизи критической концентрации. Такое поведение было предсказано Копельманом [17] на основании данных перколяционной теории (теории протекания) [18–21]. В работе [14] был обнаружен триплетный экситонный переход в изотопически смешанных кристаллах нафталина при содержании $C_{10}H_8$ в $C_{10}D_8$, равном 10% mol. Зависимость эффективности миграции триплетных возбуждений от концентрации $C_{10}H_8$ хорошо описывалась в рамках кластерного формализма [22], базирующегося на представлениях теории протекания. Однако значение критической концентрации для триплетных возбуждений оказалось значительно меньше ожидаемых в рамках теории протекания 60% mol (квадратная решетка). Данный эффект объясняется авторами тем, что для триплетных возбуждений реализуется динамическая перколяция [12,13,23]. Вместе с тем саму критическую концентрацию можно менять, изменяя другие параметры, например, концентрацию ловушек, температуру, энергетический барьер между молекулами донорной зоны и зоны матрицы (рис. 1). Сильная зависимость критической концентрации от концентрации ловушек и температуры, а также тот факт, что с их увеличением критический переход не размывается, находят объяснение в рамках перколяционной модели.

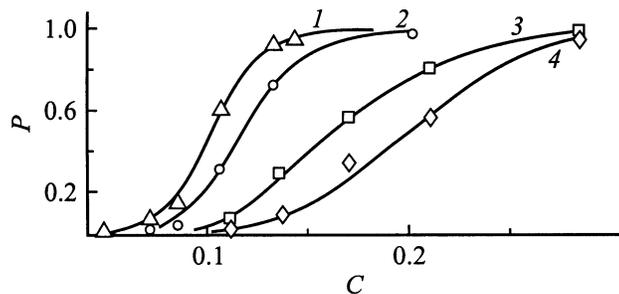


Рис. 1. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от доли нафталина в кристалле $C_{10}H_8/C_{10}D_8$. Относительная концентрация акцептора (бетаметилнафталина): 1, 2 — 10^{-3} , 3, 4 — 10^{-4} . Температура: 1, 3 — 4,2; 2, 4 — 1,7 К [16].

Аналогичные эффекты наблюдались для изотопически смешанных кристаллов бензола [24–26], а также для химически смешанных молекулярных кристаллов [27,28], для которых характерен не только геометрический, но и энергетический беспорядок, т.е. разброс значений энергии возбужденного состояния молекул, вызванный флуктуацией энергии их взаимодействия с ближайшим окружением.

Для объяснения эффектов, наблюдаемых в смешанных молекулярных кристаллах, Клафтером и Джортнером [29–31] была сделана попытка интерпретации критического перехода как перехода Андерсона–Мотта. Они предположили, что в случае неупорядоченного бинарного сплава применим предел отделенной зоны [32], т.е. возбуждение находится только в квазирешетке одной из компонент. В нулевом приближении это приводит к экситонной зоне примеси, которая в пределе $X = 1$ превращается в экситонную зону чистого кристалла. Вид и ширина зоны определяются близкодействующими взаимодействиями экситонов J_n , где n — разность узловых координат взаимодействующих узлов. Еще одной характеристикой модели служит энергия, обусловленная беспорядком локальной случайной энергии деформации W . Основная простая идея Клафтера и Джортнера состоит в том, что $\langle J_n \rangle$ убывает монотонно с уменьшением X , и существует некоторая критическая концентрация X_c , при которой выполняется критерий Андерсона $J_c \approx W/K$, где $J_c \equiv \langle J_n(X_c) \rangle$, K — численная константа порядка 10, зависящая от связности решетки. Ниже X_c все экситонные состояния локализованы (“андерсоновская локализация” [33]). Выше X_c существуют протяженные (зонные) состояния, на крыльях которых находятся локализованные состояния (модель Андерсона–Мотта [33]). Таким образом, экситонный перенос, будучи “неметаллическим” при концентрациях, меньших критической, становится “металлическим” при концентрациях, больших таковой. Следовательно, критическая для экситонного переноса концентрация играет роль экситонного порога подвижности по аналогии с электронным порогом подвижности Мотта [33]. Однако в результате дис-

куссии [33–37] была показана несостоятельность такого подхода для объяснения всей совокупности наблюдаемых результатов. Более того, ряд экспериментальных данных находится в полном противоречии с изложенной выше моделью [11].

Неспособны, на взгляд авторов кластерного формализма, адекватно описать наблюдаемые результаты и три основных метода, получившие широкое распространение в теории люминесценции: метод непрерывных случайных блужданий [38–41]; метод когерентного потенциала [42–45] и самосогласованный графический метод [46,47]. В работах [32,48,49] показано, что эти модели учитывают только эффекты первого порядка, имеющиеся в случайно неупорядоченных системах, например, изменение среднего расстояния между молекулами донора при изменении его концентрации. Эффектом более высокого порядка, а именно влиянием окружения донора и акцептора на индивидуальную парную скорость переноса энергии, указанные приближенные методы пренебрегают. Однако эти эффекты приобретают существенное значение вблизи критической концентрации активатора в системе.

Тем не менее в работе [50] Блуменом и Силби была предложена простая, но детальная диффузионная модель, описывающая резкое увеличение эффективности транспорта при некоторой (“критической”) концентрации донора. Эта модель не учитывает кластеризацию молекул и структуру системы, но, на взгляд авторов, дает хорошее согласие теории с экспериментальными данными по изучению миграции триплетных возбуждений в изотопически смешанных кристаллах нафталина и бензола. Этот вывод явился причиной того, что многие авторы, см., например, [51], начали пренебрегать эффектом кластеризации молекул в высококонцентрированных системах, даже несмотря на то, что наличие кластеров молекул активатора в таких средах подтверждается не только выводами теории перколяции, но и результатами прямого спектроскопического исследования [52–54]. В то же время в работах [55,56] было показано, что в рамках модели Блумена–Силби хорошее согласие теории с экспериментом достигается только в случае индуктивно-резонансного взаимодействия между молекулами. В случае обменно-резонансного и сверхобменного механизмов взаимодействия кластерная модель и модель Блумена–Силби имеют существенные различия в описании транспорта энергии в неоднородных средах.

1.2. Анализ миграции энергии электронного возбуждения в неоднородных системах в рамках кластерной модели и модели Блумена–Силби. Кластерная модель, разработанная Копельманом в работах [22,23,57], базируется на следующих предположениях: 1) возбуждение заключено внутри кластера с числом молекул m ; 2) вероятность создания возбуждения внутри данного кластера пропорциональна m — числу молекул в кластере; 3) вероятность того, что данный узел кластера занят ловушкой

(акцептором) равна S — доле акцептора среди молекул активатора; 4) квантово-механическая вероятность $\pi_m(t)$ захвата возбуждения на ловушке (акцепторе с единичным сечением захвата) внутри кластера с числом молекул m не зависит от формы кластера.

В случае конечной решетки, содержащей G замещенных (т.е. занятых молекулами донора или акцептора) узлов, вероятность захвата возбуждения ловушкой дается при $S \ll 1$ следующим выражением:

$$P = G^{-1} \sum_m i_m m \left[1 - (1 - \pi_m m / G)^{\chi S G} \right], \quad (1)$$

где $i_m(C)$ — количество кластеров с числом узлов m , зависящее от концентрации C замещенных узлов; χ — эффективность захвата ловушкой ($\chi = 1$ для ловушки с единичным сечением захвата). Вероятность захвата P зависит от концентрации замещенных молекул C , от времени t и от концентрации ловушек S .

К сожалению, в кластерной модели отсутствует аналитическое выражение, описывающее зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора в системе. В то же время для случая сверхпереноса были получены следующие выражения, дающие полное представление об эффективности переноса возбуждения на ловушку. В области концентраций, меньших критической, C_c , вероятность захвата определяется средним числом молекул в кластере, I_{AV} ,

$$P = S I_{AV}, \quad C \ll C_c. \quad (2)$$

В области концентраций, больших критической, вероятность захвата определяется мощностью бесконечного кластера, P_∞ ,

$$P = P_\infty, \quad C \gg C_c. \quad (3)$$

В свою очередь зависимость величин I_{AV} и P_∞ от концентрации активатора в системе характеризуется следующими скейлинговыми выражениями [58,59]:

$$I_{AV} \propto |1 - C/C_c|^{-\gamma}, \quad C/C_c \ll 1, \quad (4)$$

$$P_\infty \propto |1 - C/C_c|^\beta, \quad C/C_c \gg 1, \quad (5)$$

где γ и β критические индексы, зависящие только от размерности пространства и имеющие следующие значения: $\gamma = 2.2$, $\beta = 0.14$ для $d = 2$ и $\gamma = 1.6$, $\beta = 0.41$ для $d = 3$. Вблизи порога протекания имеем

$$P = S^{1/\delta}, \quad C = C_c, \quad (6)$$

δ — критический индекс, для которого справедливо соотношение $\delta = 1 + \gamma/\beta$. Величина δ равна 5 для трехмерного пространства и 17 — для двумерного.

Таким образом, в основе кластерной модели миграции энергии лежат математические функции I_{AV} и P_∞ . Зависимость этих функций от концентрации определяется величиной связности молекул в кластере, которая задает

эффективную топологию системы и, следовательно, значение критической концентрации. С точки зрения транспорта энергии под связностью понимается максимальное расстояние между ближайшими молекулами в кластере, на котором все еще возможен эффективный перенос энергии между ними. В реальных системах, для которых реализуется динамическая перколяция, связность, а значит, и C_c , I_{AV} и P_∞ зависят от времени, концентрации ловушек и температуры. Изменение величины последних способно вызвать изменение кластерной связности и, следовательно, изменение зависимости P от C . Однако в работе [11] показано, что в рамках модели кластера с уткойкой возможно универсальное описание зависимости P от C при использовании приведенной концентрации, определяемой как отношение абсолютной концентрации к критической C/C_c . В этом случае, как показывают результаты по компьютерному моделированию процессов протекания на квадратной решетке [60], вид кривых $I_{AV}(C/C_c)$ и $P_\infty(C/C_c)$ не зависит от связности при условии, что решетка остается той же и ее пространственная размерность не меняется.

Вероятность захвата возбуждения ловушкой может быть связана со временем переноса энергии на ловушку следующим образом:

$$P = 1/(1 + \tau_{tr}/\tau_0), \quad (7)$$

где τ_0 — время жизни возбуждения донора в отсутствие акцептора, а τ_{tr} — время переноса энергии на ловушку. Здесь P соответствует вероятности того, что возбуждение найдет ловушку за время его жизни. В рамках данного подхода Блуменом и Силби было получено выражение для τ_{tr} в случае обменно-резонансного взаимодействия между молекулами, константа скорости для которого определяется следующим образом [61]:

$$k(r) = 1/\tau_0 \exp[2/L(R_0 - r)]. \quad (8)$$

Здесь R_0 — критический радиус переноса энергии, L — эффективный борковский радиус, r — расстояние между молекулами и τ_0 — время жизни триплетного возбуждения.

Поскольку для сравнительного анализа удобнее использовать не абсолютную концентрацию донора, а приведенную, как это делается в кластерной модели, в качестве "критической" в данной модели можно использовать концентрацию $C_{1/2}$, определяемую из соотношения $P(C_{1/2}) = 0.5$. В работах [55,56] были получены следующие выражения для зависимости τ_{tr} от приведенной концентрации $C/C_{1/2}$:

$$\tau_{tr}^d = \tau_0 \exp \left[\phi \left((C/C_{1/2}^d)^{-1/d} - 1 \right) \right], \quad (9)$$

$$C_{1/2}^d = 2d/\pi(L\phi)^{-d}, \quad (10)$$

$$\phi = 2/L(R_0 + L/2 \ln S + L/2 \Delta E/kT), \quad (11)$$

где $C_{1/2}$ — "критическая" концентрация, определяемая из соотношения $P(C_{1/2}) = 1/2$, ΔE — энергия активации процесса переноса возбуждения на ловушку в результате миграции по молекулам донора.

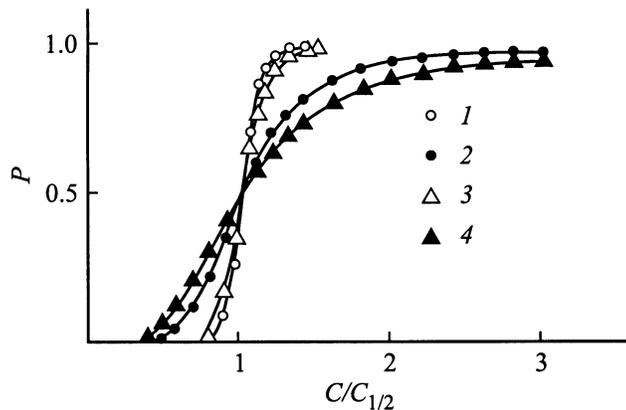


Рис. 2. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора для двумерного (1,2) и трехмерного (3,4) пространств в случае обменно-резонансного механизма взаимодействия. Светлые ϕ : 1, 3 — 40, 2, 4 — 10 [55].

Использование данных выражений позволяет провести сравнение результатов, полученных в рамках модели Блумена–Силби и кластерной модели. В основе кластерной модели лежит представление о кластерах, об их распределении по размерам и зависимости этого распределения от концентрации молекул. Как уже было указано выше, при использовании приведенной концентрации следует ожидать универсального поведения кривых, описывающих зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора.

Совсем иная картина имеет место в модели Блумена–Силби. Из формулы (9) следует, что в случае обменно-резонансного взаимодействия даже при использовании приведенной концентрации τ_{tr} зависит от величины ϕ . Значение ϕ можно изменять в эксперименте путем изменения концентрации ловушек и температуры. На рис. 2 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора, полученные на основании формул (7) и (9) для двух значений ϕ . Следует отметить, что расчеты, выполненные в работе [62] в рамках самосогласованного графического метода, дают зависимости P от $C/C_{1/2}$, практически аналогичные зависимостям, полученным в рамках модели Блумена–Силби.

Вопрос об универсальности зависимостей вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации молекул является не единственным моментом, различающим описанные выше модели. Имеется еще одно очень существенное различие. Из рис. 2 видно, что в модели Блумена–Силби переход от двумерной миграции к трехмерной практически не ведет к изменению характера зависимости P от $C/C_{1/2}$. В то же время для кластерной модели следует ожидать совершенно иного поведения. В теории протекания в настоящее время является общепринятым, что зависимость P_{∞} от C описывается соотношением типа (5). Поскольку значения критического

индекса β для двумерного и трехмерного пространства сильно различаются, то и соответствующие зависимости, а следовательно, и зависимости P от C/C_c должны демонстрировать различное поведение.

Таким образом, сравнение кластерной модели миграции энергии в неупорядоченных системах с моделью Блумена–Силби показывает, что у этих моделей имеются как общие черты в описании транспорта энергии в условиях стационарного возбуждения, так и существенные различия. Наличие этих отличий позволяет путем анализа экспериментальных данных, полученных для реальных двумерных и трехмерных систем, сделать вывод о способности той или иной модели адекватно описывать транспорт энергии в неупорядоченных средах.

К наиболее изученным системам, в которых проявляется эффективно двумерная топология, относятся изотопически смешанные молекулярные кристаллы нафталина. Выше уже говорилось, что перенос триплетной энергии между молекулами в данной системе происходит в результате сверхобменного взаимодействия. Из работы [48] известно, что, как и в случае обменно-резонансного взаимодействия, для сверхобменного взаимодействия зависимость константы скорости переноса от расстояния описывается экспоненциальным законом

$$K_{tr}(r) = 1/\tau \exp[-\nu(r/a_0 - 1)], \quad (12)$$

где τ — время переноса энергии между ближайшими соседями в кристалле, a_0 — расстояние между ними, ν — константа, равная 8.6. Из этого следует, что кривые, представленные на рис. 2, правильно отражают характер зависимостей вероятности захвата от концентрации донора, полученных в рамках модели Блумена–Силби, и в случае сверхобменного взаимодействия. На рис. 3 и 4 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для транспорта энергии в изотопически смешанных кристаллах нафталина [16]. Хорошо видно, что зависимости, полученные для различных температур и концентраций ловушек (критическая концентрация изменялась при этом на 100%), обладают универсальностью (т.е. практически совпадают) во всей исследованной области приведенной концентрации. В результате анализа на скейлинг были получены значения критических индексов, совпадающих с теоретическими для двумерного пространства.

Молекулярные кристаллы редко бывают изотропными. Поэтому среди них изобилуют эффективно низкоразмерные (по отношению к транспорту энергии) двумерные, как это имеет место в случае нафталина или пиразина [63], или даже одномерные кристаллы, например изотопически смешанные кристаллы финазина [64]. Более того, сильная анизотропия взаимодействия приводит к тому, что даже в химически смешанных молекулярных кристаллах [28] и в бинарных твердых телах [65], для которых характерна не только трансляционная разупорядоченность, но также и ориентационная, наблюдается эффективно двумерный транспорт энергии.

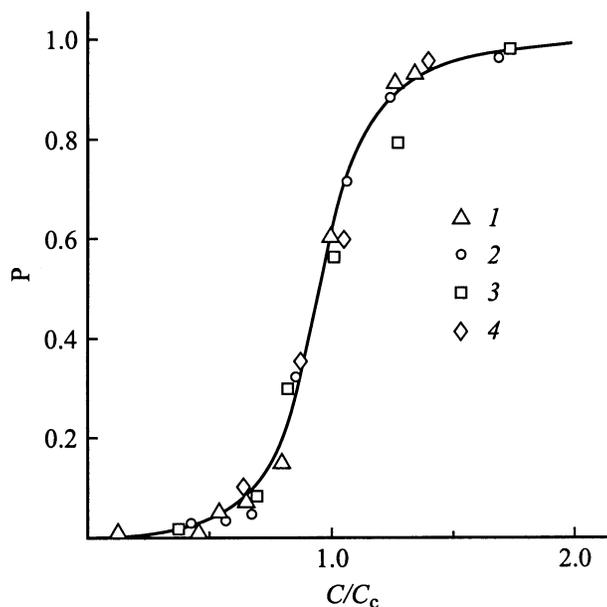


Рис. 3. Универсальные зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 1 [16].

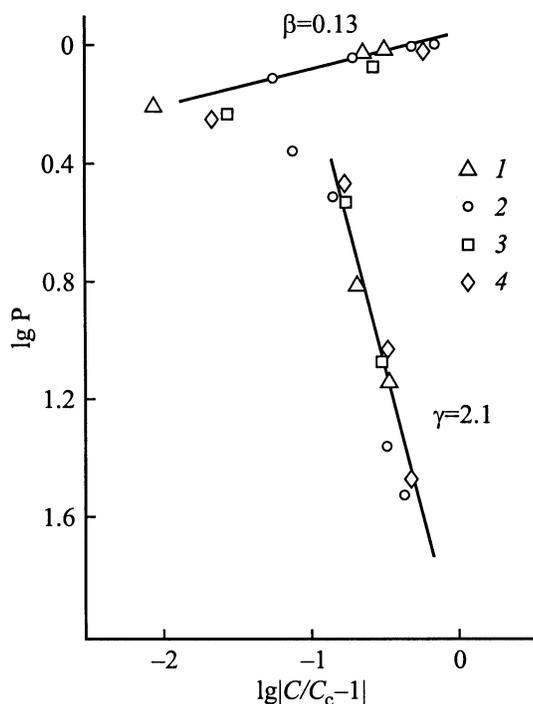


Рис. 4. Скейлинговые зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 1 [16].

Наиболее подходящими для исследования трехмерного транспорта энергии являются твердые растворы органических соединений в низкомолекулярных растворителях. Однако такого рода системы имеют существенное отличие от изотопически смешанных кристаллов, а именно, помимо пространственной неупорядоченности, данные среды обладают значительным энергетическим

беспорядком, т.е. разбросом значений энергии возбужденного состояния молекул (несколько сотен cm^{-1}), вызванным флуктуацией энергии их взаимодействия с ближайшим окружением. В связи с этим авторы работы [66] считают невозможным применение к столь разупорядоченным системам тех же подходов, что использовались для описания транспорта энергии в изотопически смешанных молекулярных кристаллах. Действительно, кристаллический порядок в изотопически смешанных молекулярных кристаллах ведет к незначительному неоднородному уширению триплетных уровней молекул донора. Однако перколяционная модель успешно использовалась для описания миграции триплетных возбуждений в химически смешанных молекулярных кристаллах, в которых величина неоднородного уширения уровней примесных молекул на порядок больше, чем в изотопически смешанных кристаллах [27,28]. Более того, еще больший энергетический беспорядок наблюдается в изотопически смешанных молекулярных кристаллах нафталина для синглетных возбуждений, миграция которых, как и в случае триплетных возбуждений, обусловлена сверхобменным взаимодействием. В то же время в работе [48] показано, что именно таким большим энергетическим беспорядком обусловлен наблюдаемый перколяционный характер транспорта синглетных возбуждений в изотопически смешанных молекулярных кристаллах нафталина при температурах в несколько градусов Кельвина.

Исследование трехмерной миграции триплетных возбуждений было проведено в работе [67] для твердого раствора бензальдегида в этаноле.

1.3. Трехмерная миграция триплетных возбуждений органических соединений в твердых растворах. Учитывая тот факт, что обменно-резонансное взаимодействие является короткодействующим, для проведения исследований необходимо использовать систему, позволяющую получать высоко-

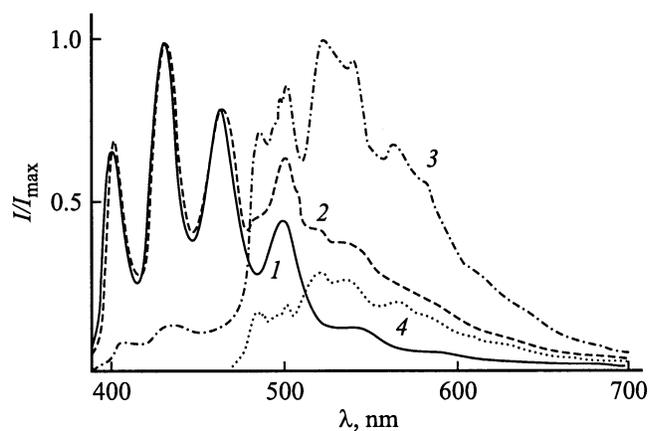


Рис. 5. Спектры люминесценции системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле при $T = 77 \text{ K}$. Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$. Концентрация бензальдегида: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5 mol/l. Спектр 4 является разностью спектров 2 и 1 [67].

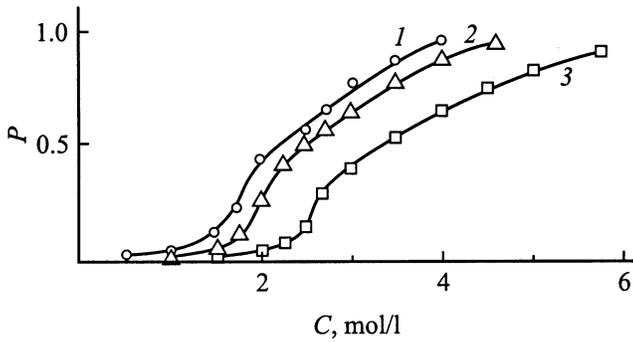


Рис. 6. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле. Относительная концентрация 1-бромнафталина: 1, 2 — 10^{-2} , 3 — 10^{-3} . Температура: 1, 3 — 100, 2 — 77 К [67].

концентрированные растворы. Такой системой является, например, раствор бензальдегида в этаноле. Использование данной системы позволяет получать твердый раствор любой концентрации. Кроме того, механизм переноса триплетной энергии для карбонильных соединений хорошо изучен [3]. На рис. 5 представлены спектры люминесценции системы бензальдегид-1-бромнафталин для разных концентраций бензальдегида при $T = 77$ К. Согласно [12], значение вероятности может быть определено через интенсивности свечения донора и акцептора следующим образом:

$$P = \frac{I_A}{I_A + \alpha I_D}, \quad (13)$$

где $\alpha = q_A/q_D$, если q_A и q_D — квантовые выходы, а I_A и I_D — интегральные по спектру интенсивности свечения донора и акцептора соответственно.

На рис. 6 приведены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации донора при двух температурах и двух значениях относительной концентрации акцептора. На рис. 7 и 8 представлены универсальные и скейлинговые зависимости для миграции энергии по триплетным уровням бензальдегида в этаноле. При построении этих зависимостей выбор критической концентрации производился с помощью формулы (6) в предположении, что миграция энергии в данной системе носит трехмерный характер. Из этих рисунков видно, что зависимости имеют одинаковый характер, т. е. демонстрируют универсальное поведение. Все скейлинговые зависимости обладают линейными участками с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. Значения критических индексов, полученные из наклона линейных участков методом наименьших квадратов, совпадают с теоретическими значениями для трехмерного пространства. Все сказанное выше указывает на соответствие экспериментальных данных, полученных для твердого раствора бензальдегида в этаноле, кластерной модели миграции энергии в неупорядоченных системах.

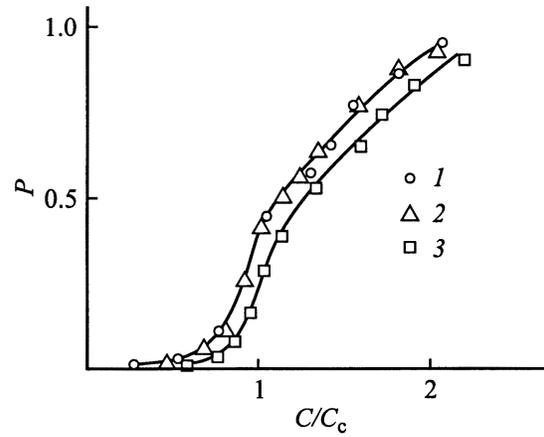


Рис. 7. Универсальные зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 6 [67].

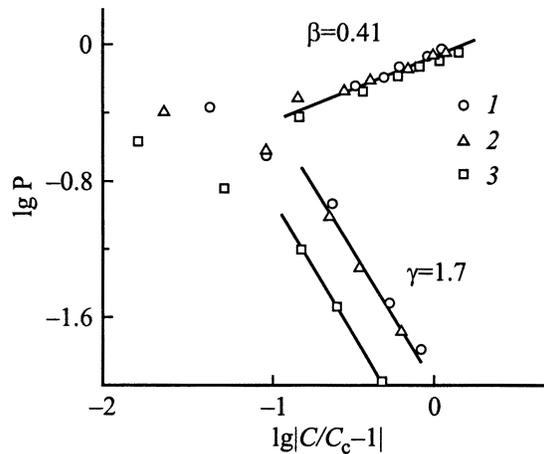


Рис. 8. Скейлинговые зависимости для миграции энергии. Обозначения те же, что и на рис. 6 [67].

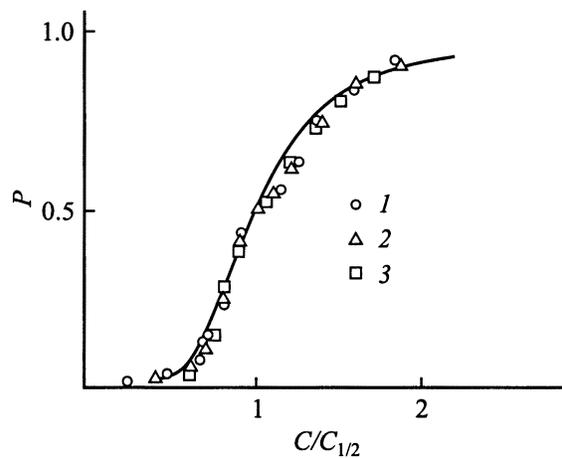


Рис. 9. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора $C/C_{1/2}$. Обозначения те же, что и на рис. 6. Сплошная кривая — результат подгонки теоретической зависимости к экспериментальным путем вариации параметра ϕ . $\phi = 13.4$ [56].

Рассмотрим теперь эти экспериментальные результаты в рамках модели Блумена–Силби. На рис. 9 представлены экспериментальные зависимости P от $C/C_{1/2}$ и теоретическая кривая, задаваемая формулами (7) и (9), полученная в результате подгонки к экспериментальным зависимостям путем варьирования параметра ϕ . Из этого рисунка видно, что экспериментальные зависимости демонстрируют хорошую универсальность. В то же время для модели Блумена–Силби следовало ожидать как раз противоположного результата. Значение ϕ , при котором достигается наилучшее согласие между теоретическими и экспериментальными зависимостями, составляет 13.4. Однако в данном случае согласие между теорией и экспериментом значительно хуже, чем в кластерной модели.

Из формул (10) и (11) в рамках модели Блумена–Силби можно получить выражение, устанавливающее связь между критической концентрацией и параметрами, определяющими эффективность транспорта энергии в системе

$$1 = 4/3\pi C_{1/2}(T, S) \left[R_0(T) + L/2 \ln S - L/2 \Delta E/kT \right]^3. \quad (14)$$

Аналогичное соотношение было получено также и в рамках кластерной модели [68,69].

Одним из важнейших в теории протекания является понятие связности, т. е. максимальное расстояние между частицами, на котором все еще возможно эффективное взаимодействие между ними, приводящее к переносу энергии. Связностью определяется как распределение кластеров по размерам при любой заданной концентрации примеси, так и критическая концентрация, при которой возникает протекание. Для реализации транспорта энергии в неупорядоченных системах время прыжка между молекулами должно быть меньше времени жизни возбуждения. Именно конечное время жизни возбуждения определяет максимальную длину прыжка и вместе с ней эффективную топологию системы. Поэтому под кластером будем понимать совокупность молекул, связанных между собой возможностью эффективного переноса энергии между ними. Таким образом, в случае миграции энергии по молекулам донора условие связности двух его молекул может быть записано следующим образом:

$$t_{ij} \ll \tau_0, \quad (15)$$

где t_{ij} — время прыжка между молекулами i и j , τ_0 — время жизни возбуждения. На основании данного условия связности для случая сверхпереноса с учетом энергетической разупорядоченности электронных уровней молекул активатора в работах [68,69] было получено следующее выражение для радиуса связности молекул в кластере:

$$R(T, S) = R_0(T) + L/2 \ln S - L/2 \Delta E/kT. \quad (16)$$

Величина $R(T, S)$ представляет собой максимальное расстояние между ближайшими молекулами в бесконечном кластере, при котором все еще реализуется предел сверхпереноса.

В смешанных молекулярных кристаллах молекулы активатора могут находиться только в узлах кристаллической решетки. Поэтому миграция энергии в этих системах близка к задаче узлов теории протекания и может быть промоделирована на решетке той или иной топологии в зависимости от структуры кристаллической матрицы и свойств взаимодействия между молекулами. В отличие от смешанных молекулярных кристаллов расположение молекул активатора в низкомолекулярных растворителях может быть произвольным или почти произвольным. Поэтому миграция энергии в таких системах близка именно к задаче о протекании по случайным узлам. Простейшей из этого класса задач является задача сфер [70]. Использование задачи охватывающих сфер теории протекания позволило получить выражение, связывающее между собой радиус связности молекул в кластере и их критическую концентрацию в системе

$$2.7 = 4/3\pi C_c(T, S) R(T, S)^3. \quad (17)$$

Сравнение формул (14) и (17) показывает, что в кластерной модели и модели Блумена–Силби связь между критической концентрацией и параметрами, определяющими эффективность транспорта энергии в системе, носит одинаковый качественный характер, но отличается в количественном отношении.

Используя выражения (14), (16) и (17), в рамках обеих моделей на основании экспериментальных данных были получены значения параметров L , R_0 и ΔE : 0.71, 12.8 Å и 493 cm⁻¹ в кластерной модели и 0.66, 9.6 Å и 426 cm⁻¹ в модели Блумена–Силби. Видно, что значения определяемых величин, полученные на основании указанных выше моделей, заметно различаются между собой (особенно для R_0). В работе [55] на основании данных работ [71,72] для бензальдегида в этаноле при 77 К были получены значения $R_0 = 12.3$ и $L = 0.77$ Å. Видно, что лучшее согласие с данными значениями достигается в кластерной модели. На первый взгляд, различие в значениях величины R_0 , полученных в кластерной модели и модели Блумена–Силби, не столь уж и велико. Но это не совсем так. Насколько велико это различие, можно увидеть из значений для времени жизни триплетного состояния бензальдегида, соответствующих полученным значениям R_0 . В кластерной модели имеем $\tau_0 \approx 7$ ns. Это значение несколько больше реального. Тем не менее это различие не сравнимо с тем, что имеет место в модели Блумена–Силби, для которой $\tau_0 \approx 2$ μs.

Необходимо обратить внимание на еще один существенный результат. С помощью обработки экспериментальных кривых для бензальдегида в этаноле в рамках модели Блумена–Силби было получено значение параметра $\phi = 13.4$. Близкое к этому получается значение параметра ϕ при учете экспериментальных данных по формуле (10). Учитывая тот факт, что для триплетных возбуждений нафталина критическое поведение наблюдалось при концентрации активатора порядка 10% (среднее расстояние между молекулами при этом составляет

25 Å), с помощью формул (10) и (11) легко получить соответствующее значение параметра ϕ и для изотопически смешанных молекулярных кристаллов нафталина, а именно ≈ 50 . Таким образом, согласно данным рис. 2, в модели Блумена–Силби для бензальдегида в этаноле следовало бы ожидать более крутой зависимости P от $C/C_{1/2}$, чем для смешанных кристаллов нафталина, что противоречит экспериментальным данным.

Изложенные результаты убедительно доказывают необходимость учета эффекта кластеризации молекул для адекватного описания транспорта энергии в неупорядоченных системах в случае обменного взаимодействия между молекулами.

Исследование транспорта энергии электронного возбуждения органических соединений в низкомолекулярных растворителях носит больше фундаментальный характер, чем практический, поскольку область применения такого рода систем ограничена температурой стеклования используемого растворителя. Так, например, низкая растворимость бензофенона в твердом растворе этанола ($< 1 \text{ mol/l}$) не позволила провести исследование миграции энергии при температуре жидкого азота [73]. В результате проведения экспериментов при 125 К было получено значение радиуса связности $R_{\text{exp}} = 18.5 \text{ Å}$, что значительно превышает теоретическое значение $R_{\text{theor}} = 10 \text{ Å}$, полученное с помощью формулы (16) на основании данных о фосфоресценции бензофенона. При этом зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона сильно отличается от аналогичных зависимостей, полученных для бензальдегида при температурах 77–100 К. В работе показано, что данный эффект обусловлен диффузией самих молекул бензофенона в жидкости с вязкостью $\eta = 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, которой является этанол при 125 К [74], так как температура стеклования аморфной матрицы составляет примерно 67% от температуры ее плавления [75].

С точки зрения возможности широкого практического применения наиболее удобными являются твердые растворы органических веществ в полимерных матрицах.

2. Перколяция триплетных возбуждений карбонильных соединений в системах с ограниченной геометрией

2.1. Влияние микроструктуры аморфного полимера на перколяцию триплетных возбуждений активатора. Одним из основных преимуществ таких систем является возможность их использования при комнатной температуре. В то же время специфические свойства полимера как матрицы, а именно особенности его микроскопического строения, наличие свободного объема и областей, обладающих различной вязкостью (что в свою очередь ведет к локально неоднородному характеру внедрения молекул в матрицу), а также фрактальные свойства самих макромолекул безуслов-

но должны сказываться на процессе перколяции энергии электронного возбуждения по молекулам активатора.

На основании спектров свечения системы бензофенон–1-бромнафталин в ПММА в работе [76] были получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона для разных значений относительной концентрации 1-бромнафталина. Характер данных зависимостей в целом соответствует теоретическим данным и экспериментальным результатам, полученным для твердого раствора бензальдегида в этаноле. Тем не менее эти зависимости обладают одной очень важной чертой, а именно даже при концентрациях донора, значительно превышающих критическую, вероятность захвата возбуждения ловушкой не достигает единичного значения. С учетом результатов численного моделирования [13] эти данные дают основание полагать, что в таких условиях для исследуемой системы предел сверхпереноса не реализуется. Выражение (3) правомерно только в пределе сверхпереноса. Для больших концентраций донора в отсутствие сверхпереноса вероятность захвата возбуждения ловушкой определяется следующим соотношением:

$$P = P_{\infty} F_n, \quad C \gg C_c. \quad (18)$$

Согласно ему даже в пределе больших концентраций, когда мощность бесконечного кластера уже равна 1, вероятность захвата отлична от таковой и определяется вероятностью захвата возбуждения на бесконечном кластере, F_n . Предел сверхпереноса может быть достигнут [22] при реализации следующих условий: большое время жизни возбуждения и (или) сильное взаимодействие между молекулами и (или) эффективный захват возбуждения ловушкой. Очевидно, что характер взаимодействия между молекулами не меняется с температурой. Эффективность захвата возбуждения 1-бромнафталином также не должна существенным образом зависеть от температуры. Однако как следует из данных работы [77], при переходе от температуры жидкого азота к комнатной температуре происходит очень сильное уменьшение времени жизни триплетного возбуждения бензофенона в ПММА. Это уменьшение слабо сказывается на вероятности захвата в области концентраций донора, меньших критической, где существуют только конечные кластеры, но приводит к уменьшению вероятности захвата возбуждения, принадлежащего бесконечному кластеру.

В работе [78] были получены температурные зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой для образцов с различной концентрацией донора и акцептора (рис. 10). С ростом температуры первоначально наблюдается увеличение вероятности захвата, что указывает на рост эффективности миграции энергии по триплетным уровням бензофенона. Однако для температур $T > 260 \text{ K}$ зависимости демонстрируют уменьшение вероятности захвата с увеличением температуры. Аналогичное поведение наблюдалось в работе [79] для изотопически смешанных кристаллов нафталина при селективном воз-

буждении триплетного уровня донора. Авторы объясняют этот эффект появлением дополнительного канала дезактивации триплетных возбуждений донора, способного конкурировать с захватом их ловушкой. В случае бензофенона в ПММА с увеличением температуры растет величина константы скорости внутримолекулярной безызлучательной дезактивации энергии [77].

Исходя из формулы (13), на основании системы уравнений, описывающих число возбужденных молекул донора и акцептора в условиях стационарного возбуждения, вероятность захвата возбуждения ловушкой можно определить через кинетические параметры, описывающие процесс дезактивации триплетного возбуждения донора,

$$P = \frac{k_{tr}}{k_D^r + k_D^{nr} + k_{tr}}, \quad (19)$$

где k_D^r и k_D^{nr} — константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации триплетного состояния донора, а k_{tr} — константа скорости переноса энергии на акцептор. Константу скорости переноса энергии на ловушку в условиях неоднородного уширения электронных уровней донора можно записать в следующем виде:

$$k_{tr} = k_{tr}^0 e^{-\Delta E/kT}. \quad (20)$$

Константа скорости безызлучательной дезактивации триплетного состояния также зависит от температуры и имеет вид [77]

$$k_D^{nr} = k_D^0 = k_D'(T), \quad (21)$$

где k_D^0 — константа, а $k_D'(T)$ — некоторая функция температуры, причем значение $k_D'(T)$ растет с увеличением температуры и $k_D'(0) = 0$. Подставляя в формулу (19) выражения (20) и (21), получим

$$P = \frac{1}{k_1 e^{\Delta E/kT} + k_2 e^{\Delta E/kT} k_D'(T) + 1}, \quad (22)$$

$$k_1 = \frac{k_D^r + k_D^0}{k_{tr}^0}, \quad k_2 = \frac{1}{k_{tr}^0}.$$

Первый член знаменателя в формуле (22) уменьшается с увеличением температуры. Рассмотрим поведение второго слагаемого. Известно, что время жизни фосфоресценции для всех многоатомных углеводородов в ПММА практически не меняется при переходе от 4 к 77 К. Это указывает на то, что значение $k_D'(T)$ в данном температурном диапазоне близко к нулю. Для бензофенона в ПММА такая слабая зависимость τ_{ph} от T сохраняется вплоть до 230 К [80]. Очевидно, что в этом температурном диапазоне определяющую роль в зависимости вероятности захвата от температуры играет первое слагаемое. Поэтому с увеличением температуры вероятность захвата будет расти. В области температур, больших 230 К, константа скорости безызлучательной дезактивации начинает быстро расти [79]. Если этот процесс идет достаточно быстро, то и второе слагаемое

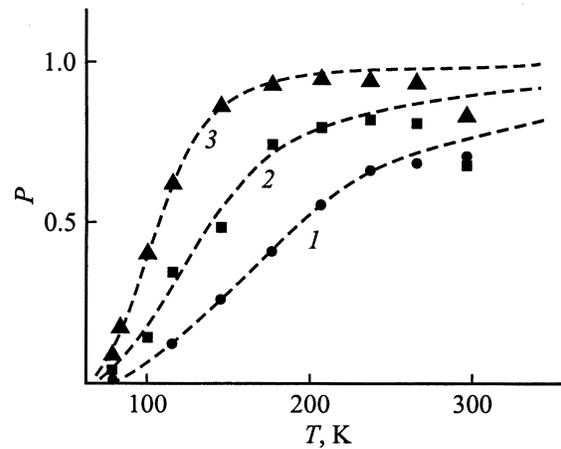


Рис. 10. Зависимость от температуры вероятности захвата возбуждения ловушкой. Концентрация бензофенона: 1 — 0,9, 2 и 3 — 1,5 mol/l. Концентрация 1-бромнафталина: 1 и 3 — 10^{-2} , 2 — 10^{-3} mol/l [78].

в целом будет увеличиваться, что и приведет к уменьшению вероятности захвата. Когда же второй член знаменателя в формуле (22) начнет доминировать, вероятность захвата будет падать с увеличением температуры, что и наблюдается в эксперименте (рис. 10).

В области низких температур, когда вклад второго слагаемого мал, формулу (22) можно переписать в виде

$$P = \frac{1}{k_1 e^{\Delta E/kT} + 1}. \quad (23)$$

Эта формула была использована [81] для обработки экспериментальных зависимостей в температурной области, в которой $P < P_{\max}$. Теоретические кривые (рис. 10), полученные в результате подгонки, изображены штриховыми линиями. Из полученных результатов следует, что величина дисперсии энергетических уровней молекул бензофенона, по которым идет миграция энергии электронного возбуждения, составляет порядка 450 cm^{-1} .

На основании данных о температурной зависимости эффективности транспорта энергии по триплетным уровням бензофенона в ПММА в работе [82] были получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в той области температур, где возможна реализация предела сверхпереноса (рис. 11). На рис. 12 приведены скейлинговые зависимости. Эти зависимости демонстрируют универсальное поведение во всей области концентраций, чего и следовало ожидать в рамках кластерной модели. Однако наклон линейного участка скейлинговой зависимости в области концентраций, значительно больших критической, соответствует значению критического индекса $\beta = 0.25$, которое значительно меньше теоретического 0.41 для трехмерного пространства. В работе [83] в рамках модели с ограниченным протеканием показано, что в трехмерных трансляционно-разупорядоченных системах, в

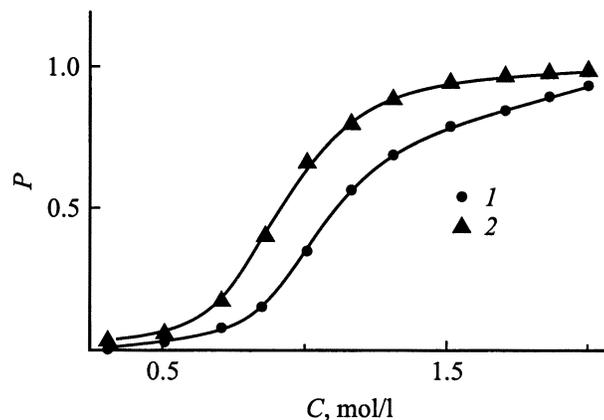


Рис. 11. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензофенона в ПММА. Относительная концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$, T, K : 1 — 125, 2 — 200 [82].

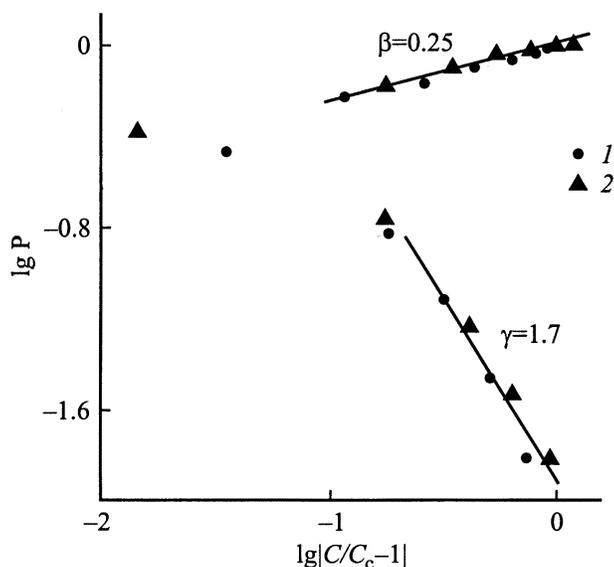


Рис. 12. Скейлинговые зависимости для переноса энергии. Обозначения те же, что и на рис. 11 [82].

которых сохраняется ориентационный порядок, наличие анизотропии во взаимодействии молекул, приводящей к ограничению эффективности переноса энергии в одном из направлений, может происходить миграция энергии с промежуточной размерностью $2 < d < 3$. В этом случае как раз и следует ожидать промежуточных значений критических индексов. Для того, чтобы в трехмерной системе реализовалась такая ситуация, необходима ориентационная упорядоченность молекул донора. В случае смешанных молекулярных кристаллов такое упорядочение обеспечивается кристаллической матрицей, в узлах которой располагаются примесные молекулы. В исследуемой системе такое упорядочение возможно, только если молекулы бензофенона в концентрированных образцах

образуют кристаллическую структуру, что вполне может иметь место в высококонцентрированных образцах.

Для полного исключения эффектов, связанных с ориентационным упорядочением молекул, были проведены исследования с использованием в качестве донора молекул бензальдегида. В отличие от бензофенона, температура плавления которого составляет $48^{\circ}C$ и поэтому формирование его твердой фазы в высококонцентрированных образцах происходит при их охлаждении до комнатной температуры после процесса полимеризации, бензальдегид при комнатной температуре представляет собой жидкость ($T_m = -26^{\circ}C$). Поэтому формирование твердой структуры в образцах с бензальдегидом в ПММА происходит при погружении их в жидкий азот. Чистый же бензальдегид при погружении в жидкий азот образует прозрачное стекло, т.е. аморфную структуру, в которой отсутствует как ориентационная, так и трансляционная упорядоченность. В работе [84] были получены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в ПММА в температурном диапазоне $77-250 K$. Анализ на универсальность и скейлинг показал, что зависимости, полученные для бензальдегида в ПММА, прекрасно совпадают не только друг с другом, но и с аналогичными зависимостями для бензофенона. Значения критических индексов, полученных для бензальдегида из скейлинговой зависимости, близки к тем, что были получены для бензофенона в ПММА.

Отличие значения критического индекса β , полученного в полимерной матрице, от теоретического для трехмерного пространства можно объяснить с учетом микроскопической структуры аморфного полимера. Представления об универсальности критических индексов основаны на том факте, что они определяются структурой кластеров в окрестности порога протекания. Основную роль при этом играют геометрические свойства кластеров, проявляющиеся на больших расстояниях (порядка радиуса корреляции). Эти расстояния намного превосходят период решетки (в случае решеточных систем). Поэтому геометрия кластера не зависит от того, на какой решетке поставлена задача. В общем случае задача может быть сформулирована для узлов, расположенных в пространстве случайно, и это не повлияет на геометрию больших кластеров. Однако теоретические значения критических индексов в теории протекания были получены путем компьютерного моделирования процессов перколяции в однородном евклидовом пространстве той или иной размерности. Такая ситуация действительно имеет место в случае смешанных молекулярных кристаллов и растворов в низкомолекулярных растворителях, образующих при замораживании однородное стекло, т.е. тогда, когда имеется однородная матрица. Поэтому для таких систем и наблюдается прекрасное совпадение экспериментальных и теоретических значений для критических индексов. Для аморфных полимеров можно ожидать совершенно другого поведения.

Аморфные полимеры, к которым относится и ПММА, являются сильно неоднородными матрицами. Согласно модели Йеха [85], аморфный полимер состоит из связанных между собой зерен (доменов) диаметром 4–10 нм. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером 2–4 нм. Упорядоченная область окружена пограничной областью, в которую входят концы, петли и складки цепей. Пространство между зернами заполнено неупорядоченными клубками макромолекул. Примесные молекулы в аморфном полимере концентрируются преимущественно в неупорядоченных областях, имеющих наибольший свободный объем. В области низких концентраций, когда размеры кластеров невелики, геометрия этого свободного пространства полимера практически не влияет на геометрию и динамику роста конечных кластеров. В результате значения критического индекса γ , определяемого в области концентраций $C \ll C_c$, являются одинаковыми для твердого раствора в этаноле и для раствора ПММА и совпадают с теоретическим значением. Совсем другая ситуация реализуется в области концентраций донора $C \gg C_c$, где определяется значение критического индекса β . Этот индекс определяет динамику роста бесконечного кластера. В случае аморфного полимера топология свободного пространства, в котором преимущественно и происходит этот процесс, обязательно будет сказываться на геометрии перколяционного кластера и на том, как быстро будет расти его плотность. Поэтому значение критического индекса β для раствора в аморфном полимере отличается от теоретического значения, полученного для однородного пространства.

В работе [56] была сделана попытка создания неоднородной матрицы путем введения в этанол частиц Al_2O_3 размером 1 μm . При концентрации таких частиц порядка 10% (vol.) наблюдалось изменение критических индексов, правда, не столь существенное как для ПММА, что подтверждало сделанное выше предположение о возможном влиянии микроскопической организации матрицы на процессы перколяции, протекающие в них. Для получения окончательного ответа на данный вопрос необходимо было провести аналогичные исследования в матрицах, топология которых хорошо известна. К таким матрицам относятся, например, пористые стекла.

2.2. Перколяция энергии электронного возбуждения в твердом растворе бензальдегида в пористых силикатных матрицах. Существуют различные точки зрения на эффективную топологию транспорта энергии в пористых стеклах (ПС). В некоторых работах, например, в [86] рассматривают систему пор подобно перколяционному кластеру с фрактальной размерностью порядка двух. В других работах [87] предлагают рассматривать поры как одномерные образования. Из теории перколяции известно, что значение критической концентрации, при которой впервые возникает бесконечный кластер, растет с уменьшением размерности пространства. Поэтому в экспериментах по

захвату возбуждения ловушкой в случае одномерной миграции следует ожидать сильного увеличения значений концентрации донора, при которых в системе возникает эффективный транспорт энергии.

Для проведения экспериментов по захвату возбуждения ловушкой в условиях стационарного возбуждения был выбран раствор бензальдегида в этаноле в пористом натриевосиликатном стекле со средним размером пор порядка 70 Å [88].

При исследовании люминесцентных характеристик твердых растворов карбонильных соединений в пористых силикатных стеклах был обнаружен ряд эффектов, связанных со взаимодействием молекул со стенками пор. Результаты влияния пористого силикатного стекла на спектрально-кинетические характеристики твердых растворов карбонильных соединений подробно представлены в работах [89–94]. Здесь лишь отметим следующее. Исследование люминесценции пористых стекол, активированных органическими молекулами, свидетельствует о наличии влияния пористой матрицы на фосфоресценцию твердых растворов карбонильных соединений, введенных в нее. Характер этого влияния определяется взаимодействием молекул с центрами адсорбции матрицы, которыми для карбонильных соединений являются группы силанола (Si–OH) и силоксана (Si–O–Si). Эффективность взаимодействия уменьшается с увеличением размеров молекулы. Обнаружено три класса растворителей, использование которых ведет к различным изменениям спектрально-кинетических характеристик активатора: апротонные растворители, слабо взаимодействующие с карбонильными соединениями; спирты, образующие с активатором водородную связь, и растворители, также обладающие карбонильными группами. Существует два механизма изменения спектрально-кинетических характеристик фосфоресценции твердых растворов органических веществ в пористых стеклах. Первый из них связан с прямым взаимодействием молекул активатора со стенками пор. Второй обусловлен взаимодействием с центрами адсорбции молекул растворителя. Взаимодействие молекул растворителя с матрицей ведет к изменению их ориентации в сольватной оболочке активатора, что в свою очередь проявляется в изменении спектрально-кинетических характеристик люминесценции активатора.

На рис. 13 представлены зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в матрице, полученные на основании спектров свечения образцов для двух концентраций 1-бромнафталина и двух температур. Из рисунка видно, что для исследуемой системы значение вероятности захвата возбуждения ловушкой с ростом концентрации донора стремится к некоторому $P_{max} < 1$, причем значение P_{max} уменьшается с уменьшением концентрации акцептора. Такое поведение объясняется наличием молекул донора, являющихся ловушками для мигрирующего возбуждения. Это могут быть молекулы либо с более низким положением энергетического уровня, либо с меньшим временем жизни возбужденного состояния.

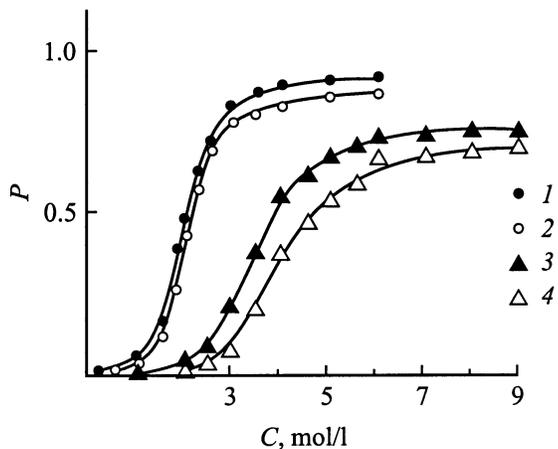


Рис. 13. Зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от концентрации бензальдегида в этаноле в натриевоборосиликатном стекле. Относительная концентрация 1-бромнафталина: 1, 2 — 10^{-2} , 3, 4 — 10^{-3} , T, K : 1, 3 — 77, 2, 4 — 100 [88].

Обе ситуации могут иметь место для тех молекул, которые взаимодействуют с силоксановой поверхностью матрицы.

Скейлинговые зависимости демонстрируют наличие линейных участков с одинаковыми углами наклона при концентрациях, значительно больших и значительно меньших критической. Однако значения критических индексов, полученных из наклона линейных участков, заметно отличаются от теоретических и экспериментальных значений, полученных для твердого раствора в этаноле. В то же время они практически совпадают со значениями, полученными для растворов бензальдегида и бензофенона в аморфном полимере ПММА. Данный результат подтверждает высказанное выше положение о влиянии топологии матрицы на процессы перколяции, протекающие в ней, а следовательно, и на значения критических индексов, определяющих процессы формирования и роста кластеров в системе. Аналогичные результаты были получены и при использовании в качестве матрицы золь-гелевого стекла со средним диаметром пор 50 \AA [95]. В общем, характер зависимостей, полученных для обоих типов стекол, совпадает. Однако наблюдаются и некоторые различия. В отличие от золь-гелевого стекла и твердого раствора в этаноле, где установлено уменьшение значения критической концентрации с увеличением температуры до 100 K , в натриевоборосиликатном стекле наблюдается ее увеличение. Аналогичное поведение отмечалось для бензальдегида в ПММА в области температур, больших 200 K [84]. В работах [88,95] показано, что данное отличие связано с различным влиянием указанных пористых стекол на температурную зависимость константы скорости внутримолекулярной дезактивации триплетного состояния бензальдегида.

В результате исследования концентрационной зависимости спектрально-кинетических характеристик фос-

форесценции бензальдегида в матрице ПС–ПММА и сравнения полученных результатов с аналогичными данными для бензальдегида в ПММА в работе [96] было показано, что в процессе полимеризации метилметакрилата в пористом стекле в высококонцентрированных образцах происходит вытеснение молекул активатора из полимера к стенкам пор. Данный эффект приводит к тому, что локальная концентрация активатора в матрице ПС–ПММА будет расти с увеличением его общей концентрации в растворе значительно быстрее, чем в ПММА. В то же время при исследовании миграции энергии электронного возбуждения бензальдегида в такого рода матрицах [97,98] наблюдалось сильное уменьшение вероятности захвата возбуждения акцептором (рис. 14) и увеличение значения критической концентрации бензальдегида при переходе от матрицы ПММА к матрице ПС–ПММА. Эти результаты являются достаточно неожиданными, если учесть эффект вытеснения активатора к стенкам пор в процессе полимеризации метилметакрилата, так как при этом должна увеличиваться локальная концентрация, а значит, должны возникать условия для эффективной миграции триплетных возбуждений. Легко показать на основании данных о пористом стекле, что для того чтобы покрыть всю поверхность пор мономолекулярным слоем бензальдегида, достаточно использовать раствор с концентрацией порядка 2 mol/l , предполагая, что все молекулы в процессе полимеризации осядут на стенках пор. Даже если учесть, что некоторая часть молекул остается в полимере, то все равно используемых концентраций было бы достаточно, чтобы покрыть всю поверхность молекулами бензальдегида. В кластерной модели миграции энергии это означало бы, что мы имеем случай двумерной миграции энергии по бесконечному кластеру, мощность которого равна единице. В случае, если в системе реализуется предел сверхпереноса, что вполне справедливо для данной концентрации ловушек, то вероятность захвата возбуждения ловушкой на таком

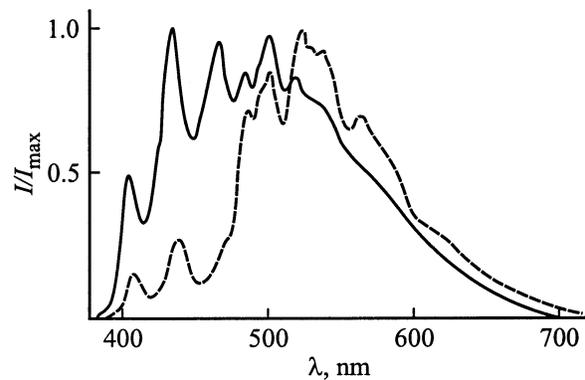


Рис. 14. Спектры свечения системы бензальдегид–1-бромнафталин (штриховая линия) в ПММА и этой системы в матрице натриевоборосиликатное стекло–ПММА (сплошная линия) при $T = 77 \text{ K}$. Концентрация 1-бромнафталина $S = 10^{-2}$. Концентрация бензальдегида 5 mol/l [97].

кластере равнялась бы единице. В работе [97] показано, что данное противоречие может быть разрешено в рамках задачи о протекании в двумерном потенциале [99] с учетом микроскопической структуры пористой поверхности стекла и особенностей адсорбции карбонильных соединений в порах силикатных матриц.

3. Кинетика длительной люминесценции органических соединений в неоднородных средах в условиях миграции энергии

Эксперименты в условиях стационарного возбуждения дают большую информацию об эффективности транспорта энергии в системе, но они не позволяют судить о динамике этого процесса. В этой связи большое значение приобретает изучение кинетики затухания люминесценции активатора в условиях миграции энергии. Рассмотрение случайной перколяции, которая фактически представляет собой микроскопическую диффузию в микроскопически неоднородной среде, приводит к результатам, отчасти схожим с обычными данными по диффузии. Связь между случайными блужданиями (или броуновским движением) и диффузией установлена еще Эйнштейном [100]. Установлена также (хотя, возможно, не слишком хорошо) и связь случайных блужданий (броуновского движения) с константами скорости. В однородных средах броуновское движение одной частицы совместно с аналогичным движением другой частицы приводит к постоянной вероятности соударения в единицу времени. Однако случайные блуждания возбуждения по фиксированной решетке с фиксированными, но случайно распределенными ловушками, приводят к вероятности из захвата ловушками, непостоянной во времени. В результате скоростные коэффициенты перестают быть константами скорости. Нетривиальная кинетика движения получается и в случае связности, постоянной во времени. Однако, как показывают результаты исследований, в реальных системах в случае обменно-резонансного взаимодействия между молекулами реализуется динамическая перколяция, т.е. ситуация, когда связность сама по себе является функцией времени. Тогда и кластерная структура становится функцией времени, и, следовательно, динамика перколяции зависит от времени более сложным образом, чем обычно. Это приводит к представлению о динамических кластерах, "утечках" из кластеров, об образовании конгломератов, подобных кластерам из кластеров, и о влиянии всего этого на кинетику. Поэтому динамика возбуждения в микроскопически неоднородных средах является очень сложным процессом.

В этой связи исследование кинетики затухания длительной люминесценции твердых растворов органических соединений, возможность применения кластерной модели и теории протекания к которым была показана в первой части работы, имеет большое значение для

выяснения основных механизмов, определяющих кинетику транспорта энергии в микроскопически неоднородных средах.

3.1. Дисперсионный характер транспорта энергии в неоднородных средах. В разделе 1.1 приведено выражение для вероятности захвата возбуждения ловушкой, полученное в рамках кластерного формализма для случая стационарного возбуждения. В то же время очевидно, что вероятность захвата возбуждения зависит от времени. Определим вероятность захвата возбуждения ловушкой за время t как $P(t)$, где $0 < P(t) < 1$. Введем также величину $q(t)$, равную среднему числу различных узлов, которые возбуждение посетило за время t . В связной решетке $q(t)$ и $P(t)$ монотонно возрастают со временем. Согласно [101], общее выражение для вероятности захвата возбуждения ловушкой на случайной решетке будет иметь следующий вид:

$$P(t) = P_{\infty} \left(1 - e^{S\chi q(t)} \right) + SI_{Av}. \quad (24)$$

Если число возбуждений в начальный момент времени равно ρ_0 , то их число в любой момент времени определяется следующим выражением [101]:

$$\partial \ln \rho / \partial t = -k - (1 - P)^{-1} (\partial P / \partial t). \quad (25)$$

Определяя скоростной коэффициент для процесса захвата возбуждения ловушкой как

$$K(t) = (1 - P)^{-1} (\partial P / \partial t), \quad (26)$$

можно получить следующее "скоростное уравнение":

$$d\rho/dt = -k\rho - K(t)\rho. \quad (27)$$

В работе [101] было получено общее выражение для скоростного коэффициента, которое имеет очень сложный вид. Однако в пределе концентраций, больших критической, оно принимает следующий вид:

$$K(t) = S\chi (\partial q / \partial t). \quad (28)$$

В работах [102,103] было показано, что для критической концентрации и концентраций, больших ее, зависимость среднего числа различных узлов, посещенных возбуждением, q , от времени определяется следующим соотношением:

$$q(t) \propto t^{d_s/2}, \quad (29)$$

где d_s — спектральная размерность системы [102,103]. В этом случае имеем

$$K(t) \propto t^{d_s/2-1}. \quad (30)$$

В [104] было предложено сохранить в качестве грубого приближения такую зависимость от времени для скоростного коэффициента и в области концентраций, меньших критической. Поэтому можем записать, что

$$K(t) = K_0 t^{-h}, \quad 0 \leq h \leq 1, \quad h = 1 - d_s'/2, \quad (31)$$

где K_0 — константа, а параметр h характеризует степень локальной неоднородности среды. Нижний предел $h = 0$

соответствует пределу однородной среды. Верхний предел $h = 1$ — движению в системах с нулевой размерностью, т.е. в миникластерах. На рис. 15, взятом из [105], представлены кривые, описывающие зависимость $K(t)$ для различных значений h . Видно, что для значений h , неравных нулю, $K(t)$ очень быстро уменьшается на малых временах.

Согласно [104], общее выражение для затухания донора сводится к следующему виду:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{d'_s}{2}} - \frac{t}{\tau_0} \right],$$

$$\tau = \left(\frac{2K_0}{d'_s} \right)^{\frac{2}{d'_s}}. \quad (32)$$

В [106,107] в рамках модели непрерывных во времени случайных блужданий было показано, что в случае захвата ловушкой возбуждения, мигрирующего по перколяционному кластеру, затухание люминесценции на небольших временах описывается соотношением, аналогичным (32). В работе [101] показано, что только в случае однородного трехмерного пространства можно ожидать экспоненциального затухания люминесценции донора. В иных случаях оно таковым не является. При этом отклонение от экспоненциального закона затухания тем сильнее, чем более неоднородной является система.

Несмотря на столь хороший теоретический анализ данного вопроса, результаты экспериментального исследования затухания фосфоресценции донора в изотопически [108] и химически [28] смешанных молекулярных кристаллах являются противоречивыми и показывают, что закон затухания существенным образом зависит от свойств среды. Как видно из рис. 16, для изотопически смешанных кристаллов нафталина наблюдается экспоненциальное затухание на начальной стадии с незначительным отклонением на больших временах [108], что совершенно не согласуется с теоретическими исследованиями [101]. Для химически смешанного кристалла

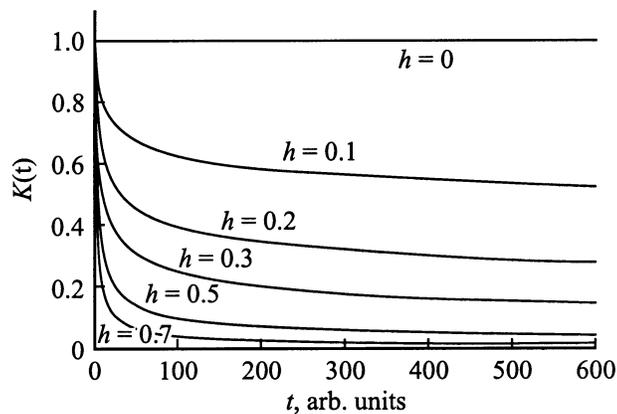


Рис. 15. Зависимость скоростного коэффициента, определяемого выражением (31), от времени для различных значений параметра h [105].

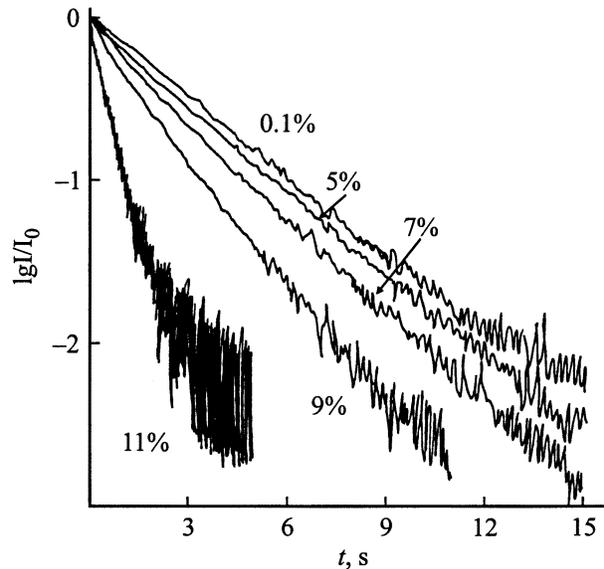


Рис. 16. Кинетика затухания фосфоресценции нафталина в изотопически смешанных молекулярных кристаллах для различных его концентраций. $T = 1.7\text{ K}$ [108].

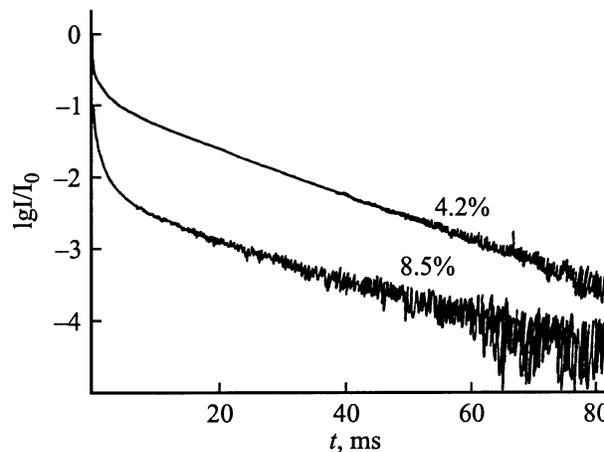


Рис. 17. Кинетика затухания фосфоресценции дихлорбензола в молекулярном кристалле дибромбензола для различных его концентраций. $T = 4.2\text{ K}$ [28].

дихлорбензола в дибромбензоле характерно неэкспоненциальное затухание на малых временах, переходящее в экспоненциальное на пределе больших времен (рис. 17) [28].

3.2. Кинетика затухания фосфоресценции в неупорядоченных средах. Учитывая тот факт, миграция энергии электронного возбуждения в твердом растворе бензальдегида в этаноле в условиях стационарного возбуждения хорошо описывается в рамках кластерного формализма и представлений теории протекания, в работе [109] данная система была выбрана для проведения экспериментов с временным разрешением с целью исследования кинетики транспорта энергии в неоднородных средах.

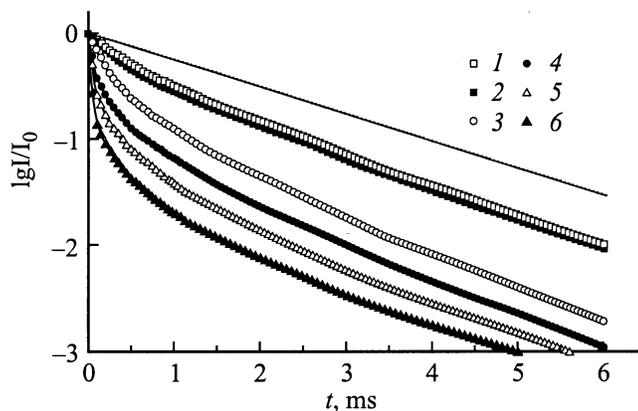


Рис. 18. Кинетика затухания фосфоресценции бензальдегида в этаноле при $T = 77$ К. Концентрация бензальдегида: сплошная линия — 0,02, 1, 2 — 2, 3, 4 — 3,5, 5, 6 — 5 mol/l. Относительная концентрация 1-бромнафталина: 1, 3, 5 — 0, 2, 4, 6 — 10^{-2} [109].

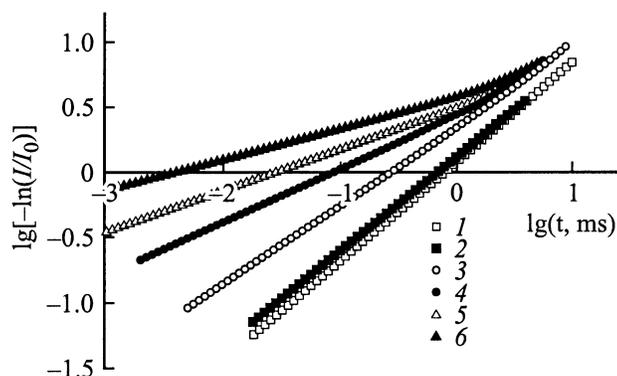


Рис. 19. Зависимость $\lg[-\ln(I(t)/I_0)]$ от $\lg t$ для системы бензальдегид-1-бромнафталин в этаноле. Обозначения те же, что и на рис. 18 [109].

Затухание фосфоресценции бензальдегида в образцах с низкой (порядка 10^{-2} mol/l) концентрацией при температуре 77 К носит экспоненциальный характер со временем жизни $\tau_0 = 1.7$ мс (рис. 18). В высококонцентрированных образцах наблюдается отклонение кинетики затухания донора от экспоненциальной. Это отклонение и скорость затухания увеличиваются с ростом концентрации бензальдегида. Для анализа экспериментальных кривых затухания в рамках описанной выше модели и определения величин d_s и τ использовался предложенный в работе [28] графический метод, состоящий в построении зависимости $\lg(-\ln(I(t)/I_0))$ от $\lg t$. На рис. 19 представлены такие зависимости для некоторых образцов. Значения параметров d_s и τ , полученные таким способом для всех образцов, представлены в табл. 1. Увеличение как концентрации донора, так и концентрации акцептора ведет к уменьшению значения величины τ . Данный факт соответствует росту эффективности захвата возбуждения ловушкой. В то же

время при этом наблюдается уменьшение параметра d_s . Однако, исходя из кластерной модели миграции энергии, следовало бы ожидать совершенно противоположной зависимости для эффективной спектральной размерности от концентрации донора. Действительно, в работах по моделированию случайных блужданий по случайной решетке в области концентраций, больших критической, показано существование перехода от фрактальных свойств к однородным с ростом концентрации [110,111]. Это означает увеличение значения эффективной спектральной размерности и стремление ее к предельному значению, равному 2.

Аналогичная ситуация наблюдалась и при исследовании транспорта триплетных возбуждений в химически смешанных молекулярных кристаллах [28]. Для объяснения наблюдаемых данных авторы этой работы использовали представления об увеличении беспорядка с ростом концентрации активатора. Суть данного подхода состоит в следующем. Как уже было сказано раньше, в рамках метода непрерывных во времени случайных блужданий для кинетики затухания люминесценции донора в случае миграции по перколяционному кластеру было получено выражение, совпадающее с (32). Однако эта формула учитывала только геометрические свойства системы. В реальных системах помимо геометрического фактора большое значение имеет и энергетический. В [112] были выполнены теоретические расчеты с учетом обоих факторов и было показано, что в этом случае формула (32) принимает следующий вид:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{Y \frac{d_s'}{2}} - \frac{t}{\tau_0} \right],$$

$$0 < Y < 1, \quad (33)$$

где Y — параметр, связанный с распределением по времени прыжка, вызванным энергетическим беспорядком в системе [113]. В химически смешанных кристаллах дихлорбензола в дибромбензоле величина неоднородного уширения очень сильно зависит от концентрации активатора (дихлорбензола) и увеличивается с ростом концентрации от 10 см^{-1} в разбавленных растворах до 100 см^{-1} в концентрированных [27]. Столь сильное увеличение энергетического беспорядка в системе ведет

Таблица 1. Значения параметров d_s и τ , полученных при обработке экспериментальных данных по формуле (32)

C_D , mol/l	τ , 10^{-6} s		d_s	
	$S = 0$	$S = 10^{-2}$	$S = 0$	$S = 10^{-2}$
1.5	1120	1000	1.56	1.48
2.0	794	759	1.52	1.4
2.5	631	479	1.32	1.28
3.0	447	263	1.22	1.02
3.5	289	87	1.18	0.8
4.0	200	38	1.04	0.68
5.0	29	4	0.62	0.5

к тому, что значение параметра Y уменьшается. В результате этого эффекта и наблюдается уменьшение с ростом концентрации эффективной спектральной размерности, определяемой из экспериментальных кривых затухания люминесценции донора. К сожалению, данный подход не может быть применен к исследуемой системе, поскольку для нее не наблюдается столь существенной зависимости величины неоднородного уширения уровней энергии от концентрации бензальдегида.

Помимо химически смешанных молекулярных кристаллов подобная ситуация наблюдалась также при исследовании динамики триплетного возбуждения в бинарных органических стеклах (бензофенон в метилтетрагидрофуране или в дюроне) [66]. Поскольку в этих системах величина разброса уровней энергии значительно больше энергии термической активации процесса переноса триплетного возбуждения между молекулами бензофенона, авторами предлагается рассматривать динамику триплетного возбуждения донора как чистую энергетическую релаксацию. В этом случае скоростной коэффициент для захвата возбуждения ловушкой также является функцией времени и может быть представлен в виде [114]

$$K(t) = K_0 t^{\alpha-1},$$

$$\alpha = [(\sigma/4kT) + 1]^{-1}, \quad (34)$$

где σ — ширина гауссового распределения плотности возбужденного состояния. Сравнение этой формулы с формулой (31) указывает, что и в этом случае затухание люминесценции донора будет описываться соотношением типа (32), только вместо параметра $d_s/2$ необходимо поставить параметр α . Анализ экспериментальных результатов для бензальдегида в этаноле и данных работы [66] в рамках рассмотренной модели приводит к следующим выводам. Согласно табл. 1, изменение концентрации бензальдегида от 2.5 до 5 mol/l должно сопровождаться увеличением величины неоднородного уширения в 2 раза. В то же время спектроскопические исследования данных образцов никак не согласуются с этим результатом. То же самое наблюдалось и в [66]. Далее для обеих систем увеличение концентрации акцептора ведет к уменьшению параметра α , что соответствует увеличению неоднородного уширения в системе. Приведенное заключение противоречит действительности, поскольку при столь незначительных концентрациях акцептора их введение в систему слабо сказывается на распределении уровней энергии донора. И, наконец, последнее. Согласно формуле (34), зависимость параметра α от концентрации активатора в системе связана только с изменением величины неоднородного уширения уровней. В то же время результаты работы [115], полученные методом Монте–Карло, указывают, что геометрические свойства системы, меняющиеся с концентрацией, также оказывают существенное влияние на величину α .

В системах с большим неоднородным уширением энергетических уровней при низких температурах кинетику затухания люминесценции донора в условиях

миграции энергии можно описать выражением следующего вида [116]:

$$I(t) = a_1 F_1(t) + a_2 F_2(t) + a_3 F_3(t). \quad (35)$$

Здесь функция $F_1(t)$ описывает затухание молекул (имеющих большое значение энергии возбужденного состояния), с которых происходит направленный перенос энергии. Наличие такого процесса и его влияние на кинетику подтверждается зависимостью скорости затухания от длины волны свечения на малых временах. Присутствие направленного переноса в используемых образцах подтверждается также исследованием динамики спектра люминесценции во времени. В концентрированных образцах наблюдается сдвиг спектра фосфоресценции бензальдегида со временем в красную сторону. Величина этого сдвига растет с ростом концентрации активатора, и для образца с концентрацией бензальдегида 4 mol/l она составляет 220 cm^{-1} . $F_2(t)$ соответствует затуханию молекул, образующих подсистему, по которой и происходит собственно миграция энергии. Как показывают исследования в условиях стационарного возбуждения, мощность этой подсистемы растет с увеличением концентрации. Функция $F_3(t)$ описывает затухание молекул, имеющих низкие значения энергии возбужденного состояния. Такие молекулы при температуре жидкого азота сами являются ловушками, и для них характерно мономолекулярное затухание. Параметры a_i в общем случае являются функциями времени, температуры, концентрации донора и акцептора.

Очевидно, что кластерная модель миграции энергии и все положения, следующие из нее, имеют отношение только к той части молекул, затухание которых описывается функцией $F_2(t)$. Поэтому только при описании $F_2(t)$ выражением (32) можно ожидать увеличения значения d_s с ростом концентрации. Наблюдаемое же в эксперименте затухание $I(t)$ на малых временах будет определяться функциями $F_1(t)$ и $F_2(t)$, а на больших — функцией $F_3(t)$. Если даже допустить, что $F_2(t)$ описывается экспоненциальным законом с $\tau < \tau_0$, то $I(t)$ все равно будет описываться неэкспоненциальной функцией. Следовательно, при описании ее формулой (32) будем иметь значение $d_s < 2$. С ростом концентрации скорость направленного переноса возрастает. Возрастает при этом и скорость захвата возбуждения ловушкой. В результате с ростом концентрации донора скорость затухания $I(t)$ на малых временах будет увеличиваться. В то же время в пределе больших времен $I(t)$ будет оставаться близкой к экспоненциальной со временем затухания τ_0 , что и наблюдается в эксперименте. Аналогичное поведение можно ожидать и при увеличении концентрации ловушек. Очевидно, что при исследовании затухания фосфоресценции донора разделить описанные выше процессы не представляется возможным.

Таким образом, наблюдаемое противоречие между экспериментальными данными и кластерной моделью миграции энергии обусловлено большим неоднородным уширением триплетных уровней донора в исследуемой

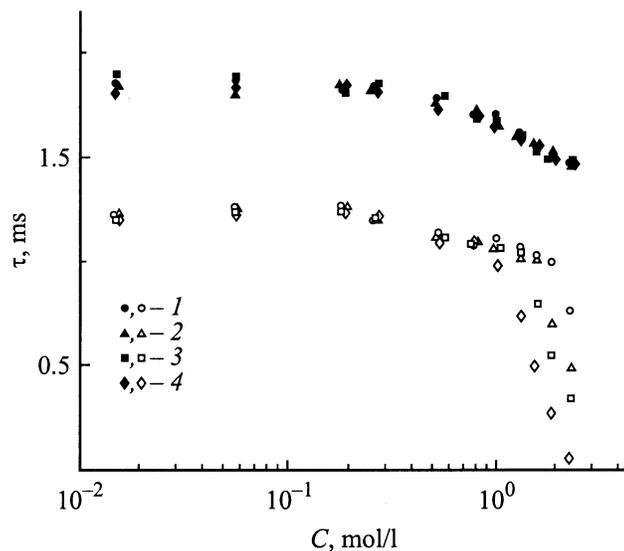


Рис. 20. Зависимость длительности затухания флуоресценции диацетила от его концентрации в ПММА. Концентрация антрацена: 1 — 0, 2 — $3 \cdot 10^{-4}$, 3 — $1.8 \cdot 10^{-3}$, 4 — $8.3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Темные значки — $T = 77$, светлые — 293 K [118].

системе. Данное противоречие может быть ослаблено при переходе к более высоким температурам, при которых следует ожидать уменьшения вклада функций $F_1(t)$ и $F_3(t)$ в общую кинетику затухания люминесценции системы.

В работах [117,118] для проведения экспериментов при высоких температурах в качестве объекта исследования использовался раствор диацетила в ПММА, поскольку известно, что диацетил является едва ли единственным исключением из молекул типа кетонов, обладающим экспоненциальным затуханием флуоресценции в ПММА при комнатной температуре. Из рис. 20 видно, что тушение флуоресценции диацетила в присутствии акцептора триплетной энергии при комнатной температуре характеризуется критической зависимостью от концентрации донора в системе.

В результате обработки экспериментальных кривых затухания флуоресценции диацетила в ПММА [119] при комнатной температуре были получены значения эффективной спектральной размерности в пределах 0.9–1.16, что согласуется с теоретическим значением эффективной спектральной размерности системы в критической точке для трехмерного пространства. При этом значение d_s растет при увеличении как концентрации донора, так и концентрации акцептора, что и предсказывает теория в случае реализации в системе динамической перколяции.

Исследования также показали, что на временах, значительно превышающих время жизни триплетного возбуждения, кинетика затухания флуоресценции диацетила становится близкой к экспоненциальной. При этом скорость затухания на больших временах растет с увели-

чением как концентрации донора, так и концентрации акцептора, что существенным образом отличается от ситуации, наблюдаемой для бензальдегида в этаноле при 77 К. В работе [120] показано, что среднее значение коэффициента диффузии $D(t, C) \equiv \langle R^2(t) \rangle / t$ для случайных блужданий $R(t)$ при концентрациях $C > C_c$ в пределе больших времен не зависит от времени, и его величина определяется соотношением

$$D(t \rightarrow \infty, C) \propto (C - C_c)^\mu, \quad C > C_c, \quad (36)$$

где μ — критический индекс, зависящий только от размерности пространства [58]: для двумерного случая $\mu = 1.1-1.3$, а для трехмерного $\mu = 1.5-1.7$. Отметим, что соотношение (36) справедливо только для концентраций, не очень сильно превышающих критическую. С другой стороны, в рамках метода когерентного потенциала и самосогласованного графического метода было получено следующее выражение, описывающее в пределе больших времен зависимость коэффициента диффузии возбуждения в неупорядоченных средах от концентрации активатора в случае обменно-резонансного взаимодействия между молекулами [9]:

$$D(t \rightarrow \infty, C) \propto C^{-2/3} \exp\left(-\frac{2A}{C^{1/3}L}\right), \quad (37)$$

где L — эффективный борковский радиус, входящий в формулу (8), а A — константа, равная 0.83 в случае метода когерентного потенциала и 0.78 в случае самосогласованного графического метода. Справедливость данной формулы обосновывается в [9] тем, что аналогичное соотношение было получено в перколяционной теории для зависимости электронной проводимости сильно неоднородных сред от концентрации примесных центров. При этом практически совпадают даже значения коэффициента A (из перколяционной теории следует, что $A = 0.87$ [121]). Однако несмотря на то что зависимость скорости переноса электрона (в случае электронной проводимости) от расстояния между донорными центрами практически совпадает с аналогичной зависимостью для переноса энергии в случае обменно-резонансного взаимодействия, тем не менее имеется существенное различие между этими двумя процессами. Это различие состоит в следующем. Время жизни электрона ничем не ограничено. Поэтому он может осуществлять прыжки практически на любое расстояние с той или иной вероятностью, отличной от нуля. Время жизни возбуждения ограничено, что ведет к наличию максимального расстояния, на которое может произойти прыжок. Прыжки на большие расстояния невозможны. В теории протекания было получено выражение для зависимости проводимости среды от концентрации примеси для случая, когда скорость переноса носит следующий характер: $k(r) = \text{const}$ на расстояниях, меньших r_0 , и $k(r) = 0$ на расстояниях, больших r_0 . В этом случае зависимость проводимости системы от концентрации примесных центров описывается соотношением,

аналогичным (36) [121]. В то же время результаты моделирования случайных блужданий по перколяционному кластеру выше порога протекания для различных типов зависимости времени прыжка от расстояния (const , r , e^r и 10^r) показывают [122], что характер транспорта в пределе больших времен практически не зависит от типа формулы для времени прыжка, если задано максимальное расстояние, дальше которого прыжки невозможны. Из всего сказанного выше можно предположить, что соотношение (36) больше подходит для описания концентрационной зависимости коэффициента диффузии электронного возбуждения в неоднородных средах. Для проверки данного предположения в работе [123] кривые затухания фосфоресценции диацетила в ПММА в интервале от 3 до 7 ms аппроксимировались экспоненциальным законом. Исходя из полученных значений времени затухания, с помощью формулы Штерна-Фольмера

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + K_d C_A \quad (38)$$

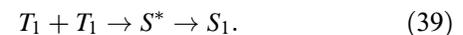
были получены константы скорости тушения K_d для различных концентраций диацетила при концентрации антрацена $C_A = 7.5 \times 10^{-3}$ mol/l. Экспериментальные данные анализировались в рамках описанных выше подходов. Было получено значение критического индекса $\mu \approx 1.45$, близкое к теоретическому. Однако хорошее согласие наблюдалось и при описании экспериментальных данных с помощью формулы (37). Совпадение теоретических и экспериментальных данных в последнем случае может быть связано с незначительной областью изменения концентрации донора в системе.

4. Кинетика аннигиляции триплетных возбуждений в разупорядоченных средах

Помимо метода захвата возбуждения на ловушках для исследования транспорта энергии электронного возбуждения по триплетным уровням сложных молекул широко используется также метод триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Особенно успешно этот метод применяется для изучения кинетики транспорта энергии в разупорядоченных средах, поскольку он имеет одно очень важное преимущество перед методом захвата на ловушках. В случае триплет-триплетной аннигиляции непрерывно во времени могут регистрироваться как концентрация триплетных возбуждений (через фосфоресценцию (*phosphorescence* (p)), так и скорость реакции через аннигиляционную замедленную флуоресценцию (*delayed fluorescence* — df), пропорциональную концентрации синглетных возбуждений, которая пропорциональна скорости реакции). Поэтому при исследовании длительной люминесценции может быть получен скоростной коэффициент непосредственно для процесса ТТА и проанализирована его временная зависимость на любом интервале.

Важность исследования кинетики экситонных реакций состоит также и в том, что большинство химических реакций в природе и реакций, проводимых человеком, являются неоднородными, т.е., протекают в системах с эффективной размерностью, меньшей трех. Наиболее интересными являются реакции, протекающие на или внутри фрактальных структур, таких как пористые стекла, контролируемые диффузией агрегаты и перколяционные кластеры. Диффузия в таких средах существенно отличается от диффузии в однородном евклидовом пространстве, и ее исследование стало новым инструментом характеристики фрактальных свойств неоднородных систем. Однако в то время как эксперименты, связанные с диффузией, требуют микроскопических измерений часто ниже предела оптического разрешения, аномальная кинетика реакций может изучаться посредством макроскопических измерений при исследовании кинетики экситонных реакций. Поэтому экситонные реакции позволяют изучать кинетику транспорта в неупорядоченных средах, полимерах и мембранах [124,125]. Они являются прекрасным инструментом для изучения топологии, морфологии и структуры молекулярных агрегатов, пористых структур и других сред с ограниченной геометрией.

4.1. Фрактальные свойства длительной люминесценции твердых растворов органических соединений. В процессе аннигиляции двух триплетных возбуждений возникает высоко возбужденное синглетное состояние, которое очень быстро переходит в первое возбужденное синглетное состояние



Из-за малого времени жизни состояние S_1 быстро затухает. При этом происходит испускание фотона. Возникает аннигиляционная замедленная флуоресценция.

Интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции в любой момент времени t , $I_{df}(t)$, пропорциональна числу событий аннигиляции, $N_{\text{ann}}(t)$,

$$I_{df}(t) \propto N_{\text{ann}}(t). \quad (40)$$

Число событий аннигиляции в свою очередь определяется следующим соотношением:

$$N_{\text{ann}}(t) \propto (dp/dt)_{\text{ann}}, \quad (41)$$

где $p(t)$ есть плотность триплетных возбуждений.

Классически скоростной коэффициент для реакции триплет-триплетной аннигиляции не зависит от времени. Однако в неоднородных средах имеет место отклонение от классического поведения. Для таких систем скоростной коэффициент для реакции ТТА перестает быть константой, и это ведет к более сложному соотношению между затуханием фосфоресценции и аннигиляционной замедленной флуоресценцией. Как уже было показано в предыдущем разделе, в неупорядоченных системах скоростной коэффициент рассматривается в связи с числом различных мест $q(t)$, которые посетит возбуждение в

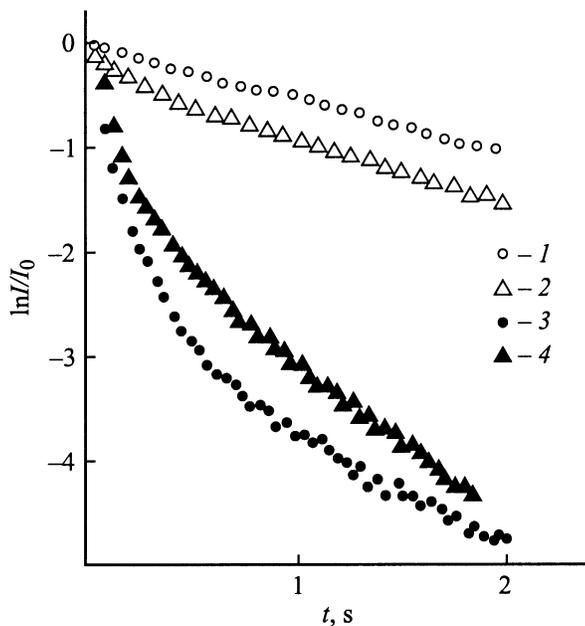


Рис. 21. Кинетика длительной люминесценции хризена в полистироле. 1, 2 — фосфоресценция; 3, 4 — иннигиляционная замедленная флуоресценция. Концентрация хризена: 1, 3 — 0.15, 2, 4 — 0.3 mol/l [129].

процессе случайных блужданий, и его временная зависимость описывается соотношением (31). Поэтому выражение для реакции триплет-триплетной аннигиляции в неоднородных системах будет иметь следующий вид:

$$-(dp/dt)_{\text{ann}} = t^{-h} p^2, \quad 0 \leq h \leq 1. \quad (42)$$

Комбинируя формулы (40)–(42), получаем формулу, связывающую аннигиляционную замедленную флуоресценцию с плотностью триплетных возбуждений,

$$I_{df}(t) \propto k_{\text{ann}} t^{-h} p^2(t). \quad (43)$$

Временная зависимость $I_{df}(t)$ и $p(t)$ может быть экспериментально получена путем регистрации затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции и фосфоресценции соответственно. Временная зависимость скоростного коэффициента для реакции триплет-триплетной аннигиляции, $k(t)$, может быть получена из соотношения

$$I_{df}/I_p^2 \propto k(t). \quad (44)$$

График $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$ должен быть предположительно линейным с наклоном $-h$.

Фрактальный характер затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции, описываемой соотношением (43), наблюдался для смешанных кристаллов нафталина [126] и для нафталина в ПММА [127]. Однако для нафталина в ПММА проводились исследования только для его концентраций, больших критической. В случае смешанных молекулярных кристаллов такие исследования были проведены как в области концентраций активатора, больших критической концентрации, так и в

области концентраций, меньших ее. В обеих системах с увеличением концентрации активатора наблюдался переход к классическому поведению, когда значение h стремилось к нулю. В то же время для смешанных кристаллов нафталина даже в области концентраций $C \ll C_c$ наблюдалось значение параметра $h = 0.5$, что противоречит выводам теории. Действительно, согласно формуле (4), среднее число молекул в кластере очень быстро уменьшается с уменьшением концентрации. Поэтому в области концентраций, значительно меньше критической, существуют только миникластеры и в этом случае должны наблюдаться значения параметра h , близкие к единице.

В работах [128] представлены результаты исследования кинетики длительной люминесценции хризена в полистироловой матрице при $T = 77$ К. Длительная люминесценция хризена в полистироловой матрице состоит из двух полос: длинноволновая полоса является фосфоресценцией, а коротковолновая, спектрально совпадающая с флуоресценцией, соответствует аннигиляционной замедленной флуоресценции. На рис. 21 показана кинетика затухания люминесценции в различных частях ее спектра и при разных концентрациях активатора. Экспоненциальное затухание фосфоресценции наблюдается при концентрациях хризена $C \leq 0.15$ mol/l, причем время жизни свечения составляет 1.7 s. С дальнейшим увеличением концентрации затухание фосфоресценции на начальном этапе перестает описываться экспоненциальным законом. Кинетика затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции также зависит от концентрации, причем при всех исследованных концентрациях остается неэкспоненциальной.

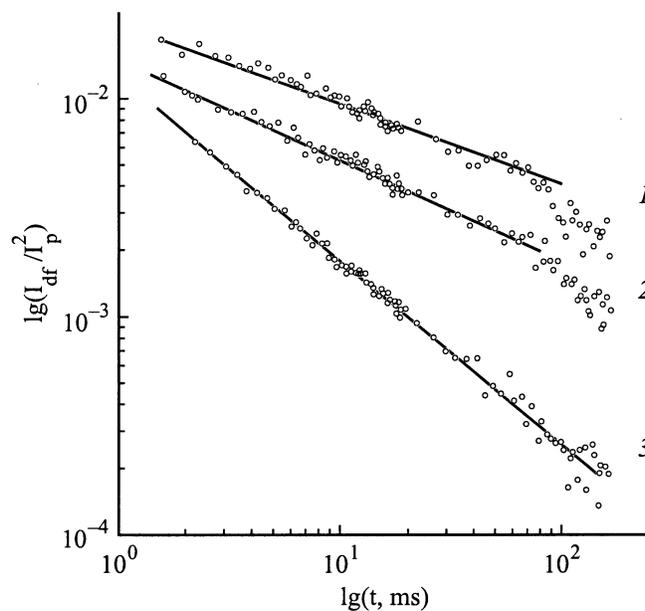


Рис. 22. Зависимость $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$ для различных концентраций хризена: 1 — 0.3, 2 — 0.25, 3 — 0.15 mol/l. Прямые линии соответствуют значениям параметра h , при которых экспериментальные данные описываются соотношением (31) [129].

Таблица 2. Значения параметра h для различных концентраций хризена в полистироле

$C, \text{mol/l}$	h
0.01	0.84
0.1	0.84
0.15	0.88
0.25	0.5
0.3	0.4

На рис. 22 представлена зависимость I_{df}/I_p^2 от времени в двойном логарифмическом масштабе. Как видно из рисунка, экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямые, наклон которых дает значение параметра h . В табл. 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных по формуле (44). При малых концентрациях хризена значения h близки к единице, что указывает на сильную микроскопическую неоднородность среды. В этом случае замедленная флуоресценция возникает в результате аннигиляции возбуждений, принадлежащих миникластерам, состоящим из двух молекул. С ростом концентрации величина h уменьшается, и при самой большой концентрации $C = 0.3 \text{ mol/l}$ имеет значение $h \approx 0.4$, что соответствует $d_s \approx 1.2$. Это значение близко к значению эффективной спектральной размерности трехмерной системы в критической точке. Такое поведение для данной концентрации сохраняется и на временах, больших времени жизни триплетного состояния [129]. Это дает основание утверждать, что данная концентрация близка к критической, поскольку при этой концентрации фрактальные свойства системы сохраняются даже в пределе больших времен [110,111]. Такое поведение объясняется тем фактом, что только в критической точке перколяционный кластер является строго фрактальным объектом [130].

Результаты, полученные для образцов с концентрацией хризена $C < 0.15 \text{ mol/l}$, хорошо согласуются с данными по изучению аннигиляционной замедленной флуоресценции твердых растворов ароматических углеводородов в низкомолекулярных растворителях [131]. В работе [131] неэкспоненциальное аннигиляционное затухание замедленной флуоресценции в твердых растворах объясняется на основе образования молекулярных пар, в которых и происходит аннигиляция. Ее интенсивность определяется не средней концентрацией триплетно возбужденных молекул n_T , а относительно небольшим числом близких аннигилирующих пар

$$I_{df}(t) \propto n_T^2(t) \int w_{TTA}(r)g(r,t)r^2 dr, \quad (45)$$

где $w_{TTA}(r)$ — скорость ТТА, приводящая к переходу пары в первое синглетное состояние, $g(r,t)r^2$ — функция распределения триплетно возбужденных пар по их размерам r . При достаточно резкой зависимости скорости аннигиляции от r пары разного размера должны вносить вклад в аннигиляционную замедленную флуоресценцию

на разных временных интервалах. Это означает, что скоростной коэффициент для реакции триплет-триплетной аннигиляции меняется со временем, а кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции (особенно на ранних стадиях затухания) должна быть неэкспоненциальной даже в случае экспоненциального затухания фосфоресценции. Анализ экспериментальных данных показал, что на ранних стадиях затухания ($t < \tau_T$) кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции хорошо описывается степенной зависимостью

$$I_{df}(t) \propto t^{-\xi}, \quad \xi = 0.8-0.9. \quad (46)$$

В результате анализа затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции и фосфоресценции в условиях бимолекулярного тушения возбуждений [132–134] было получено значение критического радиуса переноса энергии для ТТА-реакции $R_0 = 55 \pm 5 \text{ \AA}$, что значительно превышает значение аналогичного параметра для триплет-триплетного ($T-T$) переноса энергии по обменному механизму ($R_0 \approx 10-20 \text{ \AA}$) [3]. Исходя из этого, авторы делают заключение, что триплет-триплетная аннигиляция является существенно более дальнедействующим процессом, чем $T-T$ -перенос энергии.

В работе [135] высказано мнение, что такое большое значение критического радиуса переноса может быть обусловлено реализацией триплет-триплетной аннигиляции по индуктивно-резонансному механизму. Принципиальная возможность такого процесса связана с существованием для ряда соединений высокой вероятности интеркомбинационной конверсии $T_n \rightarrow S_n$. ТТА при этом может рассматриваться как парный переход, в котором акцептирующим является $T_1 \rightarrow T_n$ -переход, а в результате $T_n \rightarrow S_n \rightarrow S_1$ -перехода возникает аннигиляционная замедленная флуоресценция. Была разработана теоретическая модель для описания кинетических и стационарных характеристик аннигиляционной замедленной флуоресценции при триплет-триплетной аннигиляции по индуктивно-резонансному механизму, а в работе [136] наблюдалось хорошее согласие экспериментальных данных, полученных для эритрозина в растворе этиленгликоля, с предложенной моделью.

Тем не менее очевидно, что независимо от природы триплет-триплетной аннигиляции при низких концентрациях активатора парный механизм возникновения аннигиляционной замедленной флуоресценции должен играть определяющую роль. С ростом концентрации активатора в среде возникают условия для транспорта энергии, что в рамках парной модели не учитывается. Результаты, полученные в работе [129] для образца с концентрацией хризена $C = 0.3 \text{ mol/l}$, позволяют точно определить природу мигрирующего возбуждения. При данной концентрации хризена было получено значение параметра h , соответствующее образованию в системе бесконечного кластера молекул активатора. Исходя из этого значения и используя формулу (17), связывающую критическую концентрацию с радиусом связности молекул в кластере, можно определить значение последнего

$R = 15.3 \text{ \AA}$. Полученное значение хорошо коррелирует со значением критического радиуса переноса энергии в аналогичных условиях $R = 16 \text{ \AA}$, определенным для близкой по размеру и молекулярному весу молекулы 1,2-бензантрацена [137].

4.2. Кинетика транспорта триплетного возбуждения в твердотельных органических средах. Представленная выше фрактальная модель может использоваться для описания кинетики затухания длительной люминесценции не только растворов органических соединений, но и твердотельных разупорядоченных сред. Из кластерной модели следует, что именно геометрия кластеров молекул активатора определяет кинетику транспорта энергии. Отсутствие структурного порядка в разупорядоченных твердых телах ведет к большому неоднородному уширению энергетических уровней. При низких температурах, когда величина kT значительно меньше величины разброса уровней энергии, после перехода системы в состояние динамического равновесия топология подсистемы молекул, по которым происходит эффективная миграция возбуждения, существенно отличается от топологии всей системы в целом. Это различие тем сильнее, чем ниже температура и чем больше степень энергетического беспорядка. Топология этой подсистемы молекул оказывает существенное влияние на кинетику транспорта энергии. Данный эффект наблюдался как при моделировании случайных блужданий по энергетически разупорядоченной решетке [138], так и при изучении кинетики затухания длительной люминесценции разупорядоченного нафталина [139].

Помимо указанного подхода, для описания динамики электронного возбуждения в разупорядоченных твердых телах также используется модель стохастического транспорта в неупорядоченных средах, разработанная в [140] на основе приближения эффективной среды с учетом асимметричного характера скорости прыжка между молекулами. В рамках данного подхода считается, что зависимость скоростных коэффициентов обусловлена исключительно релаксацией энергии. Как и в предыдущем подходе, зависимость скоростного коэффициента от времени описывается степенным законом согласно соотношению (34). Данная модель использовалась для интерпретации экспериментальных данных, полученных для ряда органических стекол [141,142].

В работах [143,144] исследовалась кинетика транспорта энергии методом триплет-триплетной аннигиляции в образцах разупорядоченного хризена, полученных тремя способами: кристаллизацией из бензола, быстрым охлаждением его расплава и осаждением его паров. На рис. 23 представлены зависимости $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$. Для образца, полученного кристаллизацией из раствора, наблюдается линейный участок с углом наклона, соответствующим $h = 0.14$. На больших временах наблюдается переход к классическому поведению ($h = 0$). Таким образом, мы имеем переход во времени от фрактального поведения к однородному. Такая картина наблюдалась при моделировании случайных блужданий на перколяционном кластере выше порога протекания [110,111].

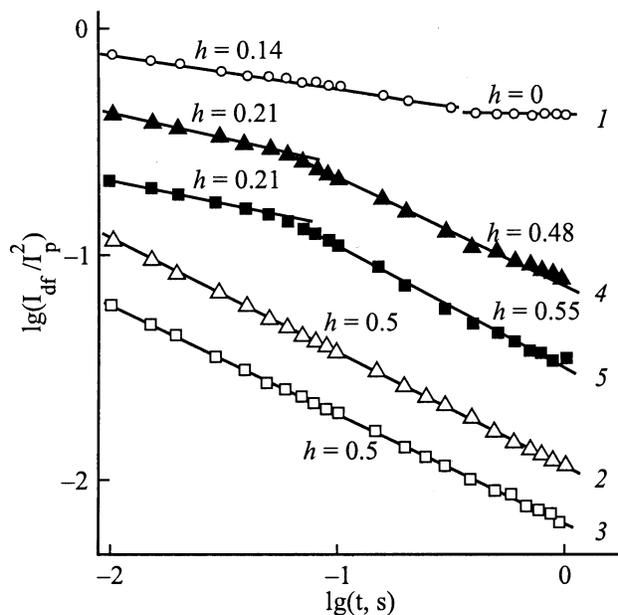


Рис. 23. Зависимость $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$ для различных образцов хризена до (1–3) и после (4,5) их отжига. 1 — кристаллизация из бензола, 2,4 — быстро охлажденный расплав, 3,5 — осаждение из паров [143].

Известно, что такой кластер является однородным фракталом, т. е. обладает фрактальными свойствами на малых пространственных масштабах и однородными на больших. На основании полученных данных можно предположить, что топология системы молекул хризена, по которым происходит миграция триплетных возбуждений до момента их аннигиляции, совпадает с топологией однородного фрактала.

Рассмотрим эти данные в рамках модели стохастического транспорта. Значение параметра $\alpha = 0.86$, полученное из наклона линейного участка, дает, согласно (34), значение $\sigma = 86 \text{ cm}^{-1}$, что в свою очередь соответствует ширине неоднородно уширенной полосы спектра люминесценции активатора $\Delta\omega = 210 \text{ cm}^{-1}$ ($\sigma = (2\sqrt{2\ln 2})^{-1} \Delta\omega$ [114]). Эта величина очень близка к ширине полосы в спектре фосфоресценции данного образца, соответствующей переходу между нулевыми уровнями возбужденного и основного состояний. Однако поведение на больших временах, а именно увеличение α до единицы, трудно объяснить в рамках этой модели. В работе [115] для аморфного бензофенона действительно наблюдалось увеличение α со временем. Но дело в том, что $\alpha = 1$ соответствует $\sigma = 0$. Такая ситуация возможна в рамках данной модели только в случае миграции энергии в системе с кристаллической структурой. Однако из-за очень большой скорости миграции возбуждений в молекулярных кристаллах их аннигиляция должна определять кинетику замедленной флуоресценции на ранней стадии затухания, а не в пределе больших времен.

После проведения исследований данный образец расплавлялся в вакууме и быстро охлаждался до комнатной температуры. Такая процедура ведет к существенному изменению кинетики затухания его длительной люминесценции. Затухание фосфоресценции становится ближе к экспоненциальному, а скорость затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции возрастает. Наблюдаемое уменьшение эффективности транспорта энергии в этом образце связано с тем, что, подобно другим органическим веществам, быстрое охлаждение расплава хризена или его осаждение из паров при низкой температуре формирует неравновесное твердое тело с большим структурным и энергетическим беспорядком.

Помимо образца неупорядоченного хризена, образующегося при быстром охлаждении его расплава, в работе исследовался образец, полученный путем осаждения паров хризена на кварцевую подложку, охлаждаемую жидким азотом. Кинетика затухания его длительной люминесценции практически совпадает с таковой для предыдущего образца. Результаты анализа кинетики транспорта триплетного возбуждения через исследование временной зависимости скоростного коэффициента реакции триплет-триплетной аннигиляции по формуле (44) для данных образцов представлены на рис. 23. Видно, что значения параметра h , полученные для двух образцов неупорядоченного хризена, приготовленных различными способами, очень близки между собой. Анализ зависимостей для обоих образцов дает значения h , близкие к 0.5. В рамках модели стохастического транспорта энергии увеличение наклона линейного участка должно соответствовать увеличению величины разброса уровней энергии. В то же время сравнение спектров фосфоресценции данных образцов, полученных как в условиях стационарного возбуждения, так и с временным разрешением, демонстрирует их близость между собой. Данный факт никак не согласуется с указанной выше моделью. В то же время наблюдаемый результат может быть объяснен с учетом изменения геометрии той подсистемы молекул хризена, по которой происходит равновесная миграция возбуждений.

Изменение способа приготовления неупорядоченного образца слабо сказывается на величине энергетического беспорядка, поскольку в любом случае она определяется одними и теми же структурными дефектами. Однако характер изменения энергии возбужденного состояния от молекулы к молекуле существенным образом зависит от данной процедуры. Очевидно, что для второго или третьего образца можно ожидать более резкого поведения, чем для первого. Полученная величина параметра h совпадает со значением, найденным для раствора в полистироловой матрице при концентрации хризена 0.2 mol/l. Имеет смысл предположить, что поверхность энергий возбужденных состояний молекул хризена может включать в себя фракталоподобные каньоны, по которым происходит миграция триплетного возбуждения до процесса аннигиляции. При этом геометрия этих каньонов близка к геометрии кластеров молекул хризена

в низкоконцентрированном растворе. Однако топология этих каньонов может соответствовать и одномерным каналам, для которых $h = 0.5$.

Отжиг образцов при $T = 200^\circ\text{C}$ ведет к существенному изменению кинетики затухания их длительной люминесценции. Затухание как фосфоресценции, так и замедленной флуоресценции становится более медленным. Анализ зависимостей, представленных на рис. 23, позволяет сделать вывод об изменениях, произошедших в образцах после их отжига. Видно, что наиболее существенные изменения в кинетике транспорта энергии имеют место на малых временах. На временах, меньших 50 ms, наблюдается заметное уменьшение наклона линейного участка всех трех зависимостей в 2 раза. В то же время из рис. 23 следует, что для зависимости $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$ во временном интервале 0.1–1 s ее поведение для отожженных образцов совпадает с поведением зависимостей, полученных для свежих образцов. В рамках фрактальной модели наблюдаемое поведение может быть объяснено с учетом изменения топологии транспорта энергии в системе после отжига образца. Предполагая, что неотожженные образцы содержат фракталоподобные или квазиодномерные каньоны, по которым происходит миграция энергии, уменьшение параметра h на малых временах можно связать с увеличением в процессе отжига ширины этих каньонов. Действительно, кинетику затухания замедленной флуоресценции на начальном этапе определяют триплетные возбуждения, прошедшие за время их жизни до момента аннигиляции расстояния, меньшие или сравнимые с шириной каньонов. Поэтому для них характерно более однородное поведение. Для таких возбуждений наблюдается уменьшение величины h . Возбуждения, аннигиляция которых происходит на более поздних временах, мигрируют на расстояния, значительно превышающие ширину каньона. Относительно транспорта таких возбуждений свойства среды при отжиге не меняются.

4.3. Эффективная топология транспорта энергии электронного возбуждения в тонких молекулярных проволоках и порах. Многие химические и биологические процессы происходят в микроканалах. Молекулярные или полимерные цепи, волокна, нити и сети существуют в большинстве синтетических, натуральных и биологических органических систем. Поэтому существует практический интерес к изучению молекулярных реакций внутри микроканалов. Кинетика молекулярных реакций внутри каналов может очень сильно отличаться от кинетики в однородном пространстве, завися от геометрии и размера пор. В работах [145–148] исследовалось влияние размера пор на кинетику затухания длительной люминесценции нафталина в полимерных мембранах. На рис. 24 представлены зависимости значения параметра h от размера пор для двух температур. В этих работах экспериментальные данные интерпретируются с точки зрения возможности реализации в таких системах низкоразмерного (квазиодномерного) транспорта энергии. Заметим, что в рамках

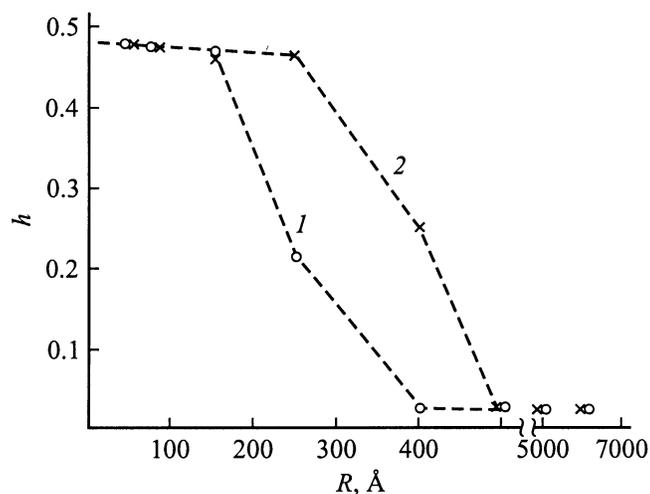


Рис. 24. Зависимость значения параметра h для нафталина в полимерной мембране от радиуса пор. Температура: 1 — 4; 2 — 77 К [146].

модели стохастического транспорта энергии невозможно объяснить всю совокупность экспериментальных данных по кинетике замедленной флуоресценции нафталина в различных пористых матрицах (пористы стекла, мембраны и фильтровальная бумага) [145–148], а именно зависимость параметра α от геометрии и размера пор и его уменьшение с ростом температуры.

Как уже было сказано, различия между фрактальной и квазиоднородной топологией пористой системы часто являются не очень ясными. С одной стороны, пористую систему рассматривают как случайную сеть типа перколяционного кластера с фрактальной размерностью порядка двух, с другой — как квазиодномерное образование. В результате исследования кинетики длительной люминесценции нафталина в пористом стекле в работе [148] было получено значение эффективной размерности $d_s = 1.05$, что позволило авторам сделать вывод о квазиодномерной природе его пористой системы.

Результаты исследования транспорта энергии в пористых стеклах методом захвата на ловушках, представленные в разделе 2.2, демонстрируют отсутствие изменения величины критической концентрации донора при введении системы в матрицу. Данный результат может быть обусловлен двумя причинами. Возможно, что топология используемого стекла все же является фрактальной, а не одномерной. С другой стороны, из рис. 24 следует, что в мембранах с цилиндрическими порами одномерный транспорт реализуется только в том случае, когда величина смещения возбуждения за время его жизни значительно больше размера пор. В экспериментах по захвату возбуждения ловушкой величина смещения была лишь сравнима с размером пор используемого стекла. Для выяснения данного вопроса в работах [149,150] было проведено исследование кинетики затухания длительной люминесценции хризена в пористом натриевоборосиликатном стекле и природных минералах

хризотил-асбеста. Монокристаллические слои хризотил-асбеста имеют естественную кривизну 8.8 nm и при росте сворачиваются вовнутрь и наружу, образуя волокна в виде полых цилиндров с внешним диаметром 20–30 и внутренним диаметром 2–10 nm. Пачки волокон, упакованных параллельно друг другу в гексагональную решетку, образуют прозрачные кристаллы длиной до нескольких сантиметров. В результате исследования длительной люминесценции хризена в названных матрицах были получены временные зависимости скоростного коэффициента для реакции триплет-триплетной аннигиляции. В случае хризена в пористом натриевоборосиликатном стекле приведенная зависимость является линейной с наклоном, соответствующим значению $h = 0.35$ ($d_s' = 1.3$). Такое значение должно наблюдаться, согласно [102,103,145], если топология пористой системы стекла соответствует трехмерному перколяционному кластеру с фрактальной размерностью $d_f \approx 2.5$, что полностью совпадает с фрактальной размерностью нашего стекла $d_f \approx 2.5$ –2.7 [151]. Данный вывод противоречит результатам, представленным в работах [145,148]. Однако это противоречие объясняется различными способами приготовления образцов. В работах [149, 150] хризен вводился в матрицу путем погружения матрицы в его расплав. В этом случае весь объем пор матрицы заполняется веществом, и топология вещества в стекле совпадает с топологией его пористой сети. В работах [145,148] вещество вводилось в матрицу путем его сублимации в вакууме. В этом случае молекулы оседают на поверхности пор. Исследование таких объектов дает нам информацию не о топологии пористой сети стекла, а о топологии вещества, осевшего на поверхности пор. Как показывают результаты исследования переноса энергии между молекулами на поверхности пор [151], эта топология действительно может быть одномерной.

В случае хризена в хризотил-асбесте во временном интервале 0.03–1.2 s наблюдается линейная зависимость с наклоном, соответствующим значению параметра $h = 0.45$. Это значение указывает на то, что, как и следовало ожидать, в данной матрице реализуется одномерный транспорт энергии.

Дисперсионный характер транспорта энергии в разупорядоченных средах обусловлен структурным, а следовательно, и энергетическим беспорядком, характерным для такого рода систем. Очевидно, что при увеличении температуры должен происходить переход к однородному, классическому поведению, когда скоростной коэффициент перестает зависеть от времени. Такой переход действительно наблюдался для различных неупорядоченных систем [152].

Увеличение температуры сопровождается сильным возрастанием доли аннигиляционной замедленной флуоресценции в общем спектре длительной люминесценции разупорядоченного хризена, при этом увеличивается скорость затухания фосфоресценции. Анализ кинетики затухания длительной люминесценции данного образца при 95 К (рис. 25) дает основание утверждать, что уже

при этой температуре поведение системы очень близко к классическому ($h \approx 0.1$). Таким образом, влияние энергетического беспорядка на кинетику транспорта энергии при такой температуре является незначительным. Для хризена в пористом стекле при температуре 95 К наблюдается более медленное затухание фосфоресценции и более быстрое затухание затуманенной флуоресценции по сравнению с предыдущим образцом. Зависимость $\lg(I_{df}/I_p^2) - \lg t$ для хризена в пористом стекле демонстрирует наличие линейного участка с наклоном, соответствующим значению параметра $h = 0.3$. На основании данного результата можно сделать два вывода. Во-первых, поскольку изменение температуры практически не сказывается на кинетике транспорта триплетного возбуждения хризена в пористом стекле, можно утверждать, что его дисперсионный характер обусловлен именно геометрическими свойствами данной системы. Во-вторых, эффективная топология пористой системы силикатного стекла действительно близка к топологии трехмерного перколяционного кластера, но ни как не к квазиодномерной топологии.

Более сложная картина наблюдается для хризена в хризотил-асбесте. Из рис. 25 видно, что при $t < 70$ ms, наблюдается линейная зависимость с наклоном, соответствующим значению $h = 0.45$. Однако при $t > 70$ ms наблюдается резкое изменение характера временной зависимости скоростного коэффициента для реакции триплет-триплетной аннигиляции триплетных возбуждений хризена в данном образце. В работе [150] показано, что данный эффект связан с невозможностью полностью удалить хризен с поверхности волокон и из полостей между ними, имеющих размеры, значительно превышающие диаметр каналов.

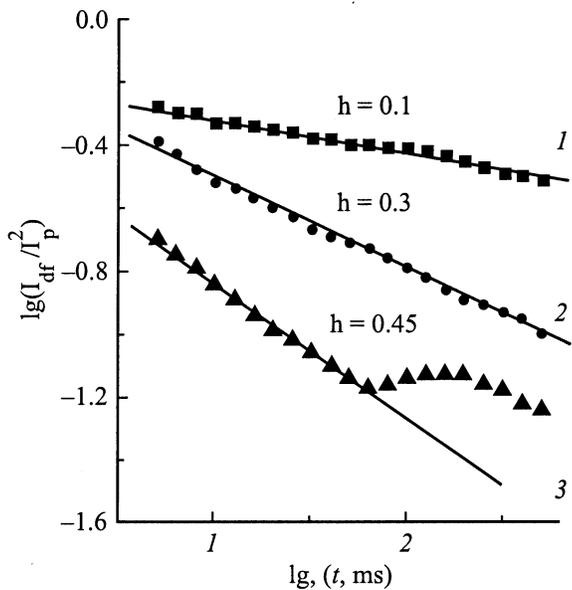


Рис. 25. Зависимость $\lg(I_{df}/I_p^2)$ от $\lg t$ в интервале $5 \leq t \leq 500$ ms для различных образцов хризена: быстро охлажденный расплав хризена (1), хризен в пористом стекле (2), хризен в хризотил-асбесте (3). $T = 95$ К [150].

Заключение

В результате анализа данных, приведенных в настоящем обзоре, можно сделать следующие выводы. Сравнительный анализ кластерной модели транспорта энергии и модели Блумена–Силби, не учитывающей детальную структуру среды, показал, что обе модели предсказывают критическую зависимость эффективности миграции энергии от концентрации активатора и зависимость его критической концентрации от времени жизни возбужденного состояния, температуры и концентрации ловушек. В то же время они различным образом описывают влияние этих параметров, а также размерности миграции энергии на зависимость вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора в системе. Исследования миграции триплетного возбуждения в смешанных молекулярных кристаллах и в твердых растворах карбонильных соединений указывают на критическую зависимость эффективности транспорта энергии от концентрации активатора в системе. Увеличение температуры и концентрации ловушек не размывает резкий критический переход, при этом абсолютное значение критической концентрации уменьшается. Зависимости вероятности захвата возбуждения ловушкой от приведенной концентрации донора, полученные для различных температур и концентраций акцептора, демонстрируют универсальное поведение, т. е. совпадают между собой и в широкой области концентраций определяются критическими индексами, значения которых соответствуют теоретическим. В рамках задачи охватывающих сфер теории протекания и модели Блумена–Силби для случая обменно-резонансного взаимодействия между молекулами получены аналитические выражения, устанавливающие связь между критической концентрацией активатора в системе и временем жизни возбужденного состояния, температурой и концентрацией ловушек. Анализ экспериментальных данных в рамках указанных моделей доказывает необходимость учета эффекта кластеризации молекул для адекватного описания транспорта энергии в неупорядоченных системах в случае обменно-резонансного или сверхобменного взаимодействия между молекулами.

Использование в качестве матриц аморфных полимеров и пористых стекол показывает, что микроскопическая неоднородность аморфных полимеров и ограниченная геометрия каналов пористых стекол определяют эффективную топологию пространства, в котором развиваются процессы перколяции энергии электронного возбуждения. Данный эффект проявляется в изменении значений критических индексов, определяющих рост кластеров молекул активатора и концентрационную зависимость эффективности транспорта энергии в системе.

Затухание фосфоресценции твердых растворов органических соединений в условиях миграции энергии и захвата ее ловушками носит неэкспоненциальный характер. Неэкспоненциальность растет с увеличением концентрации донора и акцептора. Анализ экспериментальных данных показывает, что в условиях низких температур неэк-

пониженное затухание фосфоресценции обусловлено не только пространственной неоднородностью среды, но и большой, по сравнению с kT , величиной неоднородного уширения уровней энергии, характерной для твердых растворов органических соединений. При высоких температурах затухание фосфоресценции, а также зависимость коэффициента диффузии триплетных возбуждений от концентрации активатора хорошо описываются кластерной моделью транспорта энергии в неоднородных средах.

Кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции сложных молекул в твердых растворах является неэкспоненциальной. Экспериментальные результаты хорошо описываются в рамках модели с зависящим от времени скоростным коэффициентом для триплет-триплетной аннигиляции. При низких концентрациях активатора аннигиляционная замедленная флуоресценция возникает в результате аннигиляции триплетных возбуждений в молекулярных парах, образующихся в процессе приготовления образцов. Однако с увеличением концентрации возникают условия для транспорта энергии, и в этом случае кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется фрактальными свойствами системы, по которой происходит миграция возбуждений до момента их аннигиляции. Транспорт энергии в разупорядоченных твердых телах является дисперсионным, т.е. зависит от времени. Зависимость от времени скоростных коэффициентов может быть описана в рамках фрактальной модели с учетом геометрии подсистемы молекул, по которым происходит равновесная миграция возбуждений до момента их аннигиляции. Геометрия этой подсистемы молекул определяется соотношением между kT и величиной неоднородного уширения энергетических уровней, а также способом приготовления образца. При увеличении температуры для неупорядоченных сред наблюдается переход к однородному транспорту энергии. При наличии вещества в пористых матрицах кинетика транспорта энергии определяется топологией их каналов и слабо зависит от температуры.

Список литературы

- [1] Р. Элиот, Дж. Крамхансл, П. Лис. Теория и свойства неупорядоченных материалов. Мир, М. (1977). 248 с.
- [2] И.М. Лившиц, С.А. Градескул, Л.М. Пастур. Введение в теорию неупорядоченных систем. Мир, М. (1982). 358 с.
- [3] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л. (1977). 311 с.
- [4] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 383 с.
- [5] М.Д. Галанин, И.М. Франк. ЖЭТФ **21**, 114 (1951).
- [6] М.Д. Галанин. ЖЭТФ **21**, 126 (1951).
- [7] Th. Forster. Ann. Phys. **2**, 55 (1948).
- [8] D.L. Dexter. J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- [9] Е.Н. Бодунов. Оптика и спектроскопия **74**, 518 (1993).
- [10] Е.Н. Бодунов. Оптика и спектроскопия **84**, 540 (1998).
- [11] Р. Копельман. В сб.: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М. Аграновича, Р.М. Хохштрассера. Наука, М. (1987). С. 61.
- [12] R. Kopelman, E.M. Monberg, F.W. Ochs. Chem. Phys. **19**, 413 (1977).
- [13] E.M. Monberg, R. Kopelman. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **57**, 271 (1980).
- [14] R. Kopelman, E.M. Monberg, F.W. Ochs, P.N. Prasad. J. Chem. Phys. **62**, 292 (1975).
- [15] R. Kopelman. J. Phys. Chem. **80**, 2191 (1976).
- [16] D.C. Ahlgren, R. Kopelman. Chem. Phys. Lett. **77**, 135 (1981).
- [17] H.K. Hong, R. Kopelman. J. Chem. Phys. **55**, 5380 (1971).
- [18] V.K.S. Shanke, S. Kirpatrick. Adv. Phys. **20**, 325 (1971).
- [19] J.W. Essam. Rep. Prog. Phys. **43**, 833 (1980).
- [20] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975).
- [21] D. Stauffer. Introduction to percolation theory. Taylor & Francis, N. Y.–London (1985). 420 p.
- [22] J. Hoshen, R. Kopelman. J. Chem. Phys. **65**, 2817 (1976).
- [23] J. Hoshen, R. Kopelman, E.M. Monberg. J. Stat. Phys. **19**, 219 (1978).
- [24] F.B. Tudron, S.D. Colson. J. Chem. Phys. **65**, 4184 (1976).
- [25] S.D. Colson, R.E. Turner, V. Vaida. J. Chem. Phys. **66**, 2187 (1977).
- [26] S.D. Colson, S.M. George, T. Keges, V. Vaida. J. Chem. Phys. **67**, 4941 (1977).
- [27] S.D. Colson, M. Okumura. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **57**, 255 (1980).
- [28] C. von Borczyskowski, T. Kirski. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **93**, 1373 (1989).
- [29] J. Klafter, J. Jortner. Chem. Phys. Lett. **49**, 410 (1977).
- [30] J. Klafter, J. Jortner. Chem. Phys. Lett. **60**, 5 (1978).
- [31] J. Klafter, J. Jortner. J. Chem. Phys. **71**, 1961 (1979).
- [32] R. Kopelman. In: Excitons in pure and mixed molecular crystals. In excited states II / Ed. by E.C. Lim. Academic press N. Y. (1975). P. 33.
- [33] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 623 с.
- [34] P.W. Klymko, R. Kopelman, J. Lum. **24–25**, 475 (1981).
- [35] D.C. Ahlgren, R. Kopelman. J. Chem. Phys. **70**, 3133 (1979).
- [36] J. Klafter, J. Jortner. J. Chem. Phys. **73**, 1004 (1980).
- [37] D.C. Ahlgren, R. Kopelman. J. Chem. Phys. **73**, 1005 (1980).
- [38] H. Scher, M. Lax. Phys. Rev. **B10**, 4491 (1973).
- [39] H. Scher, M. Lax. Phys. Rev. **B10**, 4502 (1973).
- [40] А.И. Бурштейн. ЖЭТФ **62**, 1695 (1972).
- [41] В.П. Сақун. ФТТ **14**, 2199 (1972).
- [42] В.В. Брыксин. ФТТ **22**, 2048 (1980).
- [43] В.В. Брыксин. ФТТ **22**, 2441 (1980).
- [44] T. Odagaki, M. Lax. Phys. Rev. **B24**, 5284 (1981).
- [45] I. Webman, Phys. Rev. Lett. **47**, 1496 (1981).
- [46] C.R. Gochanour, H.C. Andersen, M.D. Fayer. J. Chem. Phys. **70**, 4254 (1979).
- [47] R.F. Loring, H.C. Andersen, M.D. Fayer. J. Chem. Phys. **76**, 2015 (1982).
- [48] S.T. Gentry, R. Kopelman. J. Chem. Phys. **81**, 3022 (1984).
- [49] R.C. Powell. In: Energy Transfer Process. Condens. Matter. Proc. NATO Adv. Study Inst., Erice N. Y.–London (1984). P. 655.
- [50] A. Blumen, R. Silbey. J. Chem. Phys. **70**, 3707 (1979).
- [51] А.И. Бурштейн. УФН **143**, 553 (1984).
- [52] Yi Lin, D.M. Hanson. J. Phys. Chem. **91**, 2279 (1987).

- [53] Yi Lin, D.M. Hanson. *J. Phys. Chem.* **93**, 1851 (1989).
- [54] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *ЖПС* **54**, 919 (1991).
- [55] С.А. Багнич. *ФТТ* **36**, 2185 (1994).
- [56] S.A. Bagnich. *Chem. Phys.* **185**, 229 (1994).
- [57] R. Kopelman. In: *Radiationless processes in molecules and condensed phases* / Ed. by F.K. Fong. Springer-Verlag, Berlin (1976). P. 298.
- [58] D. Stauffer. *Phys. Rep.* **54**, 1 (1979).
- [59] И.М. Соколов. *УФН* **150**, 221 (1986).
- [60] R. Kopelman, E.M. Monberg, J.S. Newhouse, F.W. Ochs. *J. Lum.* **18/19**, 41 (1979).
- [61] M. Inokuti, F. Hirayana. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
- [62] R.F. Loring, M.D. Fayer. *Chem. Phys.* **70**, 139 (1982).
- [63] D.D. Smith, D.P. Millar, A.H. Zewail. *J. Chem. Phys.* **72**, 1187 (1980).
- [64] А.С. Давыдов. *Теория молекулярных кристаллов*. Мир, М. (1968). 296 с.
- [65] G.D. Talapatra, D.N. Rao, P.N. Prasad. *J. Chem. Phys.* **89**, 3217 (1985).
- [66] J. Lange, V. Ries, H. Bassler. *Chem. Phys.* **128**, 47 (1988).
- [67] С.А. Багнич. *ФТТ* **36**, 1229 (1994).
- [68] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Першукевич. *ФТТ* **34**, 3475 (1992).
- [69] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *Перколяция триплетных возбуждений сложных молекул в полимерной матрице*. Препринт Института физики АН Беларуси № 646. Минск (1991). 41 с.
- [70] G.E. Pike, C.H. Seager. *Phys. Rev.* **B10**, 1421 (1974).
- [71] В.В. Королев, Н.П. Грищан, И.В. Хмелинский, Н.Н. Бажин. *Хим. физика* **6**, 892 (1987).
- [72] Н.П. Грищан, В.В. Королев, И.В. Хмелинский, Д.Г. Сушков, Н.Н. Бажин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54**, 454 (1990).
- [73] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Першукевич. *ФТТ* **35**, 2065 (1993).
- [74] П.П. Кобеко. *Аморфные вещества*. Химия, М.–Л. (1952). 431 с.
- [75] В.В. Королев, А.Л. Мамаев, Н.Н. Бажин. *Оптика и спектроскопия* **83**, 611 (1997).
- [76] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *ФТТ* **33**, 1382 (1881).
- [77] I.M. Fraser, J.R. MacCallum, K.T. Moran. *Eur. Polym. J.* **20**, 425 (1984).
- [78] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Першукевич. *ФТТ* **34**, 504 (1992).
- [79] R. Brown, J.-P. Lemaistre, J. Megel, Ph. Pee, F. Dupuy, Ph. Kattis. *J. Chem. Phys.* **76**, 5719 (1982).
- [80] K. Horie, K. Morishita, I. Mita. *Macromol.* **17**, 1746 (1984).
- [81] S.A. Bagnich, A.V. Dorokhin. *Chem. Phys.* **172**, 153 (1993).
- [82] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Першукевич. *ФТТ* **34**, 2867 (1992).
- [83] P.E. Parris. *J. Chem. Phys.* **90**, 2416 (1989).
- [84] С.А. Багнич, А.В. Дорохин, П.П. Першукевич. *ФТТ* **35**, 2071 (1993).
- [85] G.S.Y. Yeh. *J. Macromol. Sci., Part B, Physics* **6**, 465 (1972).
- [86] U. Even, K. Rademann, J. Jortner, N. Manor, R. Reisfeld. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 285 (1987).
- [87] W.D. Schaefer, B.C. Bunker, J.P. Wilcoxon. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 284 (1987).
- [88] С.А. Багнич, П.П. Першукевич. *ФТТ* **37**, 3655 (1995).
- [89] С.А. Багнич, В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, П.П. Першукевич. *ФТТ* **37**, 2979 (1995).
- [90] С.А. Багнич, И.М. Мельниченко, Е.Н. Подденежный, В.В. Невзоров, А.А. Алексеенко. *Оптика и спектроскопия* **79**, 936 (1995).
- [91] С.А. Багнич. *Оптика и спектроскопия* **80**, 773 (1996).
- [92] S.A. Bagnich. *Proc. 2d Int. Conf. Tunable Solid State Lasers*. Wroclaw, Poland (1996). [SPIE Proc. **3176**, 208 (1997)].
- [93] S.A. Bagnich. *Chem. Phys.* **218**, 277 (1997).
- [94] С.А. Багнич. *ЖФХ* **73**, 1125 (1999).
- [95] С.А. Багнич. *Оптика и спектроскопия* **80**, 769 (1996).
- [96] С.А. Багнич. *ФТТ* **39**, 1498 (1997).
- [97] С.А. Багнич. *Оптика и спектроскопия* **82**, 567 (1997).
- [98] S.A. Bagnich. *Proc. 2d Int. Conf. Tunable Solid State Lasers*. Wroclaw, Poland (1996). [SPIE Proc. **3176**, 212 (1997)].
- [99] R. Zallen, H. Scher. *Phys. Rev.* **B4**, 4471 (1971).
- [100] A. Einstein. *Investigation on the theory of the Brownian movement*. Dutton, N.Y. (1926). 156 p.
- [101] R. Kopelman, P. Argyrakis. *J. Chem. Phys.* **72**, 3053 (1980).
- [102] R. Rammal, G. Toulouse. *J. Phys. Lett. Paris* **44**, 13 (1983).
- [103] S. Alexander, R. Orbach. *J. Phys. Lett. Paris* **43**, 625 (1982).
- [104] P.W. Klymko, R. Kopelman. *J. Phys. Chem.* **87**, 4565 (1983).
- [105] G. Duportail, J.C. Brochon, P. Lianos. *J. Phys. Chem.* **96**, 1460 (1992).
- [106] J. Klafter, A. Blumen, G. Zumofen. *J. Stat. Phys.* **36**, 561 (1984).
- [107] I. Webman. *J. Stat. Phys.* **36**, 603 (1984).
- [108] D.C. Ahlgren, E.M. Monberg, R. Kopelman. *Chem. Phys. Lett.* **64**, 122 (1979).
- [109] S.A. Bagnich. *Chem. Phys.* **214**, 351 (1997).
- [110] P. Argyrakis, R. Kopelman. *Phys. Rev.* **B29**, 511 (1984).
- [111] P. Argyrakis, R. Kopelman. *J. Chem. Phys.* **81**, 1015 (1984).
- [112] J. Klafter, A. Blumen. *Chem. Phys. Lett.* **119**, 377 (1985).
- [113] H. Scher, E.W. Montrol. *Phys. Rev.* **B12**, 2455 (1975).
- [114] G. Schorner, R. Eiermann, H. Bassler, M. Silver. *Chem. Phys.* **52**, 287 (1980).
- [115] V. Ries, H. Bassler. *Phys. Rev.* **B35**, 2295 (1987).
- [116] С.А. Багнич. *ФТТ* **37**, 1022 (1995).
- [117] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. В сб.: *Лазеры и оптическая нелинейность* / Под ред. П.А. Апанасевича, А.С. Рубанова. Минск (1989). С. 169.
- [118] Н.А. Борисевич, С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *Оптика и спектроскопия* **69**, 383 (1990).
- [119] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. *Оптика и спектроскопия* **69**, 1404 (1990).
- [120] S. Havlin, D. Ben-Avraham, H. Sompolinsky. *Phys. Rev.* **A27**, 1730 (1983).
- [121] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). С. 126.
- [122] P. Argyrakis, R. Kopelman. *J. Lum.* **31–32**, 654 (1984).
- [123] С.А. Багнич. *Мат. 5 конф. молодых ученых физического факультета Ужгородского госуниверситета*. Ужгород, Украина (1990). С. 2. Деп. в УкрНИИТИ от 23.10.90, № 1744 УК-90. // РЖ: 18Л. Физика. 1991. № 2. 2Л528ДЕП. С. 68.
- [124] R. Kopelman. *Science* **241**, 1620 (1988).
- [125] R. Kopelman. *J. Stat. Phys.* **42**, 185 (1986).
- [126] L.W. Anacker, P.W. Klymko, R. Kopelman. *J. Lum.* **31–32**, 648 (1984).
- [127] E.I. Newhouse, R. Kopelman. *Chem. Phys. Lett.* **143**, 106 (1988).
- [128] С.А. Багнич, А.В. Дорохин. В сб.: *Современные проблемы спектроскопии, лазерной физики и физики плазмы* / Под ред. С.П. Апанасевича. Минск (1989). С. 1.

- [129] Н.А. Борисевич, С.А. Багнич, А.В. Дорохин. Оптика и спектроскопия **69**, 102 (1990).
- [130] V. Ben-Avraham, S. Havlin. *J. of Physics, Ser. A, Mathematical and General* **15**, L691 (1982).
- [131] Н.А. Ефремов, С.Г. Куликов, Р.И. Персонов, Ю.В. Романовский. ФТТ **31**, 103 (1989).
- [132] Н.А. Ефремов, С.Г. Куликов, Р.И. Персонов, Ю.В. Романовский. ФТТ **34**, 445 (1992).
- [133] Ю.В. Романовский, С.Г. Куликов, Р.И. Персонов. ФТТ **34**, 1188 (1992).
- [134] С.Г. Куликов, Н.А. Ефремов, Р.И. Персонов, Ю.В. Романовский. ФТТ **34**, 2415 (1992).
- [135] И.М. Гулис, Е.А. Ермилов, С.А. Сахарук. ЖПС **64**, 342 (1997).
- [136] Е.А. Ермилов, О.А. Марковский, И.М. Гулис. ЖПС **64**, 629 (1997).
- [137] R.D. Burkhart. *Chem. Phys.* **46**, 11 (1980).
- [138] P. Argyrakakis, L.W. Anacker, R. Kopelman. *J. Stat. Phys.* **36**, 579 (1984).
- [139] L.A. Harmon, R. Kopelman. *J. Chem. Phys.* **94**, 3454 (1990).
- [140] M. Grunewald, B. Pohlmann, B. Movaghar, D. Wurtz. *Phil. Mag.* **B49**, 341 (1984).
- [141] R. Richert, H. Bassler. *J. Chem. Phys.* **84**, 3567 (1986).
- [142] H. Bassler. In: *Disorder Effects on Relaxational Processes* / Ed. by R. Richert, A. Blumen. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1994). 754 p.
- [143] S.A. Vagnich. *Chem. Phys.* **237**, 359 (1998).
- [144] С.А. Багнич. Оптика и спектроскопия **86**, 449 (1999).
- [145] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1742 (1986).
- [146] J. Prasad, R. Kopelman. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2103 (1987).
- [147] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad. *J. Lum.* **38**, 289 (1987).
- [148] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad. *Chem. Phys.* **128**, 209 (1988).
- [149] S.A. Vagnich. *Ceramics* **57**, 85 (1998).
- [150] S.A. Vagnich. *Phys. Rev.* **B60**, 11 374 (1999).
- [151] В.Н. Бегер, Ю.Л. Колесников, А.В. Сечкарев. Оптика и спектроскопия **78**, 249 (1995).
- [152] V. Kozankiewicz. *J. Lum.* **71**, 37 (1997).