

УДК 535.37

© 1992

КИНЕТИКА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
В УСЛОВИЯХ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ

С. Г. Куликов, Н. А. Ефремов, Р. И. Персонов, Ю. В. Романовский

Исследована кинетика фосфоресценции и флуоресценции твердых растворов коронена в полимерных матрицах при низких температурах ($T = 77$ К) в условиях интенсивного импульсного возбуждения. В этих условиях зарегистрировано неэкспоненциальное затухание как фосфоресценции, так и флуоресценции, обусловленное бимолекулярным аннигиляционным тушением. Проведен теоретический анализ динамики дезактивации возбуждений с учетом процессов триплет-триплетной аннигиляции (ТТА), диполь-дипольных синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляций. В результате сопоставления экспериментальных данных и результатов теоретического анализа получены оценки характерных расстояний ТТА: $R_0 = 55 \pm 5$ Å.

Настоящая работа является продолжением цикла работ [1-5] по исследованию триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) в твердых растворах органических молекул при низких температурах. Анализ кинетики замедленной флуоресценции (ЗФ), обусловленной ТТА, показал [1, 3], что скорость парной аннигиляции в таких системах обусловлена обменным взаимодействием и хорошо описывается выражением $\Lambda(r) = 2\tau_T^{-1} \exp[(R_0 - r)/\Delta]$, где $\Lambda(r)$ — скорость ТТА; τ_T — время жизни триплетного состояния; R_0 — расстояние, на котором скорость ТТА равна удвоенной скорости мономолекулярного распада возбуждения. Из данных по кинетике ЗФ было установлено, что отношение R_0/Δ для исследованных систем лежит в пределах 20—40.

Были сделаны также попытки раздельной оценки основных параметров ТТА — R_0 и Δ . В работах [1, 2] при селективном лазерном возбуждении были получены тонкоструктурные спектры ЗФ, которые были сопоставлены с таковыми для обычной флуоресценции (ОФ). Установленная при этом идентичность тонкоструктурных спектров ЗФ и ОФ указывает на отсутствие в наших условиях заметного безызлучательного переноса энергии. Это означает, что величина R_0 для этих систем должна быть больше соответствующих радиусов Ферстера для синглет-синглетного R_{S0} и триплет-триплетного R_{T0} переноса энергии. (В случае коронена радиус R_{S0} , определенный нами по широкополосным спектрам поглощения и флуоресценции, равен 15 Å [2]. Величина R_{T0} по имеющимся в литературе данным [6] для аналогичных систем составляет 10—12 Å).

При анализе ЗФ, обусловленной ТТА, необходим (в отличие от $T \rightarrow T$ переноса) учет не только обменного, но и индуктивно-резонансного взаимодействия (см. [1, 3]). Анализ кинетики ЗФ с учетом диполь-дипольной ТТА (ТТА^{dd}) показал, что величина R_0 должна удовлетворять следующему условию: $R_0 > R_{TT}^{dd}$, где R_{TT}^{dd} — радиус Ферстера для ТТА^{dd}. Согласно [1, 3], для коронена $R_{TT}^{dd} \approx 30$ Å. Учет диполь-дипольных синглет-синглетной и синглет-триплетной аннигиляции (ССА и СТА), проведенный в работах [4, 5], изменяет границу

возможных значений R_0 в сторону еще больших значений: $R_0 \geq 50 \text{ \AA}$. Таким образом, результаты предыдущих работ [1-5] по исследованию спектров и кинетики ЗФ позволили оценить нижнюю границу возможных значений величины R_0 . Неожиданно большие значения R_0 показывают, что ТТА является значительно более дальнедействующим процессом, чем синглет-синглетный и триплет-триплетный перенос энергии.

С точки зрения детального изучения процессов ТТА представляет несомненный интерес не только оценка параметра R_0 снизу, но и измерение его абсолютной величины. Для таких измерений целесообразны эксперименты по исследованию кинетики фосфоресценции примесных систем в условиях сильного бимолекулярного тушения, когда среднее расстояние между триплетно-возбужденными молекулами сравнимо с характерным радиусом аннигиляционного тушения и кинетика фосфоресценции становится неэкспоненциальной. В этом случае можно связать параметры ТТА с этим средним расстоянием. Такого рода исследование аналогично известному анализу процессов переноса энергии и нахождению его параметров по кинетике затухания люминесценции доноров [7].

Следует отметить, что известные работы [8, 9], в которых авторы исследовали процессы ТТА по кинетике затухания фосфоресценции производных фенантрена в твердых растворах при 77 К. В этих работах анализ кинетики проводился на основе известных законов затухания люминесценции донора для диполь-дипольного [7] и обменного [10] взаимодействий. Однако авторы пользовались формулами, не учитывающими, что в случае ТТА функция парного распределения «донор-акцептор» в процессе затухания изменяется. Этим, возможно, и обусловлена противоречивость в определении в указанных работах [8, 9] механизмов ТТА для близких по своей природе систем (согласно [8], ТТА обусловлена диполь-дипольным взаимодействием, согласно [9], — обменным).

Необходимо указать, что в случае ТТА имеется ряд особенностей, делающих анализ кинетики более сложным, чем в случае переноса энергии: 1) при ТТА донорами и акцепторами являются одни и те же молекулы и как концентрация возбуждений, так и характер их пространственного распределения изменяются во времени; 2) наряду с процессами ТТА в системе могут происходить процессы $T-T$ переноса, которые также должны влиять на временное поведение функций парного распределения триплетных возбуждений; 3) в случае ТТА необходимо также учитывать влияние процессов синглет-синглетного переноса, а также ССА и СТА на начальное распределение триплетных возбуждений.

Целью данной работы было исследование и анализ кинетики фосфоресценции в условиях сильной ТТА и определение параметров взаимодействия триплетно-возбужденных молекул с учетом вышеизложенных обстоятельств.

1. Объекты исследования и методика эксперимента

Объектом исследования был выбран коронен в полистироле. Этот выбор обусловлен тем, что ТТА коронена наиболее подробно изучалась нами в предыдущих работах, а также тем, что данное соединение обладает в области генерации азотного лазера большим значением коэффициента экстинкции ($\epsilon \approx \approx 2.2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [11]. Последнее обстоятельство существенно для получения высокой степени заселенности триплетных состояний молекул. Полистирол как матрица удобен тем, что позволяет получать тонкие полимерные пленки хорошего оптического качества с высокой концентрацией примесей полициклических ароматических углеводородов без образования их агрегированных форм.

Образцы готовились путем растворения коронена и полистирола (в известных пропорциях) в бензоле с дальнейшим высушиванием раствора на кварцевых подложках. Концентрация коронена дополнительно контролировалась по спектрам

поглощения образцов. Толщина d тонких образцов определялась интерферометрическим методом.

Особо следует остановиться на выборе концентраций исследуемых образцов. Как отмечалось выше, на кинетику фосфоресценции при больших концентрациях может влиять не только ТТА, но и процессы синглет-синглетного и триплет-триплетного переносов энергии. Учет этих процессов значительно затрудняет теоретический анализ экспериментальных результатов. Поэтому оптимальными с точки зрения поставленной в настоящей работе задачи являются такие концентрации, когда ТТА уже может составлять заметную долю в распаде всех триплетных возбуждений системы, а процессы переноса энергии оказывают еще малое влияние на динамику системы. Как показывает сравнение ферстеровских радиусов переноса ($10-15 \text{ \AA}$) и ранее полученных оценок радиуса ТТА ($R_0 \gg 50 \text{ \AA}$), можно выбрать концентрацию, при которой, по-видимому, вышеуказанное условие выполняется. Исходя из этого, для детальных измерений были отобраны следующие образцы: а) основной образец с $C = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ($C = 2.53 \times 10^{19} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$), $d = 4.1 \text{ мкм}$. При этой концентрации среднее расстояние между примесными молекулами составляет $\langle r \rangle \equiv C^{-1/3} = 34 \text{ \AA}$; б) контрольный низкоконцентрированный образец с $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ для определения мономолекулярных характеристик исследуемых молекул.

Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции исследуемого образца с высокой концентрацией и контрольного образца были идентичны. Это указывает на отсутствие в высококонцентрированном образце агрегированных форм коронена.

Для возбуждения фосфоресценции при исследовании ее кинетики использовался азотный лазер ($\lambda = 337.1 \text{ нм}$, энергия в импульсе $E = 6 \text{ м Дж/см}^2$, $\tau_{\text{имп}} = 7 \text{ нс}$). Для достижения большей концентрации триплетно-возбужденных молекул, при которой начинают проявляться процессы бимолекулярного тушения, использовалось возбуждение цугом из пяти лазерных импульсов с расстоянием между импульсами $\Delta T = 13.3 \text{ мс}$. Временной интервал между цугами составлял 30 с . Методы и аппаратура для регистрации ОФ, ЗФ и фосфоресценции описаны в предыдущих работах [1, 2].

Оптическая толщина образцов на длине волны возбуждения составляла $D = 0.25$, что позволило при анализе экспериментальных результатов считать возбуждение однородным по толщине образца.

Для устранения возможного влияния на кинетику фосфоресценции перераспределения заселенности различных спиновых подуровней триплетного состояния все эксперименты были проведены при $T = 77 \text{ К}$, когда скорости процессов спин-решеточной релаксации намного превышают время дезактивации триплетного состояния.

Следует отметить, что при определении кинетики заселенности триплетного состояния $C_T(t)$ по фосфоресценции на ранних этапах ее затухания может возникнуть ряд осложняющих обстоятельств ($T-T$ поглощение, наличие небольших концентраций примесей, обладающих короткоживущей фосфоресценцией и др.). В связи с этим кинетика заселенности триплетного состояния для контроля определяется также и по изменению оптической плотности образца (за счет обеднения основного состояния молекул) в области интенсивных p -полос поглощения коронена ($\lambda = 343 \text{ нм}$) на основе соотношения¹

$$C_T(t) = \lg [I(t)/I_0]/(\epsilon d), \quad (1)$$

¹ Разностный спектр поглощения невозбужденного и возбужденного образцов, полученный в наших экспериментах в данной спектральной области, с хорошей точностью совпадает со спектром поглощения невозбужденного образца. Это означает, что в данном случае $T-T$ поглощением можно пренебречь и с хорошей точностью считать, что изменение оптической плотности связано только с обеднением основного состояния.

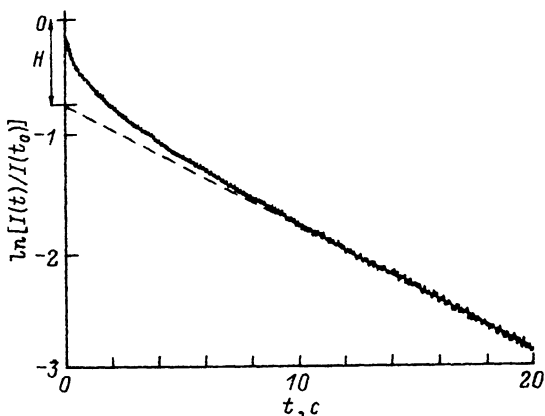


Рис. 1. Кинетика фосфоресценции коронена в полистироле ($C = 4.2 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 77$ К) после возбуждения цугом из пяти лазерных импульсов ($\lambda = 337.1$ нм, $E = 6$ мДж/см²) при регистрации в области 560 нм.

Началу измерения кинетики фосфоресценции соответствует $t = t_0 = 1$ мс после последнего импульса в цуге.

где $I(t)$ — интенсивность прошедшего через образец света через время t после импульса возбуждения, I_0 — интенсивность прошедшего света в отсутствие возбуждения.

2. Экспериментальные результаты

1) Кинетика фосфоресценции. Определение абсолютной концентрации триплетно-возбужденных молекул. На рис. 1 представлена кривая затухания фосфоресценции основного образца при интенсивном возбуждении после последнего в цуге лазерного импульса. Видно, что на начальном участке затухание существенно неэкспоненциально. С течением времени затухание становится экспоненциальным с $\tau_T = 9.2$ с. Контрольные изменения кинетики изменения поглощения в области ρ -полосы коронена в этих же экспериментальных условиях показали, что наблюдаемая кинетика фосфоресценции соответствует кинетике населенности триплетного состояния. Кинетика фосфоресценции основного образца при ослабленном возбуждении ($E = 0.3$ мДж/см²), а также контрольного образца как при ослабленном, так и при интенсивном облучении была экспоненциальна со временем затухания $\tau_T = 9.2$ с. Эти результаты подтверждают то, что наблюдаемая неэкспоненциальность затухания при интенсивной накачке связана с бимолекулярным тушением триплетных возбуждений.

По полученной кривой на рис. 1 был определен введенный нами параметр H

$$H = \lim_{t \rightarrow \infty} \{ \ln [I_{\text{фосф}}(t_0) \exp [-(t - t_0)/\tau_T] / I_{\text{фосф}}(t)] \}, \quad (2)$$

характеризующий интенсивность ТТА в исследуемой системе. Экспериментальное значение параметра H составило $H = 0.7 \pm 0.05$. В дальнейшем анализе параметр H был основным при определении параметров ТТА.

Для анализа результатов кинетических измерений (см. п. 3) полезно знать начальную концентрацию триплетных возбуждений. Ее можно определить по спектрам поглощения. На рис. 2 приведены спектры поглощения образца до и после возбуждения цугом импульсов. По изменению оптической плотности в области $\lambda = 343$ нм была определена абсолютная концентрация триплетно-воз-

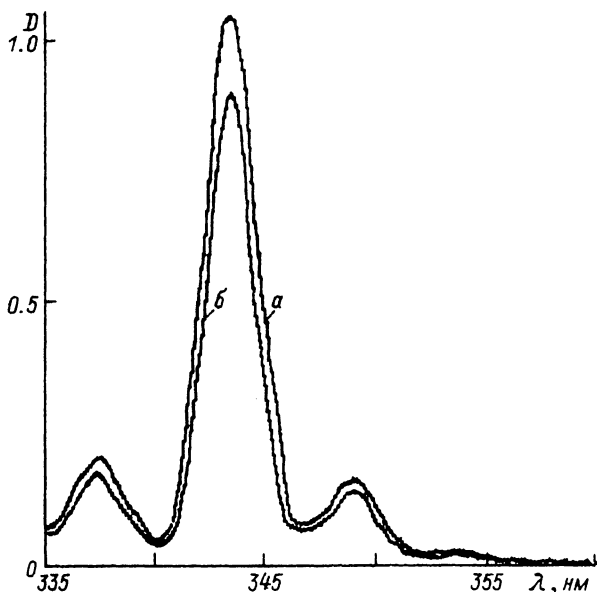


Рис. 2. Спектры поглощения коронена в полистироле ($C = 4.2 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 77$ К) перед импульсом возбуждения (а), через $t_0 = 1$ мс после последнего возбуждающего импульса в цуге ($\lambda = 337.1$ нм, $E = 6$ мДж/см²) (б).

буденных молекул $C_T(t)$ через время $t = t_0 = 1$ мс после последнего импульса. Концентрация триплетных возбуждений в момент t_0 составляла $C_T(t) = 0.15 C = 3.8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ ($\langle r_T \rangle \equiv C_T^{-1/3} = 65$ Å).

2) Кинетика ОФ в условиях ССА и СТА. Наряду с основными кинетическими измерениями фосфоресценции мы дополнительно провели также и измерения кинетики обычной флуоресценции. Целью этих экспериментов было попытаться непосредственным образом измерить эффективность процессов ССА и СТА в системе с высокой концентрацией примеси и при интенсивном возбуждении. Это послужило бы экспериментальным доказательством необходимости учета этих процессов при исследовании ТТА. Полученные результаты в дальнейшем анализе использовались для контроля правильности учета процессов ССА и СТА на стадии формирования пар триплетных возбуждений.

Исследования кинетики ОФ показали, что в случае интенсивного возбуждения основного образца процессы ССА и СТА отчетливо проявляются. На рис. 3 представлены кривые затухания ОФ $I_{\text{OF}}^{(i)}(t)$ (нормированные на максимальное начальное значение) после i -го импульса ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) в цуге возбуждающих импульсов. Для сравнения также приведена кривая затухания для того же образца при ослабленном возбуждении (кривая О). В этом случае затухание флуоресценции экспоненциально и константа затухания составляет $\tau_s = 290$ нс, что совпадает со временем жизни ОФ образца с низкой концентрацией. Из рис. 3 видно, что при интенсивной накачке площадь под кривой затухания (пропорциональная общему числу квантов флуоресценции) уменьшается. Это указывает на наличие процессов бимолекулярного тушения синглетных возбуждений (ССА и СТА). Для дальнейшего анализа мы ввели интегральный параметр.

$$\eta_i = \left[\int_0^{\infty} I_{\text{OF}}^{(0)}(t) dt - \int_0^{\infty} I_{\text{OF}}^{(i)}(t) dt \right] / \int_0^{\infty} I_{\text{OF}}^{(0)}(t) dt. \quad (3)$$

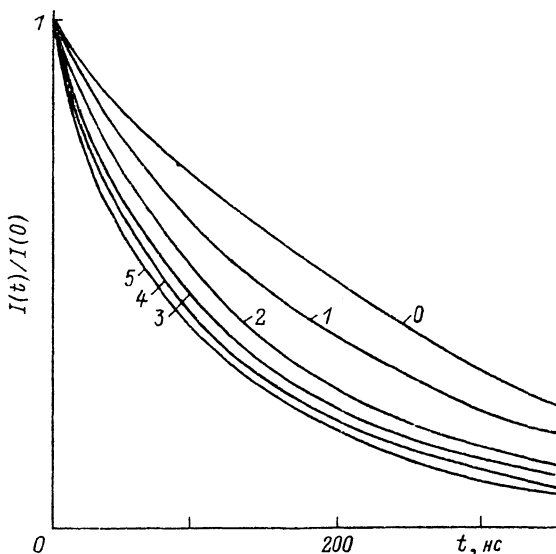


Рис. 3. Кинетика обычной флуоресценции коронена в полистироле ($C = 4.2 \cdot 10^{-2}$ М, $T = 77$ К) при регистрации в области 446 нм.

0 — при возбуждении цугом ослабленных импульсов ($\lambda = 337.1$ нм, $E = 0.3$ мДж/см²); 1–5 — при возбуждении цугом интенсивных лазерных импульсов ($\lambda = 337.1$ нм, $E = 6$ мДж/см²). В этом случае номер кривой соответствует кинетике ОФ после соответствующего импульса в цуге.

Можно убедиться, что параметр η_i характеризует долю синглетных возбуждений, потушенных в результате ССА и СТА, т. е. интенсивность этих процессов. Как показывают наши измерения, параметр η_i после последнего импульса в цуге достигает значения $\eta_5 = 0.4 \pm 0.05$. Это значение свидетельствует о том, что процессы ССА и СТА весьма эффективны и их необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов.

Для анализа экспериментальных данных на основе кинетических уравнений (см. п. 3) нужно было определить вероятность возбуждения A молекулы коронена в синглетное состояние за один лазерный импульс в режиме интенсивного возбуждения. Для этого измерялось уменьшение интенсивности ОФ контрольного (с низкой концентрацией примеси) образца от импульса к импульсу в цуге за счет заселения триплетного состояния. Измеряемая таким образом величина составила $Ak_{CT} \approx 0.2 \pm 0.1$. Отсюда при известном значении $k_{CT} 0.75$ [12] было определено значение $A \approx 0.3 \pm 0.1$.

3. Анализ результатов

Для анализа экспериментальных результатов обратимся к системе динамических уравнений для двухчастичных функций $\rho_{ij}(r, t)$, характеризующих концентрации пар молекул в момент времени t . Точный смысл функций $\rho_{ij}(r, t)$ определяется тем, что величина $4\pi r^2 \rho_{ij}(r, t) dr$ выражает концентрацию пар молекул с размерами от r до $r + dr$, одна из которых находится в состоянии i , другая — в j .

При составлении соответствующих кинетических уравнений нам здесь необходимо учесть, что концентрация примесей в образцах относительно высока. Поэтому при рассмотрении пары возбужденных частиц следует учитывать влияние на эту пару окружающих частиц. Это влияние может приводить к дезактивации возбужденного состояния молекулы в рассматриваемой паре благодаря взаимо-

действию с третьей частицей. Это взаимодействие учитывалось нами в приближении «среднего поля», т. е. когда влияние третьей частицы не зависит от размера пары.

Принимая во внимание, что время жизни $\tau_S \ll \tau_T$, мы провели разделение всех процессов на процессы, происходящие на «синглетных» и «триплетных» временах. В этом случае кинетические уравнения, описывающие поведение системы на «синглетных» временах (т. е. при $t \ll \tau_T$), имеют вид

$$\dot{\rho}_{SS}(r, t) = - [2\tau_S^{-1} + \Lambda_{SS}(r) + X(t) + 2Y(t)] \rho_{SS}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{ST}(r, t) = - \left[\tau_S^{-1} + \Lambda_{ST}(r) + \frac{1}{2} X(t) + Y(t) \right] \rho_{ST}(r, t) + 2k_{ST}\tau_S^{-1}\rho_{SS}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{S0}(r, t) = - \left[\tau_S^{-1} + \frac{1}{2} X(t) + Y(t) \right] \rho_{S0}(r, t) +$$

$$+ [2(1 - k_{ST})\tau_S^{-1} + \Lambda_{SS}(r) + X(t) + 2Y(t)] \rho_{SS}(r, t), \quad (4)$$

$$\dot{\rho}_{TT}(r, t) = k_{ST}\tau_S^{-1}\rho_{ST}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{OT}(r, t) = \left[(1 - k_{ST})\tau_S^{-1} + \Lambda_{ST}(r) \frac{1}{2} X(t) + Y(t) \right] \rho_{ST}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{00}(r, t) + \dot{\rho}_{OT}(r, t) + \dot{\rho}_{S0}(r, t) + \dot{\rho}_{TT}(r, t) + \dot{\rho}_{ST}(r, t) + \dot{\rho}_{SS}(r, t) = 0,$$

$$\dot{C}_S(t) = - \left[\tau_S^{-1} + \frac{1}{2} X(t) + Y(t) \right] C_S(t),$$

$$\dot{C}_T(t) = k_{ST}\tau_S^{-1}C_S(t),$$

где индексы $S, T, 0$ обозначают состояния S_1, T_1, S_0 . В системе (4) величины C_S и C_T представляют собой концентрации синглетных и триплетных возбуждений; $\Lambda_{SS}(r) = 2\tau_S^{-1}(R_{SS}/r)^6$ и $\Lambda_{ST}(r) = \tau_S^{-1}(R_{ST}/r)^6$ — вероятности ССА² и СТА, а функции $X(t)$ и $Y(t)$ (учитывающие влияние «третьих» частиц) имеют вид

$$X(t) = C_S^{-1}(t) \int \Lambda_{SS}(r) \rho_{SS}(r, t) d^3r,$$

$$Y(t) = C_S^{-1}(t) \int \Lambda_{ST}(r) \rho_{ST}(r, t) d^3r.$$

Систему (4) следует дополнить условиями

$$\rho_{S0}(r, 0+0) = 2A(1-A)\rho_{00}(r, 0-0),$$

$$\rho_{ST}(r, 0+0) = A\rho_{OT}(r, 0-0),$$

² В наших экспериментах параметры ССА не определялись. Однако выбор значений R_{SS} несуществен, так как при возбуждении системы цугом импульсов основной вклад в бимолекулярное тушение синглетного состояния вносит СТА. В нашем анализе для простоты мы полагали $R_{SS} = R_{ST}$.

$$\begin{aligned} \rho_{SS}(r, 0+0) &= A^2 \rho_{00}(r, 0-0), \\ \rho_{T0}(r, 0+0) &= (1-A) \rho_{0T}(r, 0-0), \\ \rho_{00}(r, 0+0) &= (1-A)^2 \rho_{00}(r, 0-0), \end{aligned} \quad (5)$$

связывающими функции $\rho_{ij}(r, t)$ до и после воздействия δ -образного возбуждающего (в момент $t=0$) импульса (в наших условиях $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_S$, где A — вероятность возбуждения молекулы в синглетное состояние).

Система уравнений (4) решалась численно в интервале времени $0 \leq t \leq 10\tau_S$ путем нахождения состояния системы (набора функций ρ_{ij} , C_S и C_T) в момент времени $t+\Delta t$ исходя из состояния в момент t . Величина Δt выбиралась из условия малости изменения функций $C_S(t)$, $X(t)$ и $Y(t)$.

Далее аналогичным образом производилось решение уравнений, описывающих динамику системы на «триплетных» временах ($t \gg \tau_S$)

$$\dot{\rho}_{TT}(r, t) = - [2\tau_T^{-1} + \Lambda(r) + Z(t)] \rho_{TT}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{T0}(r, t) = - \left[\tau_T^{-1} + \frac{1}{2} Z(t) \right] \rho_{T0}(r, t) + [2\tau_T^{-1} + \Lambda(r) + Z(t)] \rho_{TT}(r, t),$$

$$\dot{\rho}_{00}(r, t) + \dot{\rho}_{T0}(r, t) + \dot{\rho}_{TT}(r, t) = 0,$$

$$\dot{C}_T(t) = -\tau_T^{-1} C_T(t) - \frac{1}{2} Z(t), \quad (6)$$

где

$$\Lambda(r) = 2\tau_T^{-1} \exp[(R_0 - r)/\Delta],$$

$$Z(t) = C_T^{-1}(t) \int \Lambda(r) \rho_{TT}(r, t) d^3r$$

аналогично функциям $X(t)$ и $Y(t)$ описывают тушение триплетных возбуждений в приближении «среднего поля». Начальными условиями для уравнений (6) были решения системы (4).

На основе решения уравнений (4), (6) при различных параметрах R_0 , Δ и экспериментальных значениях $C = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $R_{ST} = 30 \text{ \AA}$ и $A = 0.3$ вычислялись интегральные величины H , η , C_T . Варьированием величин R_0 и Δ был определен диапазон их значений, в котором вычисляемые параметры C_T , H и η согласуются с их экспериментальными значениями $C_T = 3.8 \pm 0.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $H = 0.7 \pm 0.05$, $\eta_S = 0.4 \pm 0.1$. Этот диапазон для искомым основным параметров ТТА оказался таковым: $R_0 = 55 \pm 5 \text{ \AA}$, $\Delta = 2.7 \pm 0.5 \text{ \AA}$.

В описанном выше подходе при рассмотрении поведения системы возбужденных молекул мы ограничились только функциями парной корреляции (функции ρ_{ij}). Влияние «третьих» частиц на динамику пары было учтено в виде «фоновое» тушения (функции X , Y , Z). Для проверки правильности этого приближения мы провели расчет величин H , C_T , η методом Монте-Карло при $R_0 = 55 \text{ \AA}$ и $\Delta = 2.7 \text{ \AA}$. При этом получились величины $H = 0.68$, $C_T = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\eta_S = 0.37$, которые близки к полученным ранее на основе нашей модели. Это указывает на правомочность использованного нами подхода.

Настоящая работа завершает определенный этап исследований триплет-триплетной аннигиляции и замедленной флуоресценции [$^2-5$] органических молекул в твердых растворах при низких температурах. На основе анализа экспериментальных данных и модельных расчетов в этой и предыдущих работах можно сформулировать ряд общих заключительных выводов.

1. Несмотря на относительно большую вероятность $T-T$ аннигиляции при индуктивно-резонансном взаимодействии (в отличие от $T-T$ переноса энергии, где актуально лишь обменное взаимодействие), ТТА в исследованных системах обусловлены обменным типом взаимодействия с вероятностью $\Lambda(r) = 2\tau_T^{-1} \exp[(R_0 - r)/\Delta]$.

2. Основные параметры ТТА в исследуемых системах оказываются равными $R_0 \approx 55 \text{ \AA}$, $\Delta \approx 2.7 \text{ \AA}$. Таким образом, ТТА является существенно более дальнотействующим процессом, чем $T-T$ перенос энергии.

3. Сопоставление экспериментальных данных и результатов теоретического анализа показывает, что ТТА является селективным пространственно-временным процессом. В каждый момент времени аннигилируют и, следовательно, определяют ЗФ, триплетные пары, размеры которых распределены в узком интервале. Как показывает анализ, размеры пар, дающих ЗФ в исследованных системах, лежат в диапазоне 30—55 \AA .

4. Тонкоструктурные спектры ЗФ таких пар идентичны спектрам ОФ. Это, с одной стороны, указывает на отсутствие (при невысоких концентрациях!) заметных процессов переноса энергии, с другой — на то, что возможные сдвиги линий (и их уширение) вследствие бимолекулярных взаимодействий в этих парах не превышают 1 см^{-1} . Можно надеяться, что дальнейшие исследования ЗФ с высоким разрешением позволят выявить прямые спектральные признаки указанных взаимодействий.

Список литературы

- [1] Efremov N. A., Kulikov S. G., Personov R. I., Romanovskii Yu. V. // Chem. Phys. 1988. V. 128. № 1. P. 9—21.
- [2] Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Ефремов Н. А., Персонов Р. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 95—102.
- [3] Ефремов Н. А., Куликов С. Г., Персонов Р. И., Романовский Ю. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 103—111.
- [4] Ефремов Н. А., Куликов С. Г., Персонов Р. И., Романовский Ю. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 445—461.
- [5] Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Персонов Р. И. // ФТТ. 1992. Т. 34 № 4 С. 1181—1187.
- [6] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 312 с.
- [7] Förster N. // Ann. Phys. (Leipzig). 1948. V. 2. P. 55—75; Z. Naturforsch. 1948. V. 4a. P. 321.
- [8] Nakashima N., Kume Yu., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 17. P. 1788—1793.
- [9] Taen S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 1. P. 107—110.
- [10] Inokuti M., Hirayama F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1978.
- [11] Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 2 М.: Химия, 1971. 456 с.
- [12] Birks J. B. Organic Molecular Photophysics. London, New York, Sydney, Toronto: John Wiley Sons, 1973. V. 1. 600 p.

Институт спектроскопии РАН
Троицк
Московская обл.

Поступило в Редакцию
24 февраля 1992 г.