

## КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ. МЕХАНИЗМ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ

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

Исследована кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции (ЗФ) коронена, фенантрена, трифенилена и карбазола в органических стеклообразных матрицах при импульсном лазерном возбуждении. На ранних стадиях затухания ЗФ ( $10^{-4} \tau_T < t < \tau_T$ ,  $\tau_T$  — время жизни триплетного состояния молекулы) для всех объектов обнаружен степенной закон затухания  $I_{3\Phi}(t) \sim t^{-\alpha}$ , где  $\alpha = 0.8 \div 0.9$ , в широком диапазоне концентраций ( $C = (10^{-2} \div 1) C_{\text{насыщ}}$ ) и температур ( $T = 4.2 \div 90$  К). Проведен теоретический анализ кинетики затухания ЗФ на основе зависящей от времени функции распределения по размерам триплетно возбужденных пар молекул с учетом явной зависимости скорости  $T-T$  аннигиляции от размеров таких пар. Установлена возможность селективирования по кинетике ЗФ пар определенного размера. Показано, что, несмотря на большую величину диполь-дипольного взаимодействия, наблюдаемый закон затухания ЗФ обусловлен взаимодействием обменного типа двух триплетно возбужденных молекул. Результаты анализа показывают, что в наших условиях ЗФ обусловлена парами с размерами  $r > 20$  Å.

В первой статье [1] настоящего цикла были сформулированы основные задачи исследования и рассмотрен вопрос о характере спектров ЗФ твердых стеклообразных растворов органических соединений при селективном лазерном возбуждении. Были изучены спектры ЗФ твердых растворов коронена, фенантрена, трифенилена и карбазола в этаноле и смеси бензол—толуол (1 : 1) при 4,2 К. Эта слабая ЗФ возникает при триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) в парах близкорасположенных молекул. В работе [1] показано, в частности, что при селективном лазерном возбуждении в спектрах ЗФ может быть выявлена линейчатая структура, а также обсужден вопрос о возможных тонких различиях в линейчатых спектрах обычной флуоресценции (ОФ) и ЗФ.

Настоящая работа посвящена результатам исследования кинетики ЗФ. Основная цель этих исследований — установление характера и свойств бимолекулярных взаимодействий, обуславливающих ТТА в исследуемых системах.

Обычно при исследованиях кинетики аннигиляционной ЗФ [2] исходят из соотношений

$$I_{3\Phi}(t) = K_1 n_T^2(t), \quad dn_T/dt = -n_T/\tau_T - K_2 n_T^2, \quad (1)$$

где  $n_T(t)$  — концентрация триплетно возбужденных молекул;  $K_1$ ,  $K_2$  — постоянные. Член  $-K_2 n_T^2(t)$  описывает убыль триплетов за счет ТТА. Если он мал, то, как следует из (1), ЗФ затухает экспоненциально с  $\tau = \tau_T/2$ . Такое затухание ЗФ наблюдалось во многих работах и хорошо известно. В ряде экспериментальных работ [3-5] наблюдались отступления кривой затухания ЗФ от экспоненты, которые связывались с влиянием члена  $-K_2 n_T^2(t)$  на вид функции  $n_T(t)$ . Здесь же мы обращаем внимание

на то, что даже в тех случаях, когда указанный нелинейный член мал и  $n_T \sim \exp(-t/\tau_T)$ , кинетика ЗФ должна быть неэкспоненциальной. Действительно, интенсивность ЗФ должна определяться не средней концентрацией  $n_T(t)$ , а относительно небольшим числом близких аннигилирующих пар. Скорость аннигиляции  $\Lambda(r)$  в паре близких молекул зависит от ее размера  $r$ . Поэтому при достаточно резкой зависимости  $\Lambda(r)$  от  $r$  пары разного размера должны давать разный вклад в ЗФ на разных временных интервалах. Чем больше  $r$ , тем позднее соответствующие пары испускают ЗФ. Все это означает, что величина  $K_1$  в соотношении (1) меняется со временем, а кинетика ЗФ (особенно на ранних стадиях затухания) должна быть неэкспоненциальной и содержать информацию о виде функции  $\Lambda(r)$ . Это в принципе дает возможность на основе экспериментальных данных

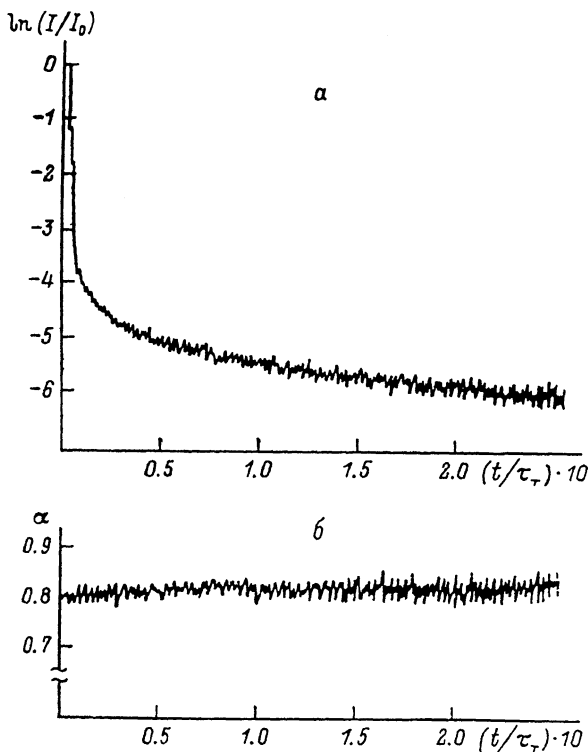


Рис. 1. Кинетика затухания ЗФ коронена ( $\tau_T=9$  с) в смеси бензол+толуол.  $C=10^{-3}$  М,  $T=4.2$  К.

по кинетике ЗФ определить характер зависимости  $\Lambda$  от  $r$ , а следовательно, и установить физическую природу взаимодействий, приводящих к ТТА.

Для выявления такой зависимости мы провели детальные изменения кинетики ЗФ на ранних стадиях ее затухания ( $10^{-4}\tau_T < t < \tau_T$ ). При этом кинетические измерения проводились как по широкополосным ( $\Delta\nu \approx \approx 100\div 200$  см $^{-1}$ ) спектрам ЗФ при возбуждении на высокие вибронные уровни, так и по тонкоструктурным спектрам при селективном возбуждении вблизи 0—0 перехода. Результаты измерений не зависели от характера возбуждения.

## 1. Экспериментальные результаты

Экспериментальная установка и методика кинетических измерений подробно описаны в работе [1]. Объектами исследования служили те же твердые растворы, на которых проводились исследования в [1].

Во всех исследованных случаях был обнаружен резко неэкспоненциальный закон затухания ЗФ на начальных стадиях. В качестве примера на

рис. 1, а приведена соответствующая кривая для коронена. Аналогичные кривые получены и для других соединений. Анализ показывает, что на ранних стадиях затухания  $I_{3\Phi}(t)$  во всех случаях хорошо описывается степенной зависимостью  $I_{3\Phi}(t) \sim t^{-\alpha}$ . Для проверки точности выполнения этого закона и определения  $\alpha$  по экспериментальным данным для  $I_{3\Phi}(t)$  вычислялась величина

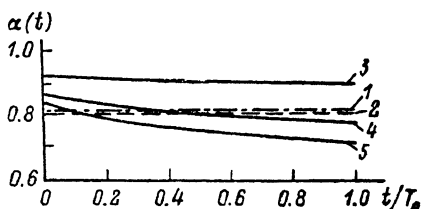
$$\alpha(t) = \ln [I_{3\Phi}(t_0)/I_{3\Phi}(t)] / \ln (t/t_0), \quad (2)$$

где  $t_0$  — начальный момент времени при измерениях ЗФ. Результаты такой обработки в случае коронена показаны на рис. 1, б. Видно, что величина  $\alpha(t)$  с высокой точностью сохраняет постоянное значение  $\alpha=0.8$ . Показатель степени  $\alpha$  для разных соединений в существенно различных по своим свойствам растворителях (включая существенно разную энергию собственных электронных возбуждений) имеет близкие значения, лежащие

Рис. 2. Параметр  $\alpha$ , вычисленный по (2) на основе экспериментальных данных для ЗФ на начальных участках затухания.

$T=4.2$  К.

1 — коронен в смеси бензол+толуол, 2 — коронен в н-декане, 3 — карбазол в смеси бензол+толуол, 4 — фенантрен в смеси толуол+этанол (2:1), 5 — трифенилен в толуоле. Кривая 2 для коронена в кристаллической матрице приведена для сравнения. Выбор  $T_0$  не является принципиальным и в разных случаях был обусловлен необходимостью длительного накопления сигнала.  $C$  (М),  $\tau_T$  (с),  $T_0$  (с): 1 —  $10^{-3}$ , 9, 2.5; 2 —  $10^{-4}$ , 8, 0.2; 3 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 6, 0.3; 4 — 0.2, 3.5, 0.08; 5 —  $2 \cdot 10^{-3}$ , 16, 0.08.



в области  $\alpha=0.8 \div 0.9$ . Это иллюстрируют данные рис. 2. Отметим, что характер кинетики ЗФ не зависит от концентрации растворов (вплоть до  $C_{\max}=C_{\text{насыщ}}$ ) и температуры (от 4.2 до 90 К).

В тех же самых условиях были проведены также измерения кинетики фосфоресценции. Во всех случаях она оказалась экспоненциальной. Это свидетельствует о том, что в наших условиях нелинейный член —  $K_2 n_T^2(t)$  в уравнении (1) несуществен. Таким образом, можно заключить, что неэкспоненциальность кинетики ЗФ обусловлена специфической аннигиляцией в близких парах и не связана с временным поведением функции  $n_T(t)$ .

Для детального анализа кинетики ЗФ существенно знать, определяется ли временная эволюция ЗФ лишь скоростью бимолекулярной аннигиляции или в нее также вносят заметный вклад какие-либо другие процессы, вызывающие дополнительную задержку в высвечивании ЗФ. К числу таких процессов можно отнести ионизацию одной из молекул пары после ТТА с последующей рекомбинацией и возбуждением состояния  $S_1$  [6] или передачу возбуждения на «ловушки» в матрице с последующим возвратом на одну из примесных молекул. Независимость кинетики ЗФ от свойств матрицы и температуры указывает на то, что такого рода процессы не играют существенной роли. Это подтверждается также отсутствием изменений в ЗФ при дополнительной подсветке образцов мощным излучением аргонового лазера (что должно было бы стимулировать заселение «ловушки» при возбуждении высоких триплетных состояний). Поэтому в дальнейшем при анализе экспериментальных результатов мы будем исходить из модели ТТА в системе случайно распределенных молекул.

## 2. Теоретический анализ результатов

1) Описание модели. Для системы хаотически распределенных молекул интенсивность ЗФ выражается

$$I_{3\Phi}(t) \sim n_T^2(t) \int \Lambda^S(r) g(r, t) r^2 dr, \quad (3)$$

где  $\Lambda^S(r)$  — скорость ТТА, приводящей к переходу пары во флуоресцентное состояние  $S_0+S_1$ ;  $g(r, t) r^2$  — функция распределения триплетно

возбужденных пар по их размерам  $r$  независимо от спинового состояния пары в целом. (Мы предполагаем, что скорости спин-решеточных релаксаций достаточно велики и в любой момент времени спиновые подуровни заселены одинаково). Строго говоря, соотношение (3) требует усреднения по взаимным ориентациям молекул в парах. Однако здесь мы пока ограничиваемся фиксированными значениями угловых факторов.

Можно показать [7], что в произвольный момент времени после заселения триплетов  $g(r, t)$  имеет вид

$$g(r, t) = g(r, 0) \exp[-t\Lambda(r)], \quad (4)$$

где  $\Lambda(r)$  — полная вероятность ТТА. Момент  $t=0$  в соотношении (4) соответствует окончанию всех процессов с участием синглетных возбуждений после возбуждающего импульса. Поскольку ТТА не дает заметного вклада во временное поведение  $n_T(t)$ , то в области  $t \ll \tau_T$  затухание  $I_{3\Phi}(t)$  полностью определяется зависимостью от времени интеграла в (3).<sup>1</sup>

Задача дальнейшего анализа состоит в определении вида функций  $\Lambda(r)$  и  $\Lambda^S(r)$  по экспериментальным данным. При этом в первую очередь мы рассмотрим два типа зависимостей:  $\sim \exp(-r/\Delta)$  и  $\sim (R_N/r)^N$ , которые соответствуют хорошо известным механизмам обменного (ОБ) и индуктивно-резонансного (ИР) переноса энергии [10, 11].

В случае ОБ ТТА достаточно ограничиться рассмотрением чистых спиновых триплетных и синглетных состояний молекул. В этом приближении полный спин пары триплетно возбужденных молекул при ТТА сохраняется. До аннигиляции в суммарную зависимость триплетных пар синглетные, триплетные и квинтетные состояния входят с весами 1/9; 3/9 и 5/9 соответственно. Полагая, что в молекуле квинтетные состояния не возбуждаются, мы ограничимся рассмотрением только синглетных и триплетных состояний пар. В синглетном канале ОБ ТТА происходит переход (с вероятностью  $\Lambda_{\text{ОБ}}^S(r)$ ) в состояние  $S_0 + S_1$ , которое ответственно за ЗФ ( $S_1 \rightsquigarrow S_0 \rightarrow S_0 + h\nu_{3\Phi}$ ). В триплетном же канале происходит переход из каждого состояния пары (с вероятностью  $\Lambda_{\text{ОБ}}^T(r)$ ) в конечное состояние  $S_0 + T_n$ , не приводящее к ЗФ.

В случае ИР ТТА ситуация существенно иная, поскольку здесь необходима разрешенность мультипольных переходов в молекуле. Поэтому учет спин-орбитального взаимодействия в молекулах становится принципиальным. Как показывает анализ соответствующих матричных элементов с учетом малости подмешивания синглетных компонентов к триплетным состояниям  $T_1$ , в первом порядке по этой малости ИР аннигиляция приводит к переходу из всех девяти спиновых состояний пары только в триплетное состояние  $S_0 + T_n$ , не приводящее к ЗФ. По поводу роли ИР ТТА в полной аннигиляции необходимо отметить следующее. В отличие от  $T-T$  переноса, где при ИР взаимодействии мультиплетные переходы запрещены по спину как в доноре ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), так и в акцепторе ( $T_1 \leftarrow S_0$ ) и в силу этого доминирует обменное взаимодействие [10], в случае ТТА в «акцепторе» реализуется разрешенный по спину переход  $T_n \leftarrow T_1$ . Поэтому спиновые ограничения в случае ИР ТТА более слабые, чем для  $T-T$  переноса. Для раствора коронена в этаноле на основе измеренных спектров  $T-T$  поглощения и фосфоресценции мы оценили ферстеровский радиус для диполь-дипольной ТТА:  $R_6 = 30 \text{ \AA}$ . Это значение показывает, что нет оснований заранее пренебрегать ИР взаимодействием. При этом ИР ТТА, хотя и не приводит к ЗФ ( $\Lambda^S(r) = \Lambda_{\text{ОБ}}^S(r)$ ), может существенно влиять на кинетику тушения триплетных пар.<sup>2</sup> (Заметим, что в работе [12] тушение

<sup>1</sup> Отметим, что в случаях, когда аннигиляция вносит вклад в кинетику  $n_T(t)$ , величина  $K_2$  в (1), определяемая подобным интегралом, зависит от времени. Эта зависимость обычно не учитывается [8]. Между тем на начальных этапах кинетики она является определяющей [9].

<sup>2</sup> Следует отметить, что при учете спин-орбитального взаимодействия в «акцепторе» ИР аннигиляция может вносить вклад и в выход ЗФ (при переходах пары в со-

триплетных возбуждений связывалось с ИР ТТА. При этом для раствора фенантрена был получен параметр  $R_0 = 40 \text{ \AA}$ . С учетом сказанного полную скорость ТТА, принимая во внимание веса спиновых состояний, можно записать в виде

$$\Delta(r) = \Delta_{\text{ИР}}(r) + 1/3 \Delta_{\text{ОБ}}^T(r) + 1/9 \Delta_{\text{ОБ}}^S(r), \quad (5)$$

где

$$\Delta_{\text{ИР}}(r) = \frac{2}{\tau_T} \left( \frac{R_N}{r} \right)^N, \quad \Delta_{\text{ОБ}}^T(r) = \frac{2}{\tau_T} \exp \frac{R_0^T - r}{\Delta_T}, \quad \Delta_{\text{ОБ}}^S(r) = \frac{2}{\tau_T} \exp \frac{R_0^S - r}{\Delta_S}, \quad (6)$$

$R_N$  — радиус Ферстера для ИР ТТА;  $R_0^S, R_0^T$  — его аналоги для ОБ ТТА. Множители «2» в (6) учитывают, что каждая молекула в паре может играть роль и «донора», и «акцептора».

Ниже мы проанализируем предельные случаи, когда один из механизмов ТТА преобладает. При этом мы полагаем  $\Delta_S = \Delta_T = \Delta$ . Тогда, вводя величину

$$R_0 = \Delta \ln \left[ \frac{1}{9} \exp \left( \frac{R_0^S}{\Delta} \right) + \frac{1}{3} \exp \left( \frac{R_0^T}{\Delta} \right) \right], \quad (7)$$

соотношение (5) можно переписать в более удобном виде

$$\Delta(r) = \frac{2}{\tau_T} \left[ \left( \frac{R_N}{r} \right)^N + \exp \left( \frac{R_0 - r}{\Delta} \right) \right]. \quad (8)$$

Соотношение (3) с учетом (4) и (8) определяет кинетику ЗФ в нашей модели.

2) **Пространственно-временная селективная аннигиляция.** Рассмотрим подробнее вопрос о том, какие пары вносят вклад в ЗФ на разных этапах ее затухания. Для этого введем функцию  $P(r, t)$

$$P(r, t) = \Delta_{\text{ОБ}}^S \exp[-t\Lambda(r)] \quad (9)$$

и запишем (3) в виде

$$I_{\text{ЗФ}}(t) \sim n_T^2(t) \int P(r, t) g(r, 0) r^2 dr. \quad (10)$$

Из (9), (10) видно, что функция (9) в каждый момент времени определяет распределение вероятности аннигиляции пар (дающих ЗФ) по  $r$ . С учетом (6) и (8) выражение (9) можно переписать в виде

$$P(r, t) = \frac{2}{\tau_T} \exp \left( \frac{R_0^S}{\Delta} \right) \exp[-f(r, t)], \quad (11)$$

где

$$f(r, t) = \frac{r}{\Delta} + \frac{2t}{\tau_T} \left[ \left( \frac{R_N}{r} \right)^N + \exp \frac{R_0 - r}{\Delta} \right]. \quad (12)$$

Из (11) и (12) видно, что в любой фиксированный момент времени  $t$  функция  $P(r, t)$  имеет узкую колоколообразную форму с максимумом при некотором  $r_a(t)$ . Разлагая  $f(r, t)$  в ряд в точке  $r_a(t)$  и ограничиваясь членами второго порядка по  $(r - r_a(t))$ , получим  $P(r, t)$  в гауссовом виде

стояние  $S_0 + S_i$ . При этом вероятность  $\Delta^S(r)$  в (3) можно представить в виде  $\Delta^S(r) = \Delta_{\text{ОБ}}^S(r) + \beta \Delta_{\text{ИР}}(r)$ , где  $\beta$  — фактор, учитывающий нарушение спинового запрета в «акцепторе». Однако специальные эксперименты с дополнительной лазерной подсветкой в области  $T-T$  поглощения указывают, что в нашем случае можно считать  $\beta = 0$ , поскольку не наблюдалось заметного изменения в  $I_{\text{ЗФ}}$ , обусловленного запрещенными переходами  $T_1 \rightarrow T_n \rightsquigarrow S_n \rightsquigarrow S_1$  и  $T_1 \rightarrow S_n \rightsquigarrow S_1$ .

$$P(r, t) = \frac{2}{\tau_T} \exp\left(-\frac{R_0^8}{\Delta}\right) \exp[-f(r_a(t), t)] \times \exp\left[-\frac{(r-r_a(t))^2}{2\sigma^2(t)}\right], \quad (13)$$

где  $r_a(t)$  определяется из уравнения  $df/dr=0$ . Из (13) видно, что аннигиляция является селективным пространственно-временным процессом, при котором в каждый момент времени аннигилируют только пары с  $r \approx r_a(t)$ . С течением времени это расстояние растёт, и динамика его изменения связана с кинетикой ЗФ ( $I_{3\Phi}(t)$ ). Заметим, что этот вывод не связан с представлением  $P(r, t)$  в виде (13), а носит общий характер. Это иллюстрирует рис. 3, на котором приведены расчетные кривые для  $\bar{P}(r, t)$ , полученные на основе общего соотношения (9).

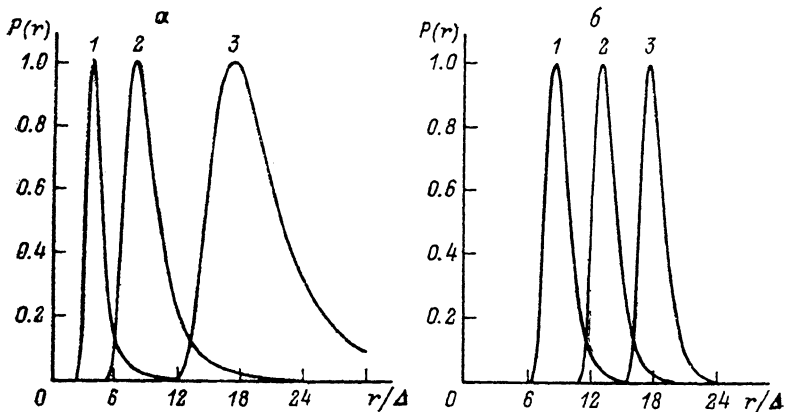


Рис. 3. Функция  $P(r)$  на разных этапах затухания ЗФ  $t_i$  для ИР тушения ( $R_0/\Delta=25$ ) (а) и для ОБ тушения ( $R_0/\Delta=25$ ) (б).

1 —  $t_1=t_0$ , 2 —  $t_2=10^2 t_0$ , 3 —  $t_3=10^4 t_0$ . Поскольку амплитуда  $P(r)$  резко убывает со временем, все кривые нормированы на максимальное значение.

Используя (13), можно вычислить интегралы в (10) и связать  $I_{3\Phi}(t)$  с  $r_a(t)$  и  $\sigma(t)$ . Особенно простой результат получается при условиях (которые актуальны для дальнейшего)

$$\frac{r_a(t)}{\sigma(t)} \gg 1, \quad \sigma(t) \frac{dg(r_a, 0)}{dr_a} \ll 1. \quad (14)$$

В этом случае (10) можно записать в виде

$$I_{3\Phi}(t) \sim n^2(t) r_a^2(t) \sigma(t) \exp[-f(r_a(t), t) g(r_a(t), 0)]. \quad (15)$$

Таким образом,  $I_{3\Phi}(t)$  зависит от вида  $r_a(t)$  и  $\sigma(t)$ , которые определяются конкретными механизмами аннигиляции, а также от вида функции  $g(r, 0)$ , которая в свою очередь зависит от условий возбуждения.

3) Роль ИР и ОБ аннигиляции в кинетике ЗФ. Рассмотрим случай возбуждения ЗФ одиночным  $\delta$ -импульсом. При этом допустим, что вероятность перевода в триплетное состояние для всех молекул в растворе одинакова, т. е.  $g(r, 0)=1$ .

Рассмотрим два предельных случая  $T-T$  тушения. Если преобладает ИР тушение, то из (12) и (13) получаем

$$r_a(t) = \Delta \left(\frac{R_N}{\Delta}\right)^{\frac{N}{N+1}} \left(\frac{2Nt}{\tau_T}\right)^{\frac{1}{N+1}}, \quad \sigma(t) = \Delta \sqrt{\frac{r_a(t)}{\Delta(N+1)}}, \quad f(r_a, t) = \frac{(N+1)r_a(t)}{N\Delta}. \quad (16)$$

В этом случае из (3), (15) и (16) можно получить выражение для  $\alpha$

$$\alpha(t) = (N+1) N^{-\frac{N}{N+1}} \left(\frac{R_N}{\Delta}\right)^{\frac{N}{N+1}} \left(\frac{2t_0}{\tau_T}\right)^{\frac{1}{N+1}} \frac{1}{\ln(t/t_0)^{\frac{N+1}{N+1}} - 1} - \frac{5}{2(N+1)}. \quad (17)$$

Если преобладает ОБ тушение, то

$$r_a(t) = R_0 - \Delta \ln \frac{\tau_T}{2t}, \quad \sigma(t) = \Delta, \quad f(r_a, t) = \frac{r_a(t)}{\Delta} + 1 \quad (18)$$

и из (3), (15) и (18) для  $\alpha$  в этом случае получается

$$\alpha(t) = 1 - 2 \ln \left[ 1 + \frac{\ln(t/t_0)}{R_0/\Delta - \ln(\tau_T/(2t_0))} \right] / \ln\left(\frac{t}{t_0}\right). \quad (19)$$

Сопоставим наши экспериментальные результаты по кинетике ЗФ с зависимостями (17) и (19) для  $\alpha(t)$ . С помощью (17) и (19) можно убе-

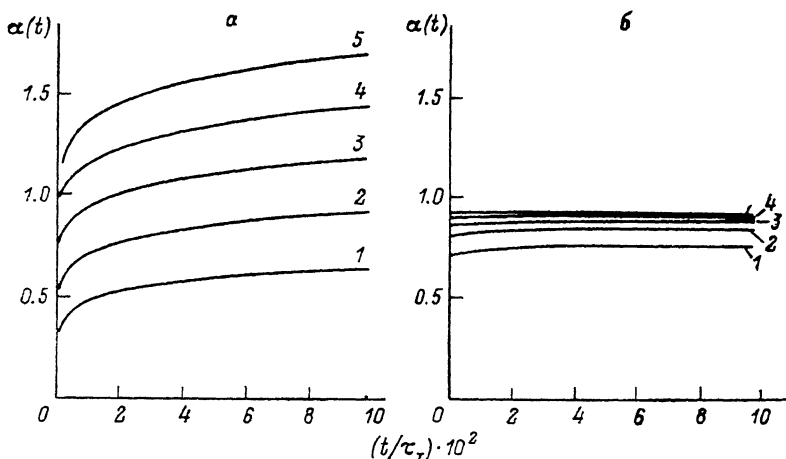


Рис. 4. Расчет  $\alpha(t)$  по формулам (17) и (20) для случаев ИР тушения (а) и ОБ тушения (б) при различных значениях параметров  $R_0/\Delta$  и  $R_N/\Delta$ .

1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 35.

даться, что при соответствующем выборе параметров в обоих случаях можно получить величину  $\alpha$  в области экспериментальных значений 0.8—0.9. Однако между ними имеется важное различие. В случае ИР аннигиляции в диапазоне времен от  $t_0$  до  $10^4 t_0$  (что соответствует области наших измерений)  $\alpha$  заметно изменяется со временем. Кроме того, величина  $\alpha$  существенно меняется в зависимости от значений  $N$  и  $R_N/\Delta$ . На рис. 4, а в качестве примера приведено несколько кривых для  $N=6$  (диполь-дипольное взаимодействие) и разных значений  $R_0/\Delta$ . Видно, что (наряду с изменениями  $\alpha$  при изменении  $t$ )  $\alpha$  существенно зависит от значений параметра  $R_0/\Delta$ , который у разных систем должен заметно различаться. Поэтому мы заключаем, что ИР тушение не может обеспечить наблюдаемое на опыте для разнообразных систем стабильное значение  $\alpha=0.8\div 0.9$ .

В случае ОБ аннигиляции величина  $\alpha$ , определяемая (19), чрезвычайно слабо зависит от  $t$ . При условии выполнения неравенства  $R_0/\Delta - \ln(\tau_T/(2t_0)) = r_a(t_0)/\Delta \gg 1$  из (19) следует

$$\alpha(t) \approx \alpha(t_0) = 1 - 2/[R_0/\Delta - \ln(\tau_T/(2t_0))] \quad (20)$$

и  $\alpha$  вообще не зависит от  $t$ . На рис. 4, б в качестве примера приведены кривые  $\alpha(t)$ , рассчитанные по (19) при разных значениях параметра  $R_0/\Delta$ . Видно, что чем больше величина  $R_0/\Delta$ , тем слабее изменения этого параметра влияют на значение  $\alpha$ . Кроме того, в этом случае  $\alpha$  практически не

изменяется с изменением  $t$ . Область «сгущения» кривых на рис. 4, б как раз и соответствует экспериментальным значениям  $\alpha$ .

Таким образом, проведенный анализ указывает на то, что как выход, так и кинетика ЗФ в нашем случае определяются в основном ОБ аннигиляцией. Следует, однако, подчеркнуть, что этот результат не является заранее очевидным и связан с определенным диапазоном изменения  $r_a(t)$  в исследуемом временном интервале измерений ЗФ. Действительно, для преобладания ОБ аннигиляции в тушении триплетных пар условие  $\Lambda_{\text{ОБ}}(r) \gg \Lambda_{\text{ИР}}(r)$  должно выполняться лишь для  $r \approx r_a(t)$ , где  $r_a(t)$  определяется (19). Отсюда следует, что ОБ тушение доминирует при условии

$$\left(\frac{R_N}{R_0}\right)^N \ll \left[1 - \frac{\Delta}{R_0} \ln\left(\frac{\tau_T}{2t}\right)\right]^N \frac{\tau_T}{2t}. \quad (21)$$

Видно, что при очень малых и очень больших  $t$  оно нарушается.

### 3. Обсуждение результатов и выводы

В проведенном выше анализе мы использовали весьма простую модель. Эта модель не учитывает процессы  $S-S$  и  $S-T$  тушения при приготовлении триплетных возбуждений, специфических особенностей влияния на кинетику ЗФ периодического импульсного возбуждения (по сравнению с возбуждением одиночными импульсами). Эти неучтенные факторы должны приводить к отклонению функции  $g(r, 0)$  от постоянного значения из-за уменьшения числа триплетно возбужденных пар малого размера (с уменьшением  $r$  функция  $g(r, 0)$  уменьшается). Детальный анализ упомянутых факторов будет приведен нами в следующей статье. Здесь же мы лишь отметим, что непостоянство функции  $g(r, 0)$  приводит как к изменению самой величины  $\alpha$ , так и к небольшим ее изменениям во времени. В условиях наших экспериментов эти эффекты слабы и в первом приближении использованная выше упрощенная модель вполне применима.

В соответствии с проведенным выше анализом, полагая, что основной вклад в  $\Lambda(r)$  вносит взаимодействие обменного типа, оценим параметр  $R_0/\Delta$ . Области экспериментальных значений  $\alpha = 0.8 \div 0.9$  соответствуют величине  $R_0/\Delta = 20 \div 40$  (см. рис. 4, б и формулу (20)). Отсюда для минимального расстояния в парах, дающих вклад в ЗФ на начальных этапах кинетики ( $t \approx t_0$ ,  $\tau_T/(2t_0) \approx 10^4$ ), по формуле (18) получаем  $r_a(t_0)/\Delta \approx 10 \div 30$ . Благодаря таким большим значениям величин  $R_0/\Delta$  и  $r_a/\Delta$  обеспечивается относительная универсальность кинетики ЗФ, так как при этом  $\alpha(t)$  слабо зависит от величины  $R_0/\Delta$  (см. рис. 4, б и соотношение (20)).

С точки зрения микроскопической картины ТТА наиболее интересными являются абсолютные значения  $R_0$ ,  $\Delta$  и  $r_a(t_0)$ . В наших экспериментах независимое определение  $\Delta$  затруднено, так как (в отличие от экспериментов по  $T-T$  переносу [10]) простого измерения квантового выхода ЗФ недостаточно. Для этого требуются совместные исследования кинетик ЗФ и фосфоресценции и их относительного квантового выхода в другом режиме — в условиях заметного бимолекулярного тушения фосфоресценции. (Такие опыты нами проводятся). Однако мы попытаемся оценить величины  $R_0$ ,  $\Delta$  и  $r_a(t_0)$ , привлекая некоторые дополнительные соображения. Как было показано, в наших условиях вклад ИР тушения в  $\Lambda(r)$  мал. Из критерия (21) при  $N=6$  в этом случае следует  $R_0 \geq R_6$ . Так, для коронена  $R_6 = 30 \text{ \AA}$ . Полагая  $R_0/\Delta \approx 20 \div 40$ , получим оценки  $R_0 \geq 30 \text{ \AA}$ ,  $\Delta \approx 1 \div 2 \text{ \AA}$ ,  $r_a(t_0) \geq 20 \text{ \AA}$ . Такие большие величины характерных размеров аннигилирующих пар согласуются с выводами работы [1] и могут являться причиной отсутствия заметных спектральных сдвигов в тонкоструктурных спектрах ЗФ, полученных в [1].

Подводя итог всему сказанному выше, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что на ранних стадиях ( $t \ll \tau_T$ ) затухание ЗФ подчиняется степенному закону (с показателем  $\alpha = 0.8 \div 0.9$ ), имеющему достаточно



общий характер. Показано, что, несмотря на большую вероятность  $T-T$  аннигиляции при индуктивно-резонансном взаимодействии (в отличие от  $T-T$  переноса, где соответствующие переходы запрещены по спину), наблюдаемая ЗФ обусловлена взаимодействием обменного типа.

2. Анализ кинетики ЗФ показывает, что в каждый момент времени на ранних этапах затухания в ЗФ проявляются пары определенного размера. Такая пространственно-временная селективность позволяет в принципе проследить по спектрам ЗФ переход от далеких пар молекул к близким парам, для которых спектры ЗФ должны заметно отличаться от спектров ОФ [1].

3. Для более точного и надежного определения основных микроскопических параметров, связанных с ТТА, необходимы дальнейшие исследования ЗФ с более высоким спектральным разрешением и на более ранних этапах затухания ЗФ. Необходимо также детальное изучение процессов  $S-S$  и  $S-T$  тушения, влияния на аннигиляционные процессы взаимной ориентации молекул и возможных проявлений ближнего порядка в стеклах. Можно надеяться, что широкие исследования такого рода дадут новую важную информацию как о специфике взаимодействий примесных центров, так и об общих свойствах и структуре неупорядоченных систем.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Ефремов Н. А., Персонов Р. И. // ФТТ, наст. вып. С. 95—102.
- [2] Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М., 1972. 510 с.
- [3] Azumi T., McGlynn S. P. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 5. P. 1186—1194.
- [4] Burkhardt R. D. // Chem. Phys. 1980. V. 46. N 1—2. P. 11—21.
- [5] Солодунов В. В. // Автореф. канд. дис. М., 1983.
- [6] Lim E. C., Svenson G. W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 1. P. 118—123.
- [7] Агранович В. М., Ефремов Н. А., Захидов А. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1980. Т. 44. № 4. С. 759—764.
- [8] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М., 1985. Т. 1. Гл. 1.7. 543 с.
- [9] Rubin L. B., Braginskaya O. V., Isakova M. L. et al. // J. Luminescence. 1984. V. 29. N 4. P. 399—411.
- [10] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 312 с.
- [11] Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978. 384 с.
- [12] Kellogg R. E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. N 10. P. 3046—3047.

Институт спектроскопии АН СССР  
Троицк  
Московская область

Поступило в Редакцию  
8 августа 1988 г.