

УДК 538.9

КИНЕТИКА КООПЕРАТИВНОГО ТУШЕНИЯ ДОНОРОВ ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ АКЦЕПТОРОВ

Овчаренко Н. Н.¹, Тумаев Е. Н.²

COOPERATIVE QUENCHING KINETICS OF DONOR EXCITATIONS BY ARBITRARY NUMBER OF ACCEPTORS

Ovcharenko N. N., Tumayev E. N.

The theoretical investigation of the cooperative quenching of donor excitations by the arbitrary number of acceptors is carried. The time-dependent damping of the donor excitations and the dependence of the macro-parameter donor-acceptor interaction from the acceptor concentration is established.

Keywords: cooperative quenching, macro-parameter, loss function.

В настоящее время в развитии квантовой электроники существует устойчивая тенденция использования высококонцентрированных активных сред. Процессы переноса энергии электронного возбуждения в таких средах протекают весьма разнообразно. Одним из процессов переноса энергии электронно-возбуждения является кооперативное тушение доноров парами, тройками и т. д. акцепторов [1–5]. В настоящей статье представлены результаты исследования процессов кооперативного тушения возбужденных доноров произвольным числом короткоживущих акцепторов.

Кооперативное тушение люминесценции рассматривалось в работах [2, 3], где был сделан вывод о том, что временная зависимость деградации донорных возбуждений при кооперативном тушении парами акцепторов имеет вид $\exp(-\gamma t^\alpha)$, $\alpha = 0,41$. В [4] величина параметра α определена экспериментально, было также отмечено, что результаты эксперимента хорошо согласуются как со значением $\alpha = 1/2$, так и со значением $\alpha = 0,41$, вследствие чего предпочтение было отдано последнему значению. В настоящей работе, являющейся продолжением [1], рассматривается теоретический аспект проблемы, высказываются аргументы в пользу первого значения параметра α , равного $1/2$.

Рассмотрим кооперативное тушение донора, расположенного в узле \mathbf{r} , парой акцепторов, расположенных в узлах \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Предполагаем, что перенос энергии происходит за счет индуктивно-резонансного механизма, т. е. вследствие взаимодействия мультиполей по следующей схеме: взаимодействие с верхнего донорного уровня релаксирует на промежуточный уровень за счет взаимодействия с первым акцептором, а затем с промежуточного — на основной уровень за счет взаимодействия со вторым акцептором. На рисунке показана схема кооперативного тушения донора парой акцепторов на примере энергетических уровней ионов Er^{3+} и Ce^{3+} и их взаимодействия в кристаллах CGS [1].

Процесс кооперативного тушения описывается вторым порядком теории возмущений, и соответствующая вероятность перехода при одинаковой мультиполярности перехода s на обеих стадиях равна

$$W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^s |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^s},$$

где C_1, C_2 — микропараметры донор-акцепторного взаимодействия, пропорциональные интегралам перекрытия соответствующих спектров излучения донора и поглощения акцепторов, \mathbf{r} — радиус-вектор узла кристаллической решетки, в которой находится донор, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радиус-векторы узлов решетки, в ко-

¹Овчаренко Наталья Николаевна, инженер кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: ONN_80@mail.ru

²Тумаев Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru

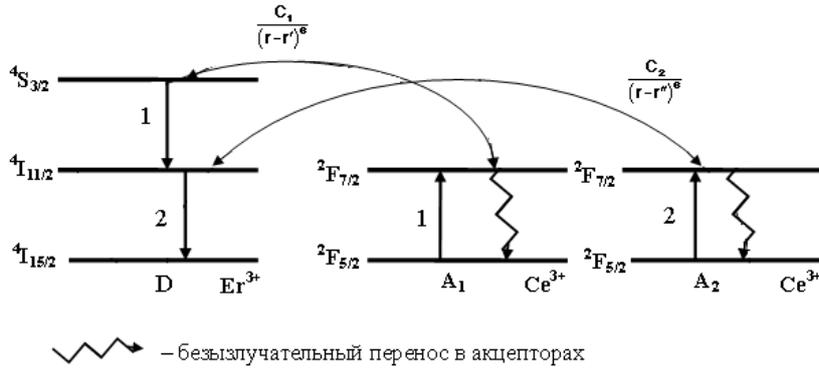


Схема кооперативного тушения донора парой акцепторов

торых находится первый и второй акцепторы, тушащие данный донор, s — мультипольность взаимодействия, которая предполагается одинаковой на обеих стадиях донорной релаксации.

Кооперативное тушение одиночного донора в узле \mathbf{r} парой акцепторов в узлах \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 описывается кинетическим уравнением [1]

$$\frac{dn_D(\mathbf{r}, t)}{dt} = -A_D n_D(\mathbf{r}, t) - n_D(\mathbf{r}, t) \times \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2), \quad (1)$$

где $n_D(\mathbf{r}, t)$ — вероятность обнаружить донор в возбужденном состоянии в момент времени t , $A_D = \tau_D^{-1}$ — скорость внутрицентральной (излучательной и безызлучательной) релаксации донорных возбуждений (τ_D — время жизни возбужденного состояния донора), $p_A(\mathbf{r}_1)$ и $p_A(\mathbf{r}_2)$ — операторы проектирования на узлы, занятые акцепторами, которые обладают свойствами $p_A^2(\mathbf{r}) = p_A(\mathbf{r})$, $p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) = p_A(\mathbf{r}_2) p_A(\mathbf{r}_1)$. Суммирование по векторам \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , отмечающим положение первого и второго акцепторов, производится по всем их возможным значениям, т.е. по всем узлам кристаллической решетки.

Формальное интегрирование уравнения (1) может быть записано в виде

$$n_D(\mathbf{r}, t) = n_D(\mathbf{r}, 0) \exp(-A_D t) \times \exp \left(-t \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \times p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \right). \quad (2)$$

Кинетика деградации донорных возбуждений получается усреднением выражения

(2) по пространственному распределению акцепторов, которое выполняется в предположении, что вероятность занять данный узел кристаллической решетки акцептором не зависит от того, какие узлы уже заняты. Это предположение справедливо для малых молярных концентраций акцепторов, которое и рассматривается в данной статье.

Для усреднения выражения (2) по пространственному распределению акцепторов, задаваемому операторами проектирования $p_A(\mathbf{r}_1)$ и $p_A(\mathbf{r}_2)$, необходимо предварительно вычислить корреляционную функцию $\langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \rangle$. С этой целью рассмотрим процедуру усреднения для случая ферстеровского, т.е. некооперативного тушения донора одним акцептором, двумя способами. Усредненная по распределению акцепторов кинетика затухания в этом случае пропорциональна величине

$$\left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle. \quad (3)$$

Проведем вычисление среднего значения (3) двумя разными способами. Вначале разложим экспоненту в ряд и усредним каждое из слагаемых

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle = \\ & = 1 - t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \langle p_A(\mathbf{r}_1) \rangle + \\ & + \frac{t^2}{2!} \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \rangle - \\ & - \frac{t^3}{3!} \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) \times \\ & \times \langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) p_A(\mathbf{r}_3) \rangle + \dots \end{aligned}$$

Во втором способе представим выражение (3) в форме произведения

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle &= \\ &= \left\langle \prod_{\mathbf{r}_1} \exp [-t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1)] \right\rangle \end{aligned}$$

и, используя отмеченную выше статистическую независимость процедуры вхождения акцепторов в узлы кристаллической решетки, а также свойства операторов проектирования, запишем это произведение в виде

$$\begin{aligned} \left\langle \prod_{\mathbf{r}_1} \exp [-t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1)] \right\rangle &= \\ &= \prod_{\mathbf{r}_1} \left\langle 1 - t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{t^2}{2!} W_{DA}^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) - \dots \right\rangle, \quad (4) \end{aligned}$$

что после усреднения дает

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle &= \\ &= \prod_{\mathbf{r}_1} \left[1 - x_A t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \right. \\ &\quad \left. + x_A \frac{t^2}{2!} W_{DA}^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \dots \right], \quad (5) \end{aligned}$$

где $x_A = \langle p_A(\mathbf{r}_1) \rangle$ — молярная концентрация акцепторов в среде, т.е. доля узлов кристаллической решетки, занятых акцепторами. Согласно этому определению, всегда $x_A < 1$, а в реальных кристаллах $x_A \ll 1$ и может считаться малым параметром.

Правая часть последнего равенства может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \prod_{\mathbf{r}_1} \left[1 - x_A t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \right. \\ \left. + x_A \frac{t^2}{2!} W_{DA}^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \dots \right] &= \\ &= \prod_{\mathbf{r}_1} \{ 1 - x_A + x_A \exp [t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)] \}. \end{aligned}$$

Используя тождество

$$\prod_i a_i = \exp \left(\sum_i \ln a_i \right),$$

запишем окончательно

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle &= \\ &= \exp \left\{ \sum_{\mathbf{r}_1} \ln [1 - x_A + \right. \\ &\quad \left. + x_A \exp (-t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1))] \right\}. \end{aligned}$$

Последнее равенство показывает, что функция потерь $\Pi(t)$, определяемая равенством

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[-t \sum_{\mathbf{r}_1} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_1) \right] \right\rangle &= \\ &= \exp (-\Pi(t)), \end{aligned}$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \Pi(t) = \sum_{\mathbf{r}_1} \ln [1 - x_A + \\ + x_A \exp (-t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1))]. \quad (6) \end{aligned}$$

Выражение (6) было ранее получено в работе [5] другим способом.

Для вычисления $\langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \rangle$ сравниваем коэффициенты при одинаковых степенях времени t в правых частях равенств (4) и (5). Искомая корреляционная функция появляется в качестве коэффициента при t^2 , который в выражении (5) равен

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} x_A \sum_i W_{DA}^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \\ + x_A^2 \sum_i \sum_{j>i} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \end{aligned}$$

следовательно

$$\langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \rangle = \begin{cases} x_A, & \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2, \\ x_A^2, & \mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2. \end{cases}$$

Первый случай отвечает тушению донора на одном и том же акцепторе и может быть доказан следующим образом

$$\langle p_A^2(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle p_A(\mathbf{r}_1) \rangle = x_A.$$

Для доказательства второго случая следует учесть, что размещение двух акцепторов в узлах решетки с координатами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 происходит статистически независимо, поэтому $\langle p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle p_A(\mathbf{r}_1) \rangle \langle p_A(\mathbf{r}_2) \rangle$,

откуда следует вторая часть выражения (??).

В реальной конденсированной среде число примесных центров обоих типов (N_D и N_A соответственно) макроскопически велико, поэтому в сумме

$$\sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2)$$

число слагаемых с $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ равно N_A , а число слагаемых с $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$ равно $N_A(N_A - 1)$, следовательно, в указанной сумме в пределе $N_A \rightarrow \infty$ можно пренебречь слагаемыми с $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Тогда усреднение выражения (2), проведенное описанным выше способом, дает выражение для функции потерь, аналогичное (6)

$$\Pi(t) = \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \ln [1 - x_A^2 + x_A^2 \exp(-tW_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2))]. \quad (7)$$

Вычисление выражения (7) проведем в два этапа. На первом этапе, используя оговоренную выше малость молярной концентрации x_A , разложим логарифм в ряд, ограничиваясь только слагаемыми первого порядка малости по x_A^2

$$\Pi(t) = -x_A^2 \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \left[1 - \exp\left(-t \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^6 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^6}\right) \right]. \quad (8)$$

Здесь рассмотрен наиболее важный в практическом отношении случай, когда $s = 6$, т.е. взаимодействие на обеих стадиях идет по диполь-дипольному механизму.

На втором этапе заменим одно из суммирований на интегрирование по правилу

$$x_A \sum_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{x_A N}{V} \int_V f(\mathbf{r}) dV = n_A \int_V f(\mathbf{r}) dV,$$

где N — полное число узлов в объеме конденсированной среды V , n_A — концентрация акцепторов. Тогда выражение (10) принимает вид

$$\Pi(t) = -x_A n_A \sum_{\mathbf{r}_1} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-t \frac{C'_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|^6}\right) \right] 4\pi r_2^2 dr_2. \quad (9)$$

Здесь

$$C'_1 = \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^6}.$$

При записи интеграла в (9) произведен переход к сферическим координатам вектора \mathbf{r}_2 : $dV = r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2$ с последующим интегрированием по углам θ_2, φ_2 через r_1, r_2 обозначены модули соответствующих векторов.

Вычисляя интеграл (9) по частям, получим

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= \frac{4}{3} \pi^{3/2} x_A n_A \sqrt{t} \sum_{\mathbf{r}_1} \sqrt{C'_1} = \\ &= \chi x_A S_3 \sqrt{t}, \quad (10) \end{aligned}$$

где $\chi = \frac{4}{3} \pi^{3/2} n_A \sqrt{C_1 C_2}$, и через S_3 обозначена сумма $\sum_{\mathbf{r}_1} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^{-3}}$, которая, в силу трансляционной инвариантности может быть записана в виде $\sum_{\mathbf{r}_1} r_1^{-3}$.

Таким образом, функция потерь $\Pi(t)$ при кооперативном тушении доноров парами акцепторов, оказывается пропорциональной, во-первых, квадрату концентрации акцепторов n_A^2 , так как $x_A = \frac{N_A}{N} = \frac{n_A V}{N}$, и, во-вторых, пропорциональна \sqrt{t} . Таким образом, в согласии с результатами эксперимента, приведенными в [3], $\alpha = 0,5$. Этот результат находится в соответствии с выводами, полученными в [1] другими способом. Справедливость представленных в этой работе вычислений может быть установлена также из анализа размерностей [6]. Согласно уравнению (1) скорость тушения донора $W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ имеет размерность $[T^{-1}]$, следовательно, каждый из макропараметров C_1, C_2 имеет размерность $[L^6 T^{-1/2}]$, где L и T обозначают размерности длины и времени. Функция потерь $\Pi(t)$ безразмерна, и для кооперативного тушения парой акцепторов пропорциональна квадрату концентраций акцепторов n_A^2 , имеющему размерность $[L^{-6}]$. В таком случае единственной безразмерной комбинацией оказывается $n_A^2 \sqrt{t C_1 C_2}$,

что с точностью до постоянного множителя совпадает с (10).

Процедура вычисления функции потерь, при помощи которой получена формула (10), не допускает обобщения на произвольное число акцепторов, тушащих одиночный донор. Проведем вычисления двумя различными способами, свободным от указанных недостатков.

1. Метод замены переменной.

Если заменить суммирование интегрированием по правилу, описанному выше, и ввести обозначение

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1) &= \\ &= 4\pi n_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left[-\frac{tC_1C_2}{r_1^6 r_2^6}\right]\right) r_2^2 dr_2, \end{aligned}$$

то функция потерь примет вид

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= \\ &= -4\pi n_A \int_0^\infty (1 - \exp(-f(r_1))) r_1^2 dr_1. \quad (11) \end{aligned}$$

Интегрируя (11) по частям, получаем

$$\Pi(t) = -\frac{4}{3}\pi n_A \int_0^\infty r_1^3 \exp(-f(r_1)) \frac{df}{dr_1} dr_1.$$

Найдем значение производной

$$\begin{aligned} \frac{df}{dr_1} &= \frac{d}{dr_1} \left(4\pi n_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left[-\frac{tC_1C_2}{r_1^6 r_2^6}\right]\right) r_2^2 dr_2 \right) = \\ &= -24\pi n_A \frac{tC_1C_2}{r_1^7} \times \\ &\times \int_0^\infty \exp\left[-\frac{tC_1C_2}{r_1^6 r_2^6}\right] \frac{1}{r_2^4} dr_2. \quad (12) \end{aligned}$$

Вычисление интеграла в (12) приводит к соотношению

$$\frac{df}{dr_1} = -3\chi \frac{\sqrt{t}}{r_1^4},$$

и выражение для функции потерь принимает вид

$$\Pi(t) = 4\chi\pi n_A \sqrt{t} \int_0^\infty \exp(-f(r_1)) \frac{1}{r_1} dr_1.$$

Вычисление интеграла дает для функции потерь формулу, совпадающую с полученной выше

$$\Pi(t) = \chi x_A S_3 \sqrt{t}.$$

Заменяя далее молярную концентрацию x_A через $v_0 n_A$, где v_0 — объем элементарной ячейки кристаллической решетки, и оценивая решеточную сумму S_3 величиной R_q^{-3} , получаем

$$\Pi(t) = \chi n_A \frac{v_0}{R_q^3} \sqrt{t}. \quad (13)$$

2. Метод последовательного интегрирования.

Интеграл

$$\int_0^\infty \left[1 - \exp\left[-\frac{tC_1C_2}{r_1^6 r_2^6}\right]\right] r_2^2 dr_2$$

вычислим способом интегрирования по частям с заменой переменной. Получим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left[-\frac{tC_1C_2}{r_1^6 r_2^6}\right]\right] r_2^2 dr_2 &= \\ &= -\frac{1}{3} \frac{\sqrt{tC_1C_2}}{r_1^3} \int_0^\infty \exp(-x) x^{-1/2} dx = \\ &= -\frac{1}{3} \frac{\sqrt{tC_1C_2}}{r_1^3} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{3} \frac{\sqrt{tC_1C_2}}{r_1^3} \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Теперь функция потерь принимает вид

$$\Pi(t) = -4\pi n_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\chi \frac{\sqrt{t}}{r_1^3}\right)\right) r_1^2 dr_1.$$

Продельвая те же процедуры еще раз, получаем выражение

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= -4\pi n_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left[-\chi \frac{\sqrt{t}}{r_1^3}\right]\right) r_1^2 dr_1 = \\ &= -\frac{4}{3}\pi n_A \left(1 - \exp\left[-\chi \frac{\sqrt{t}}{r_1^3}\right]\right) r_1^3 \Big|_0^\infty + \text{Ei}(a), \end{aligned}$$

где $Ei(a) = \int_a^{\infty} e^{-x} x^{-1} dx$ — интегральная показательная функция. Таким образом выражение для функции потерь примет вид

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= \\ &= -\frac{4}{3} \pi n_A \left(1 - \exp \left[-\chi \frac{\sqrt{t}}{r_1^3} \right] \right) r_1^3 \Big|_0^{\infty}. \quad (14) \end{aligned}$$

Рассмотрим поведение $\Pi(t)$ на верхнем и нижнем пределах

1) на верхнем пределе

$$\begin{aligned} \lim_{r_1 \rightarrow \infty} \left(1 - \exp \left[-\frac{\chi \sqrt{t}}{r_1^3} \right] \right) r_1^3 &= \\ &= \lim_{r_1 \rightarrow \infty} \left(\frac{\chi \sqrt{t}}{r_1^3} r_1^3 \right) = \chi \sqrt{t}; \end{aligned}$$

2) на нижнем пределе

$$\lim_{r_1 \rightarrow 0} \left(1 - \exp \left[-\frac{\chi \sqrt{t}}{r_1^3} \right] \right) r_1^3 = 0.$$

Следовательно функция потерь (14) равна

$$\Pi(t) = \frac{16}{9} \pi^{5/2} n_A^2 \sqrt{C_1 C_2} \sqrt{t} = \gamma \sqrt{t}, \quad (15)$$

где $\gamma = \frac{16}{9} \pi^{5/2} n_A^2 \sqrt{C_1 C_2}$ — макропараметр донор-акцепторного взаимодействия.

При сравнении окончательных выражений для функции потерь при кооперативном тушении донора парой акцепторов (13) и (15), можно сделать вывод, что множитель $v_0 R_q^{-3} = 4\pi/3$ является безразмерным и вносит поправку исключительно на радиус сферы тушения донора.

В полученных выражениях для функции потерь обращает на себя внимание тот факт, что, хотя скорость кооперативного тушения доноров пропорциональна квадрату концентрации акцепторов, кинетика распада донорных возбуждений остается ферстеровской, так как функция потерь пропорциональна \sqrt{t} .

К выводу о том, что кинетика деградации возбужденных доноров имеет ферстеровский характер, можно также прийти из анализа размерностей. При диполь-дипольном взаимодействии донора с парой акцепторов на обеих стадиях деградации размерности обеих величин C_i/r_i^6 одинаковы и равны $\text{см}^6/\text{с}^{1/2}$, поэтому функция потерь, пропорциональная n_A^2 , должна, с точностью до безразмерного

постоянного множителя, содержать не имеющую размерности комбинацию $n_A^2 \sqrt{t} C_1 C_2$, что совпадает со структурой формулы (1).

Теперь рассмотрим кинетическое уравнение, описывающее процесс тушения донора тройкой акцепторов

$$\begin{aligned} \frac{dn_D(\mathbf{r}, t)}{dt} &= -A_D n_D(\mathbf{r}, t) - \\ &- n_D(\mathbf{r}, t) \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \times \\ &\times p_A(\mathbf{r}_1) p_A(\mathbf{r}_2) p_A(\mathbf{r}_3), \quad (16) \end{aligned}$$

где $n_D(\mathbf{r}, t)$ — вероятность обнаружить возбужденный донор в узле \mathbf{r} , $W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ — вероятность кооперативного тушения донора в узле \mathbf{r} тройкой акцепторов в узлах $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и \mathbf{r}_3 ; $p_A(\mathbf{r}_1), p_A(\mathbf{r}_2)$ и $p_A(\mathbf{r}_3)$ — операторы проектирования на узлы $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и \mathbf{r}_3 , занятые акцепторами.

После интегрирования уравнения (16) и усреднения полученного выражения по пространственному распределению акцепторов, задаваемому операторами проектирования $p_A(\mathbf{r}_1), p_A(\mathbf{r}_2)$ и $p_A(\mathbf{r}_3)$ с помощью техники, изложенной в [5], получаем

$$n_D(t) = \exp(-A_D t) \exp(f(\mathbf{r})),$$

где

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}_1} \ln [1 - x_A + x_A \exp(f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1))],$$

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) &= \\ &= \sum_{\mathbf{r}_2} \ln [1 - x_A + x_A \exp(f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &= \sum_{\mathbf{r}_3} \ln [1 - x_A + x_A \exp(f_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3))], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_3(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= -t W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2, \mathbf{r} - \mathbf{r}_3). \end{aligned}$$

Как было отмечено, для большинства активных сред молярная концентрация x_A достаточно мала, что позволяет записать функцию потерь в виде

$$\Pi(t) = -x_A \sum_{\mathbf{r}_1} [1 - \exp(-x_A g_1(\mathbf{r}_1))],$$

где

$$g_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mathbf{r}_2} [1 - \exp(-x_A g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))],$$

$$g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{r}_3} [1 - \exp(-tW_{DA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3))].$$

Заменяя суммирование интегрированием по приведенному выше правилу и учитывая явный вид $W_{DA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$

$$W_{DA}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{C_1 C_2 C_3}{\mathbf{r}_1^6 \mathbf{r}_2^6 \mathbf{r}_3^6},$$

получаем выражение для функции потерь $\Pi(t) = \gamma\sqrt{t}$, где макропараметр донор-акцепторного взаимодействия γ имеет вид

$$\gamma = \frac{64}{27} \pi^{\frac{7}{2}} n_A^3 \sqrt{C_1 C_2 C_3}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что при тушении донора тремя акцепторами макропараметр γ пропорционален третьей степени концентрации акцепторов.

Аналогичные вычисления показывают, что при кооперативном тушении донора четырьмя акцепторами функция потерь дается выражением $\gamma\sqrt{t}$, где

$$\gamma = \frac{256}{81} \pi^{\frac{9}{2}} n_A^4 \sqrt{C_1 C_2 C_3 C_4}.$$

Сопоставив полученные значения макропараметра γ для различного числа акцепторов, участвующих в элементарном акте кооперативного тушения донора, получаем общую формулу зависимости макропараметра при кооперативном тушении k акцепторами

$$\gamma(k) = \left(\frac{4}{3}\right)^k \pi^{\frac{2k+1}{2}} n_A^k \sqrt{\prod_{i=1}^k C_i}.$$

Ключевые слова: кооперативное тушение, макропараметр донор-акцепторного взаимодействия, функция потерь.

Таким образом при кооперативном тушении донора k акцепторами кинетика донорного затухания остается ферстеровской, но макропараметр γ пропорционален k -ой степени концентрации акцепторов n_A^k . Сделанный вывод подтверждается в наблюдениях тушения иона Er^{3+} ионами Ce^{3+} в кристаллах CGS.

Литература

1. Аванесов А. Г., Тумаев Е. Н. Кинетика донор-акцепторного переноса электронного возбуждения при кооперативном взаимодействии примесных центров // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2005. № 2. С. 70–77.
2. Басиева И. Т., Пухов К. К., Басиев Т. Т. Кинетика кооперативного тушения. Теория и моделирование методом Монте-Карло // Письма в ЖЭТФ. 2001. Вып. 74. № 11. С. 612–615.
3. Basiev T. T., Pukhov K. K., Basieva I. T. Cooperative quenching kinetics: Computer simulation and analytical solution // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 432 (1–3). P. 367–370.
4. Знаменский Н. В., Шашков А. Ю., Орлов Ю. В. и др. Аномалии концентрационного тушения люминесценции активированных нанокристаллов $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ // Письма в ЖЭТФ. 2006. Вып. 84. № 4. С. 212–216.
5. Голубов С. И., Конобеев Ю. В. О процедуре усреднения в теории резонансного переноса энергии электронного возбуждения // ФТТ. 1971. Вып. 13. № 11. С. 3185–3189.
6. Бриджмен П. Анализ размерностей. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 148 с.