

Экситонная передача энергии между адсорбатами

© М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева

Оренбургский государственный университет,
460352 Оренбург, Россия

E-mail: clibf@mail.osu.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2007 г.

В окончательной редакции 16 августа 2007 г.)

Рассмотрена передача энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными поверхностью твердого тела, через виртуальные и реальные поверхностные экситоны. Получено аналитическое выражение для вероятности передачи энергии в единицу времени при участии виртуальных экситонов. Рассмотрен режим формирования безызлучательной передачи энергии к примесным центрам на поверхности в случае быстрой миграции виртуальных или реальных экситонов, приводящий к многократному изменению расстояния между центрами локализации возбуждений. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции „поверхностный экситон– T -центр“ как зеркально-симметричная версия теории кросс-аннигиляции возбуждений кислородсодержащих объектов, адаптированная для системы квазичастиц.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 06-08-00168-а2006_фои), Федеральной целевой программой „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы“ (проект № 2007-3-1.3-22-01-382), а также Министерством образования и науки России (задание Рособразования № 1.3.06).

PACS: 71.35.Gg, 73.20.Mf

1. Введение

В последние годы в связи с развитием нано- и молекулярной электроники особое внимание уделяется процессам, протекающим на поверхности твердого тела, так как толщина приповерхностного слоя сопоставима с размерами молекулярного кластера. В свою очередь в системах нанометрового масштаба поверхностные явления становятся особенно заметными. В этой связи важным вопросом является рассмотрение механизма передачи энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными твердой поверхностью. Уже достаточно хорошо экспериментально и теоретически изучена передача энергии в конденсированных молекулярных системах: растворах, молекулярных кристаллах, твердых полимерных матрицах. Создана и экспериментально подтверждена экситонная теория передачи энергии в молекулярных кристаллах [1–3]. Однако вопросам энергообмена в системе адсорбированных молекул с учетом специфики двумерных экситонов должного внимания не уделялось. В настоящей работе мы развиваем экситонную теорию для случая передачи энергии между адсорбатами.

Возбужденная адсорбированная молекула в результате взаимодействия с молекулами поверхности кристалла может передать им энергию, другими словами, образовать поверхностные экситонные состояния. Эти состояния, как показано в работах [4,5], возникают не всегда, а лишь в том случае, когда изменение потенциала взаимодействия между молекулами в поверхностном слое по отношению к глубинному велико по сравнению с матричным элементом резонансного взаимодействия в

данном направлении. Данное обстоятельство обусловлено тем, что вероятность передачи энергии между молекулами в поверхностном слое значительно больше, чем между слоями. Если энергия возбуждения адсорбированной молекулы попадает в экситонную зону молекулярного кристалла, то процесс передачи энергии можно рассматривать как движение реального экситона от донора к акцептору. Если энергия возбуждения находится вне экситонной зоны, то возможно взаимодействие между адсорбатами через виртуальные возбуждения уровней молекулы среды [6]. На время $\tau \sim \hbar/\Delta$ возбужденное состояние донора может порождать виртуальные экситоны (Δ — „энергетический дефицит“—разность между уровнем донора и краем экситонной зоны). Если за это время экситон успевает дойти до акцептора, передача энергии может иметь место. В представленной работе рассмотрены оба указанных экситонных механизма.

2. Передача энергии через виртуальные поверхностные экситоны

Перенос энергии с участием виртуальных экситонов в рамках теории возмущений был рассмотрен в работах [6,7]. Параметром малости теории служило отношение энергии взаимодействия молекул примеси с молекулами среды к энергии взаимодействия между молекулами среды. Согласно [7], взаимодействие между донором и акцептором через виртуальные экситоны приводит к смещению уровня возбуждения примеси $E_D(E_A)$ на величину δE_D , значительно меньшую расстояния Δ

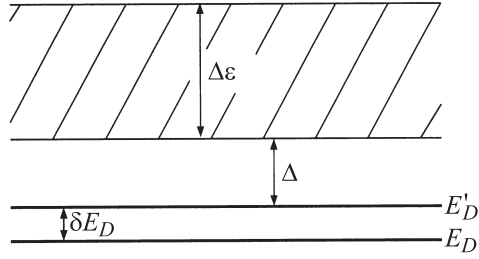


Рис. 1. Схема взаимного расположения электронно-возбужденного уровня энергии адсорбата и экситонной зоны.

между ним и краем экситонной зоны (рис. 1). Величиной этого смещения определяется матричный элемент перехода возбуждения с донора на акцептор

$$|W_{DA}| = \left(1 + \sum_k \frac{|V_D(\mathbf{k})|^2}{(E_D - \varepsilon_k)^2}\right)^{-1/2} \times \left(1 + \sum_k \frac{|V_A(\mathbf{k})|^2}{(E_A - \varepsilon_k)^2}\right)^{-1/2} \left| \sum_k \frac{V_D^*(\mathbf{k})V_A(\mathbf{k})}{E_D - \varepsilon_k} \right|, \quad (1)$$

где $V_{D,A}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_k | \hat{V}_{D,A} | \Psi_{D,A} \rangle$ — матричные элементы взаимодействия атомов примесей с атомами кристалла, связывающие возбужденные состояния примесей и кристалла, ε_k — энергия экситона, отсчитанная от основного (электронно-невозбужденного) состояния кристалла, суммирование по волновому вектору \mathbf{k} происходит в пределах первой зоны Бриллюэна. В одномерном и трехмерном случаях зависимость $|W_{DA}|$ от расстояния R_{DA} между донором и акцептором является экспоненциальной и возникает из последнего сомножителя (1) [7].

Рассмотрим теперь передачу энергии между молекулами донора и акцептора, которые адсорбированы поверхностью кристалла. Данный двумерный случай не исследован в работе [7]. При триплет-триплетной передаче, как известно [1,2], ограничиваются рассмотрением только ближайших соседей в кристалле. Тогда для описания структуры поверхностной экситонной зоны можно использовать приближение эффективной массы экситона вблизи дна зоны. Разложив энергию экситона в ряд вблизи минимума, приняв для простоты равными главные значения тензора эффективной массы и заменив в (1) суммирование интегрированием, получаем следующее выражение для матричного элемента переноса энергии с донора на акцептор:

$$|W_{DA}| = \frac{S\mu|v_D||v_A|}{\pi\hbar^2} \left[1 + \frac{S\mu|v_D|^2}{2\pi\hbar^2\Delta}\right]^{-1/2} \left[1 + \frac{S\mu|v_A|^2}{2\pi\hbar^2\Delta}\right]^{-1/2} \times K_0\left(\frac{R_{DA}\sqrt{2\mu\Delta}}{\hbar}\right), \quad (2)$$

где $K_0(x)$ — функция Макдональда, μ — эффективная масса экситона, $v_{D,A}$ — матричный элемент, содержащий

операторы диполь-дипольного и обменного взаимодействий молекулы примеси с молекулами среды, S — площадь элементарной ячейки поверхности кристалла.

Формула (2) в случае $v_A, v_D \gg \hbar\sqrt{\Delta/\mu}S$ и большого расстояния между донором и акцептором преобразуется к виду

$$|W_{DA}| = \left[\frac{\sqrt{2\Delta^3\pi\hbar}}{R_{DA}\sqrt{\mu}}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{R_{DA}\sqrt{2\mu\Delta}}{\hbar}\right]. \quad (3)$$

Таким образом, и в двумерной системе для матричного элемента $|W_{DA}|$ получается экспоненциальная зависимость от расстояния между донором и акцептором.

По методу работы [7] для вероятности передачи энергии в единицу времени от донора к акцептору посредством виртуальных поверхностных экситонов получаем формулу

$$U_{DA} = C \frac{2\pi^2\hbar}{R_{DA}^2\mu} \frac{1}{\delta E_D^{\text{rad}}\delta E_A^{\text{abs}}} \left(\Delta_{\text{min}}^2 \exp\left[-\frac{2R_{DA}\sqrt{2\mu\Delta_{\text{min}}}}{\hbar}\right] - \Delta_{\text{max}}^2 \exp\left[-\frac{2R_{DA}\sqrt{2\mu\Delta_{\text{max}}}}{\hbar}\right] \right), \quad (4)$$

где C — коэффициент порядка единицы, $\delta E_D^{\text{rad}}, \delta E_A^{\text{abs}}$ — энергетические ширины полос испускания донора и поглощения акцептора, $\Delta_{\text{min}}, \Delta_{\text{max}}$ — наименьшее и наибольшее энергетические расстояния от края экситонной зоны до границ перекрытия полосы испускания донора с полосой поглощения акцептора. Формула (4) получена в приближении малости расстояния между энергией возбуждения адсорбата и дном экситонной зоны по сравнению с ее шириной. Однако, как указано в работах [8,9], в молекулярных кристаллах ароматических углеводородов зоны триплетных экситонов достаточно узкие. Например, в кристалле антрацена ширина зоны порядка 40 см^{-1} . Поэтому величина Δ должна быть малой, несколько обратных сантиметров, что находится на пределе экспериментальной точности определения энергии адсорбата. Условию $\Delta \ll \Delta\varepsilon$ лучше удовлетворяют синглетные экситонные состояния, для которых ширина зоны составляет несколько сотен см^{-1} . Как известно [3,10], в кристалле антрацена ее величина составляет $\sim 700 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим ситуацию, когда энергия возбуждения донора близка к зоне синглетных экситонов. У таких экситонов энергия зависит не только от величины волнового вектора \mathbf{k} , но и от его направления. При малых \mathbf{k} энергию можно представить в виде двух частей, одна из которых квадратична по \mathbf{k} , а вторая зависит от угла φ , задающего направление волнового вектора [1]. Например, в антраcene энергию можно записать в следующем виде [2]:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha=x,y} \frac{\hbar^2}{2\mu_{\alpha}} (\mathbf{k})_{\alpha}^2 + A \cos^2 \varphi,$$

где A — параметр одного порядка величины с шириной экситонной зоны, φ — угол между волновым вектором \mathbf{k}

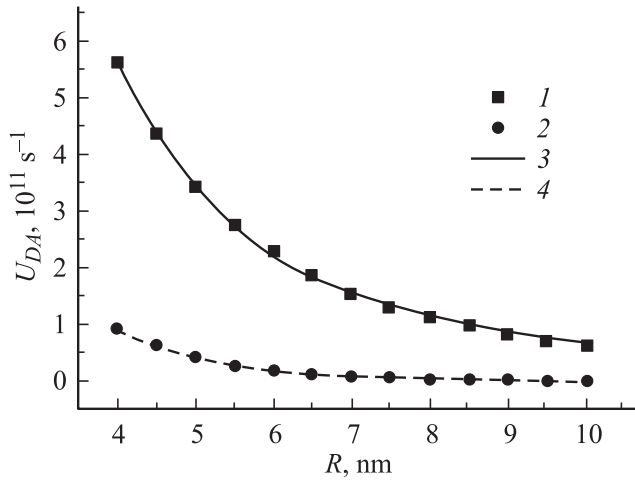


Рис. 2. Зависимость вероятности в единицу времени синглет-синглетной передачи энергии от расстояния между адсорбатами для параллельного (1, 3) и перпендикулярного (2, 4) переноса. 1, 2 — расчет, 3, 4 — аппроксимация. Графики получены при следующих значениях параметров $\Delta\varepsilon = 700 \text{ cm}^{-1}$, $a = 0.8 \text{ nm}$, $A = 220 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\min} = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\max} = 40 \text{ cm}^{-1}$, $\delta E_D^{\text{rad}} = \delta E_A^{\text{abs}} = 40 \text{ cm}^{-1}$.

и базисным вектором решетки \mathbf{b} , который по направлению совпадает с дипольным моментом перехода. В этом случае последний множитель в (1) может быть найден лишь путем численного интегрирования.

Нами были проведены расчеты вероятности передачи энергии с донора на акцептор для двух случаев: параллельного переноса, когда вектор \mathbf{R}_{DA} параллелен вектору дипольного момента перехода, и в случае, когда указанные векторы перпендикулярны. Для простоты главные значения тензора эффективной массы экситона считались одинаковыми и оценивались по формуле [1]

$$\mu = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\Delta\varepsilon a^2},$$

где a — период решетки.

Результаты расчетов вероятности U_{DA} представлены на рис. 2. В случае параллельного переноса результаты расчетов хорошо аппроксимируются степенной зависимостью $R_{DA}^{-2.3}$. В случае перпендикулярного переноса приемлема экспоненциальная аппроксимация $e^{-0.8R}$.

Таким образом, проделанные вычисления показывают, что процесс передачи энергии между адсорбатами через виртуальные коллективные возбуждения молекул среды, моделирующие влияния поверхности, происходит с вероятностью, зависящей экспоненциально от расстояния между донором и акцептором для триплет-триплетной передачи, и с вероятностью, уменьшающейся с расстоянием по степенному закону, для синглет-синглетного параллельного переноса и по экспоненциальному закону для перпендикулярного переноса.

3. Передача энергии при быстрой миграции экситонов

Если поверхностные экситоны, образованные в окрестности донорного адсорбата, быстро мигрируют в области акцептора, за время жизни поверхностного экситона формируется специфический дистанционный режим переноса, связанный с многократным случайным изменением расстояния $R(t)$ между центрами локализации возбуждений. Дистанционное поглощение энергии экситонов акцепторами в этом случае не может быть охарактеризовано вероятностью в единицу времени $U(R(t))$. Аналогичная задача уже рассматривалась нами ранее [11] применительно к одномерному случаю дистанционного энергетического переноса в полимерных цепях. Тогда стохастическая модуляция радиуса R происходила либо в результате конформационных переходов в макромолекуле, либо за счет ограниченной миграции одномерных экситонов, „запертых“ на участке полимерной цепи, вследствие энергетических барьеров, образованных дефектами структуры [12].

Молекулы, адсорбированные на поверхности кристалла, деформируют решетку в окрестности центра адсорбции. Это приводит к возникновению зоны экситонной недоступности с характерным радиусом R_a , от границ которой экситоны отражаются и продолжают мигрировать по поверхности, если не происходит их поглощения адсорбатом-акцептором.

При построении теоретической модели процесса будем исходить из выражения для вероятности перехода в единицу времени U_ω , индуцированного шумовым возмущением $W_0 f(t)$ [12], где $f(t)$ — стационарный случайный процесс, а W_0 — не зависящий от времени оператор возмущения. Скорость U_ω определяется спектральной плотностью $J(\omega_{if})$ шума $W_0 f(t)$ на частоте перехода $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$ в бимолекулярной системе ($E_f = E_D + E_A^*$, $E_i = E_D^* + E_A$ — энергии конечного и начального состояний донорно-акцепторной пары, символ * относится к возбужденному состоянию):

$$U_\omega = \frac{2\pi |W_{if}|^2}{\hbar^2} J(\omega_{if});$$

$$J(\omega_{if}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B(t) \exp(i\omega_{if}t) dt. \quad (5)$$

Таким образом, ω_{if} представляет собой частоту отстройки от точного резонанса $E_f - E_i = 0$. Функция $B(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ в (5) — смешанный момент второго порядка, совпадающий с временной корреляционной функцией для $f(t)$ в случае среднего значения $\langle f(t) \rangle = 0$. Эффективную скорость переноса $U(R)$ определим как усредненную по ансамблю отстроженных от

резонанса донорно-акцепторных пар величину

$$U(R_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \times \iint |W_{if}(E_i, E_f)|^2 J(E_f - E_i) g(E_f) g(E_i) dE_f dE_i, \quad (6)$$

где $g(E_j)$ — функция распределения по энергиям для j -го бимолекулярного состояния. Подынтегральный множитель $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ выражается через факторы Франка-Кондона внутридонорных (F_D) и внутриакцепторных (F_A) переходов $E_D^* \rightarrow E_D$, $E_A \rightarrow E_A^*$. Если функции $g(E_j)$ отвечают равновесным распределениям, величина $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ определяется интегралом перекрытия радиационных спектров реагентов. Таким образом, для нахождения отождествляемой с наблюдаемой величиной скорости переноса $U(R_{DA})$ необходимо вычислить матричные элементы $W_{if}(E_i, E_f) = \langle i|W_0|f \rangle$ нестохастического фактора оператора возмущения между начальным i и конечным f стационарными квантовыми (электронно-колебательными) состояниями системы; определить смешанный момент второго порядка $B(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ для случайного процесса $f(t)$; рассчитать спектральную плотность $J(\omega_{if})$ шума $f(t)$ на частоте перехода ω_{if} как Фурье-образ временного коррелятора (смешанного момента) $B(t)$; наконец, усреднить скорость $U_\omega(R_{DA})$ перехода при фиксированной отстройке по энергиям начального и конечного состояний пар реагентов. Получаемая в результате величина $U(R_{DA})$ может быть использована в дальнейшем для построения кинетической модели переноса энергии между адсорбатами.

Рассмотрим индуктивно-резонансный процесс безызлучательной передачи возбуждения, управляемой диполь-дипольным взаимодействием в донорно-акцепторной паре. В результате генерации поверхностного экситона донор дезактивируется и взаимодействующую пару составляют частицы „экситон-акцептор“. Введем следующие обозначения: $\boldsymbol{\mu}_1$ — вектор дипольного момента некогерентного экситона, блуждающего по поверхностным узлам решетки подобно броуновской частице, $\boldsymbol{\mu}_2$ — вектор дипольного момента акцептора.

При стохастическом изменении расстояния r между диполями величина взаимодействия изменяется случайным образом. В рассматриваемом случае $r(t) = R_a + \delta r(t)$, где $\delta r(t)$ — случайные изменения расстояния между диполями, а $r(t)$ — текущее значение этого расстояния. Тогда гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия удобно записать в виде

$$W = \frac{\mu_1 \mu_2}{[R_a + \delta r(t)]^3} \chi, \quad (7)$$

где χ — угловой фактор.

Квадрат матричного элемента перехода $|\langle i|\hat{W}_0|f \rangle|^2 = |W_0^{if}|^2$ принимает вид

$$|W_0^{if}|^2 = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{[R_a + \delta r(t)]^6} \chi^2 F_D(E_D^*, E_D) F_A(E_A, E_A^*). \quad (8)$$

Заметим, что среднее по реализациям случайных значений $\langle r^{-3} \rangle \neq 0$. Для организации случайного процесса $\delta \eta(t)$ с нулевым средним необходимо вычесть из шума $r^{-3}(t)$ стационарное среднее $\langle r^{-3} \rangle = 1/\bar{r}^3$:

$$W = W_0 f(t) = \frac{\mu_1 \mu_2}{\bar{r}^3} \chi [1 + \delta \eta(t)],$$

$$\delta \eta(t) = \eta(t) - 1 = [\bar{r}/r(t)]^3 - 1.$$

Далее показано, что $\bar{r} \sim R_{DA}$ и, в частности, можно обеспечить $\bar{r} = R_{DA}$. Тогда вероятность в единицу времени $U_\omega(R_{DA})$ (скорость перехода при фиксированной отстройке от резонанса) для донорно-акцепторной передачи энергии электронного возбуждения может быть записана в соответствии с (5) в следующем виде:

$$U_\omega(R_{DA}) = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{\hbar^2 R_{DA}^6} F_D F_A \chi^2 \times \int_0^\infty [1 + \langle \delta \eta(t) \delta \eta(0) \rangle] \exp[i\omega_{if} t] dt, \quad (9)$$

где корреляционная функция вида $\langle \delta \eta(t) \delta \eta(0) \rangle$ определяется интегралом

$$\langle \delta \eta(t) \delta \eta(0) \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \delta \eta(r) \delta \eta(r') G(r, r'|t, 0) P(r'), \quad (10)$$

в котором $G(r, r'|t, 0)$ — переходная плотность условной вероятности и $P(r')$ — начальное распределение экситонов.

С учетом соотношения $\langle \delta \eta(t) \delta \eta(0) \rangle = \langle \eta(t) \eta(0) \rangle - 1$ удобнее вычислять

$$\langle \eta(t) \eta(0) \rangle = \left\langle \left(\frac{\bar{r}}{r(t)} \right)^3 \left(\frac{\bar{r}}{r(0)} \right)^3 \right\rangle$$

вместо $\langle \delta \eta(t) \delta \eta(0) \rangle$.

В зависимости от того, какой вид имеет поверхностная область, доступная для блуждающих $2d$ -экситонов, можно выделить несколько случаев.

1) Если радиус зоны недоступности R_a пренебрежимо мал по сравнению с характерной диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau} \gg R_a$ блуждания экситона и, кроме того, радиус R_b внешней границы зоны блуждания велик ($R_b \gg L = \sqrt{D\tau} \gg R_a$), эффект отражения от границ зоны несущественен. Тогда для расчета коррелятора (10) может быть использована в качестве функции переходной плотности вероятности функция $G(r, \rho|t)$ свободного (без геометрических ограничений) $2d$ -блуждания

$$G(r, \rho|t) = \frac{1}{4\pi D_{\text{ex}}^{(2)} t} \exp\left(-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\text{ex}}^{(2)} t}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2D_{\text{ex}}^{(2)} t}\right), \quad (11)$$

где $D_{\text{ex}}^{(2)}$ — коэффициент диффузии экситонов в поверхностном слое; $I_0(x)$ — функция Бесселя мнимого аргумента.

Расчет коррелятора (10) можно выполнить, используя для функции $r^{-3}(t) = [R_a + \delta r(t)]^{-3}$ либо степенное разложение (для малых $\delta r(t)$), либо численные методы.

2) Если внутренний радиус зоны недоступности R_a не может считаться малым по сравнению с характерной диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau}$ (τ — время жизни экситона), а радиус $R_b \sim R_a$, важен учет отражения от границ с радиусами R_a и R_b . Этот случай может быть физически реализован при появлении области притяжения $R_a \leq r \leq R_b$ поверхностного экситона к молекуле-адсорбату. При такого рода условиях поверхностный экситон блуждает в образовавшейся потенциальной яме кольцевой формы до тех пор, пока не произойдет его дистанционного поглощения адсорбированным молекулярным центром акцепторного типа, либо он не дезактивируется спонтанно (со скоростью $1/\tau$).

Для функции Грина $G(r, \rho|t)$ в этом случае устанавливаются два однородных граничных условия второго рода:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{R_a} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{R_b} = 0,$$

и она принимает следующий вид:

$$G(r, \rho|t) = \frac{1}{\pi(R_b^2 - R_a^2)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_r(\lambda_n \rho) \varphi_r(\lambda_n r)}{\|\varphi_r(\lambda_n r)\|^2} \exp(-\lambda_n^2 D_{\text{ex}}^{(2)} t), \quad (12)$$

где $\varphi_r(\lambda_n r) = \lambda_n J_1(\lambda_n R_a) Y_0(\lambda_n r) - \lambda_n Y_1(\lambda_n R_a) J_0(\lambda_n r)$ — собственные функции краевой задачи — комбинации бесселевых функций J_0, Y_0 с квадратом нормы

$$\|\varphi_r(\lambda_n r)\|^2 = \frac{2}{\pi^2} \left[\frac{[J_0^2(\lambda_n R_a)]^2}{[J_0^2(\lambda_n R_b)]^2} - 1 \right].$$

Собственные числа λ_n представляют собой положительные корни уравнения

$$\lambda_n^2 [J_1(\lambda_n R_a) Y_1(\lambda_n R_b) - Y_1(\lambda_n R_a) J_1(\lambda_n R_b)] = 0.$$

Стационарное среднее $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ в кольцевой зоне определим как интеграл

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_{R_a}^{R_b} \frac{1}{r^3} \frac{2\pi r dr}{\pi(R_b^2 - R_a^2)} = \frac{1}{R_a R_b (R_a + R_b) / 2}.$$

Полученную величину можно отождествить с $1/R_{DA}^3$, зафиксировав при этом параметр

$$R_b = \frac{R_a}{2} \left[\sqrt{1 + \left(2 \frac{R_{DA}}{R_a}\right)^3} - 1 \right].$$

Стационарным распределением $G(r, \rho|t \rightarrow \infty)$ в кольцевой зоне является статистически однородное распределение $G(r, \rho|t \rightarrow \infty) = P_1 = [\pi(R_b^2 - R_a^2)]^{-1}$.

Использование функций Грина $G(r, \rho|t)$ в виде выражений (11) или (12) позволяет вычислить коррелятор (10), а вместе с ним и спектральную плотность скорости дистанционного переноса энергии (9). После этого становится возможным расчет эффективной скорости $U(R_{DA})$ энергопередачи, представленной спектральным интегралом (6).

Сопоставление наблюдаемым кинетическим кривым дезактивации возбужденных состояний адсорбированных молекул в режиме быстрого движения поверхностных экситонов можно производить, если ограничиться приближениями фиксированного размера донорно-акцепторной пары. Тогда временная зависимость интенсивности $I(t)$ люминесценции донора будет представляться следующим выражением:

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-t/\tau_D - 2\pi R_A n_A \delta r [1 - \exp(-U(R_{DA})t)]\right\}. \quad (13)$$

Постоянные параметры в (13): τ_D — собственное время жизни возбужденного (флуорогенного) состояния донора; n_A — поверхностная концентрация акцепторов; δr — ширина узкого кольцевого слоя, окружающего центр тушения (акцептор) ($\delta r \ll R_{DA}$), в пределах которого осуществляется эффективная миграция поверхностных экситонов.

Учет удаленных тушителей (акцепторных молекул второй, третьей и т. д. координационных сфер) приводит к иному закону затухания люминесценции

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-t/\tau_D - 2\pi n_A \times \int_{R_A}^{\infty} [1 - \exp(-U(R_{DA})t)] R_{DA} dR_{DA}\right\}. \quad (14)$$

Таким образом, в данном разделе работы сформулирована математическая модель для расчета формы спектрального контура скорости резонансного переноса в случаях диполь-дипольного взаимодействия, стохастически изменяющегося по величине из-за быстрой миграции поверхностных экситонов. Приведены формулы для эффективных скоростей переноса и кинетики дезактивации возбужденных состояний адсорбированных молекул, пригодные для сопоставления с данными измерений. Эти результаты могут быть использованы при обработке экспериментов по тушению поверхностных центров люминесценции адсорбированными молекулами-акцепторами.

4. Кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений с участием поверхностных экситонов

Кинетика фотопроцессов с участием адсорбированных молекул и поверхностных экситонов может формироваться не только как совокупность актов дистанцион-

ной передачи энергии, но и как цепочка диффузионно-контролируемых реакций, подвижными агентами в которых выступают $2d$ -экситоны. В этом случае константа скорости собственно реагирования либо вводится как феноменологический параметр задачи, либо определяется через коэффициент диффузии мобильного компонента в духе модели Смолуховского. В данном разделе мы рассматриваем теоретическую модель кинетики кросс-аннигиляции „поверхностный экситон–возбужденный адсорбированный центр“ как „зеркальный“ аналог теории кросс-аннигиляции возбуждений в кислородопроницаемых матрицах [13–15].

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ адсорбированного красителя определяется в общем случае через интеграл от парной функции $g_{ex}(r, t)$ распределения поверхностных экситонов относительно возбужденных адсорбированных молекул [13]:

$$I_{DF}(t) = \varphi ps K_{ann} n_T(t) \int_{r_0}^{\infty} g_{ex}(r, t) 2\pi r dr, \quad (15)$$

$$g_{ex}(r, t) = \int_0^t \rho(r|t, \tau) W(t - \tau) \left(\frac{dn_{ex}}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau. \quad (16)$$

Функция $W(t - \tau)$ имеет смысл вероятности обнаружения возбуждения области поверхностного слоя в момент времени t с учетом того, что поверхностные экситоны были способны уйти в глубь подложки но, возвратившись, вновь локализоваться в монослое. Энергия поверхностных состояний несколько выше объемных, однако время передачи энергии в поверхностном слое значительно меньше времени передачи между слоями, поэтому трансформация „поверхностный экситон–объемный экситон“, по-видимому, представляет собой надбарьерный переход.

Функция $\rho(r|t, \tau)$ в (16) — плотность вероятности обнаружения экситона в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ при условии достоверного нахождения возбуждения в области поверхностного слоя. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [13]. Решение этого уравнения представляется следующим выражением:

$$\rho(r|t, \tau) = G(r, r_0|t - \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{ex}} - \theta(t - \vartheta - \tau) \right] \times \int_{\vartheta + \tau}^t \frac{4\pi D_{ex}^{(2)}}{\ln(D_{ex}^{(2)} \tau' / r_0^2)} n_T(\tau') d\tau', \quad (17)$$

$$n_T(t) = n_0 \exp[-t/\tau_T - K_{ex}^{(2)} n_c^{(3)} b].$$

Здесь $\theta(x)$ — функция Хэвисайда, $G(r, r_0|t - \tau)$ — функция Грина, определенная формулой (11). Через

временную производную

$$\left(\frac{dn_{ex}}{dt} \right)^+ = K_{ex}^{(2)} b n_c^{(3)} n_T(t)$$

обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности n_{ex} для $2d$ -возбуждений. Верхние индексы (2), (3) указывают на пространственную размерность d соответствующих величин. Таким образом, $K_{ex}^{(2)}$ — бимолекулярная (поверхностная) константа скорости тушения T -центров узловыми молекулами решетки, в результате чего и продуцируются $2d$ -экситоны. τ_T, τ_{ex} — времена жизни возбужденных T - и экситонных состояний; $n_c^{(3)}$ — объемная концентрация невозбужденных решеточных узлов матрицы ($n_c \gg n_{ex}$); $\vartheta = 2r_0^2/D_{ex}^{(2)}$ — начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики [13], r_0 — радиус реакции.

При таком подходе учитывается коррелированный характер радиального распределения реагентов на поверхности и наличие трансформного ($2d \rightarrow 3d$) механизма снижения эффективной численности $2d$ -экситонов в монослое. Функция $W(t - \tau)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (16) соответствует учету дополнительного расходного канала перехода экситонов в объем кристалла.

В настоящей работе не рассмотрены методы построения функции $W(t - \tau)$. Для этой цели могут быть использованы ранее разработанные варианты теории молекулярной десорбции, изложенные в работе [13]. Действительно, оба процесса имеют много схожих черт, что и позволяет производить их формальное описание в едином подходе. В то же время для детального учета трансформации „поверхностный экситон–объемный экситон“ микропараметры обсуждаемого элементарного акта неизвестны.

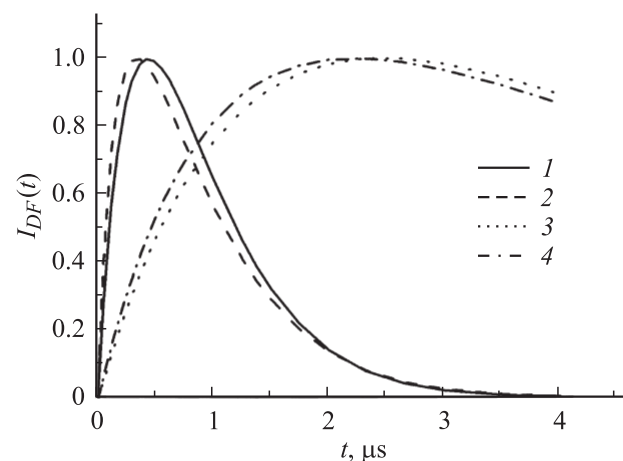


Рис. 3. Временные зависимости интенсивностей сигналов замедленной флуоресценции. Все кривые получены при следующих значениях параметров: $\tau_T = 1$ ms, $b = 1$ nm, $r_0 = 0.5$ nm, $\tau_{ex} = 1$ ms, $D_{ex}^{(2)} = 10^{-5}$ cm²/s, $K_{ex}^{(2)} = 10^{-6}$ cm²/s. $n^{(3)}$ (cm⁻³) и n_0 (cm⁻²): 1 — 10^{19} и $2 \cdot 10^9$, 2 — 10^{19} и $2 \cdot 10^{11}$, 3 — 10^{18} и $2 \cdot 10^9$, 4 — 10^{18} и $2 \cdot 10^{10}$.

На рис. 3 представлены результаты расчетов формы импульса сигнала замедленной флуоресценции, проведенные в рамках рассмотренной модели. Следует отметить, что имеет место качественное сходство графиков с расчетными кривыми кинетики реакций кросс-аннигиляции с участием молекулярного кислорода [14,15]. Сдвиг максимумов кривых влево с увеличением концентрации возбужденных молекул красителя объясняется увеличением скорости аннигиляционных процессов, а сдвиг вправо с уменьшением концентрации узлов решетки связан с увеличением эффективного времени жизни триплетного состояния донорных центров. Таким образом, данные результаты показывают, что поверхностные экситоны могут эффективно влиять на кинетику аннигиляционных процессов электронно-возбужденных адсорбатов.

Авторы выражают благодарность В.В. Гунькову за сотрудничество, обсуждение результатов и помощь в проведении расчетов по одной из моделей.

Список литературы

- [1] В.М. Агранович. Теория экситонов. Наука, М. (1968). 382 с.
- [2] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 639 с.
- [3] В.Л. Броуде, Э.И. Рашба, Е.Ф. Шека. Спектроскопия молекулярных экситонов. Энергоиздат, М. (1981). 248 с.
- [4] М.С. Бродин, М.А. Дудинский, С.В. Марисова. Опт. и спектр. **34**, 1120 (1973).
- [5] M.R. Philpott, J.M. Turler. J. Chem. Phys. **64**, 3852 (1976).
- [6] О.Н. Карпухин, М.А. Кожушнер. ДАН СССР **182**, 310 (1968).
- [7] М.А. Кожушнер. ЖЭТФ **56**, 1940 (1969).
- [8] J. Jortner, S.A. Rice, J.L. Katz. J. Chem. Phys. **42**, 309 (1965).
- [9] P. Avakian, V. Ern, R.E. Merrifield, A. Suna. Phys. Rev. **165**, 974 (1968).
- [10] Э.А. Силиныш, М.В. Курик, В. Чапек. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Зинатне, Рига (1988). 329 с.
- [11] М.Г. Кучеренко. Вестн. ОГУ **5**, 90 (2005).
- [12] М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов, Т.М. Чмерева. Вестн. ОГУ **9**, 127 (2004).
- [13] М.Г. Кучеренко, В.В. Гуньков, Т.М. Чмерева. Хим. физика **25**, 88 (2006).
- [14] Т.М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, В.В. Гуньков. Опт. журн. **69**, 5 (2002).
- [15] М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева, В.В. Гуньков. Опт. и спектр. **100**, 804 (2006).