1988 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 30, в. 9
1988 SOLID STATE PHYSICS Vol. 30, № 9

УДК 535.37

КИНЕТИКА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ДЕФЕКТОВ

И. В. Зозуленко, А. И. Онипко

Получены точные выражения, определяющие временну́ю зависимость замедленной флюоресценции (ЗФЛ) квазиодномерных кристаллов в модели молекулярной цепочки со случайно распределенными примесями типа ловушек или барьеров, концентрация которых много больше концентрации триплетных экситонов. Показано, что наличие флуктуации плотности ловушек ведет к зависимости спада концентрации синглетных экситонов (возникающих в результате триплет-триплетной аннигиляции), пропорциональной exp (—const $(t/T)^{1/3}$) (подобной закону спада плотности триплетных экситонов), однако характерный масштаб времен T на хвостах замедленной флюоресценции и фосфоресценции различается в 5 раз. В кристалле без ловушек, но с примесями-барьерами спад интенсивности ЗФЛ также описывается экспоненциальным законом указанного вида в отличие от степенно́й зависимости $\sim t^{-3/2}$, ожидаемой при одномерном движении экситонов в идеальном кристалле (без примесей). Отмеченные результаты не могут быть получены в приближении среднего поля, которому отвечает обычно используемая система кинетических уравнений для описания ЗФЛ. В частности, в общем случае предположение о независимости процессов захвата и аннигиляции экситонов и введение двух соответствующих скоростей является неприемлемым.

Замедленная флюоресценция обусловлена, как известно, радиационным распадом синглетных экситонов, возникающих не в результате прямого возбуждения молекул, а вследствие триплет-триплетной аннигиляции. На движение экситонов до аннигиляции существенное влияние оказывают дефекты (примеси), внедренные в кристаллическую структуру, которые могут выступать как ловушки либо центры рассеяния (барьеры) для квазичастиц. Роль таких дефектов особенно существенна в квазиодномерных кристаллах в силу ограниченности возможных направлений движения экситонов. В этом случае миграция квазичастиц осуществляется в отрезках молекулярных цепочек — линейных кластерах с поглощающими либо отражающими границами (называемых также клетками). Проявление эффекта клетирования между дефектами типа барьеров наблюдалось по резкому возрастанию интенсивности экситонной фосфоресценции при повышении концентрации дефектов [1, 2], по специфической концентрационной зависимости формы кинетической кривой сенсибилизированной люминесценции в кристаллах 1, 2, 4, 5-тетрахлорбензола [3]. Следствием клетирования экситонов между ловушками по существу является асимптотика вида $\sim$exp (—const$\cdot t^{1/3}$) для интенсивности фосфоресценции кристаллов с ловушками, которая обусловлена также флуктуациями плотности ловушек (т. е. размеров кластеров). Эта зависимость была предсказана в [4] и наблюдалась в [5-7].

Проявление эффекта клетирования возбуждений и роль флуктуаций плотности дефектов в процессах, обусловленных экситон-экситонным взаимодействием, насколько нам известно, не изучались, хотя ясно, что при аннигиляции движение экситонов по ограниченным отрезкам в кристалле с дефектами, а не по бесконечным цепочкам, как это допускается в модели идеального одномерного кристалла, может привести к существенным различиям в теоретических прогнозах относительно экспериментального проявления процессов, связанных с аннигиляцией, в частности кинетики ЗФЛ.

Для изучения особенностей кинетики ЗФЛ в квазиодномерных кристаллах с дефектами будем рассматривать бесконечную молекулярную цепочку, случайным образом разделенную дефектами (примесными молекулами, играющими роль ловушек или высоких потенциальных барьеров для экситонов) на отрезки, внутри которых движение экситонов не зависит от распределения экситонной плотности в других отрезках и подчиняется уравнению диффузии. Такая случайно разупорядоченная цепочка, состоящая из молекул двух типов, основных и примесных, является базовой структурной единицей кристалла, т. е. последний можно представить как некоторую плотную упаковку цепочек. Предположение о независимости движения экситонов в различных кластерах в приложении к реальным системам означает ограничение начальным интервалом времен, на котором большинство экситонов не успевает перейти с того кластера, где они были рождены, на другие (т. е. процесс переноса остается существенно одномерным, а эффект клетирования практически полным). Предполагается также, что распределение примесей и возбужденных в начальный момент времени триплетных экситонов в кристалле является случайным, а их концентрация $c_п$ и $c_т$ много меньше единицы (п-л — ловушки, п-б — барьеры). Наконец, наиболее существенное из используемых здесь ограничений выражено условием $c_т \ll c_п$ малости влияния экситонной аннигиляции на процессы переноса в системе триплетных экситонов и слабости интенсивности ЗФЛ по сравнению с суммарной интенсивностью экситонной и сенсибилизированной фосфоресценции. Подчеркнем, однако, что выполнение указанного и без сомнения реалистичного неравенства отнюдь не означает трудностей в наблюдении обусловленной аннигиляцией ЗФЛ, т. е. проверки сделанных теоретических предсказаний.

В рамках сформулированной выше модели определение зависимости интенсивности ЗФЛ от времени при возбуждении в кристалле триплетных экситонов сводится к двухчастичной задаче, решаемой точно.

1. Вероятность выживания аннигилирующей пары экситонов

Предполагая, что одним из каналов гибели триплетных экситонов, помимо мономолекулярного распада со скоростью $\beta_т$ и захвата на ловушки, является их взаимная аннигиляция, в результате которой рождаются синглетные экситоны, рассмотрим этот процесс в ограниченном отрезке длины n с поглощающими (ловушки) или отражающими (барьеры) границами и с двумя триплетными экситонами в начальный момент времени. Плотность вероятности обнаружения одного из экситонов в точке x отрезка, а второго — в y в момент времени t, $\rho_n^п(x, y, t)$, усредненная по начальному положению квазичастиц, может быть найдена из решения уравнения диффузии при условии $\rho_n^п(x, n-x, t)=0$, соответствующего мгновенной аннигиляции экситонов при их столкновении. Опуская подробности решения, приведем результат [8]

$$\rho_n^л(x, y, t)=\frac{8}{(\pi n)^2}\sum_{i,\,j=1}^{\infty}\exp\left\{-\left[\frac{\pi^2}{n^2}(i^2+j^2)+2\beta_т\right]t\right\}\frac{[1+(-1)^i]\,[1-(-1)^j]}{i^2-j^2}\times$$

$$\times\frac{i}{j}\left[\sin\left(\frac{i\pi}{n}x\right)\sin\left(\frac{j\pi}{n}y\right)-\sin\left(\frac{i\pi}{n}y\right)\sin\left(\frac{j\pi}{n}x\right)\right],\qquad 0\leqslant x+y\leqslant n, \tag{1}$$

$$\rho_n^б(x, y, t)=\frac{8}{(\pi n)^2}\sum_{i=1}^{\infty}\exp\left[-\frac{\pi^2 i^2}{n^2}+2\beta_т\right]\frac{1-(-1)^i}{i^2}\left[\cos\left(\frac{\pi i}{n}x\right)+\cos\left(\frac{\pi i}{n}y\right)\right]+$$

$$+\frac{16}{(\pi n)^2}\sum_{i,\,j=1}^{\infty}\exp\left\{-\left[\frac{\pi^2}{n^2}(i^2+j^2)+2\beta_т\right]t\right\}\times$$

$$\times\frac{(-1)^i-(-1)^j}{j^2-i^2}\cos\left(\frac{\pi i}{n}x\right)\cos\left(\frac{\pi j}{n}y\right),\quad 0\leqslant x+y\leqslant n, \tag{2}$$

где координаты триплетных экситонов в паре отсчитываются от противоположных концов отрезка; безразмерное время t используется в единицах, определяемых величиной коэффициента диффузии.

Для вероятности выживания аннигилирующей пары в отрезке

$$\Omega_n^{п}(t)=\int_0^n dx\int_0^{n-x}dy\rho_n^{п}(x,\,y,\,t) \tag{3}$$

из (1), (2) следует

$$\exp(2\beta_т t)\,\Omega_n^{п}(t)=\begin{cases}1-\dfrac{a_п}{n}\sqrt{\dfrac{t}{\pi}}, & t/n^2\ll 1,\quad a_л=8+4\sqrt{2},\quad a_б=4\sqrt{2}, \quad\text{(4а)}\\ A_п\dfrac{64}{\pi^2}\exp\left(-\dfrac{k_п\pi^2}{n^2}t\right), & t/n^2\gg 1,\\ A_л=\dfrac{8}{9},\quad A_б=1,\quad k_л=5,\quad k_б=1, & \quad\text{(4б)}\end{cases}$$

а для вероятности выживания одной частицы $\rho_n(t)$, диффундирующей в отрезке длины n с поглощающими границами, легко получить

$$\exp(\beta_т t)\,\rho_n(t)=\begin{cases}1-\dfrac{4}{n}\sqrt{\dfrac{t}{\pi}}, & t/n^2\ll 1, \quad\text{(5а)}\\ \dfrac{8}{\pi^2}\exp\left(-\dfrac{\pi^2}{n^2}t\right), & t/n^2\gg 1. \quad\text{(5б)}\end{cases}$$

Как видно, на больших временах константы экспоненциального спада, не связанные с конечностью собственного времени жизни квазичастиц, для $\Omega_n^{б}$ и ρ_n совпадают, для $\Omega_n^{л}$ эта же величина оказалась в 5 раз больше. На малых временах скорости изменения $\Omega_n^{б}$ и ρ_n неодинаковы, причем формальное отличие правых частей (4а) от (5а) сводится к удвоению коэффициента диффузии, что обычно считается само собой разумеющимся, так как скорость аннигиляции в отличие от скорости захвата ассоциируется с коэффициентом диффузии относительного движения пары (а не одной) частиц. Однако на больших временах указанное различие исчезает, тогда как в бесконечной цепочке, как известно, имеет место связь $\rho_\infty(t)=\Omega_\infty^{б}(t)$. Из сравнения (4а) и (5а) нетрудно также заметить, что на малых временах скорость исчезновения пары при $\beta_т=0$

$$R_n^{л}(t)=-d\Omega_n^{л}(t)\,|_{\beta_т=0}/dt$$

равна сумме скоростей захвата каждой из частиц на ловушку

$$R_n^{з}(t)=-d\rho_n(t)\,|_{\beta_т=0}/dt=2/(n\sqrt{\pi t})$$

и скорости их аннигиляции

$$R_n^{а(б)}(t)=-d\Omega_n^{б}(t)\,|_{\beta_т=0}/dt=2\sqrt{2}/(n\sqrt{\pi t}),$$

т. е. сток частиц по указанным каналам происходит независимо. На больших же временах захват и аннигиляция частиц, очевидно, не могут рассматриваться как некоррелированные альтернативные процессы.

Найдем теперь среднее значение вероятности выживания аннигилирующей пары, соответствующее цепочке со случайным распределением дефектов, на малых и больших временах

$$\exp(2\beta_т t)\,\overline{\Omega^п(t)} = \frac{c_п^3}{2}\int_0^\infty dn\,n^2 \exp(-c_п n)\,\Omega_n^п(t) = \tag{6}$$

$$= \begin{cases} 1 - \dfrac{a_п}{2\sqrt{2}\,\pi^{3/2}}\sqrt{\tau_п}, \quad \tau_п \equiv 2k_п\pi^2 c_п^2 t \ll 1, & (6а) \\ A_п \dfrac{32}{\pi^4}\displaystyle\int_0^\infty dx\,x^2 \exp\left(-\frac{k_п\tau_п}{2x^2} - x\right) = \\ = \tau_п^{5/6}\exp\left[-\dfrac{3}{2}\tau_п^{1/3}\right]\left[1 + \dfrac{35}{18}\tau_п^{-1/3} + \dfrac{1225}{648}\tau_п^{-2/3} + \ldots\right], \quad \tau_п \gg 1 & (6б) \end{cases}$$

и сравним с известными предельными зависимостями для вероятности выживания частицы, диффундирующей по цепочке с ловушками, усредненной по случайному распределению ловушек и по начальному положению частицы на свободных от ловушек узлах цепочки [4, 9]

$$\exp(\beta_т t)\,\overline{\rho_т(t)} = c_л^2\int_0^\infty dn\,n \exp(-c_л n)\,\rho_n(t) = \tag{7}$$

$$= \begin{cases} 1 - \dfrac{2\sqrt{2}}{\pi^{3/2}}\sqrt{\tau_л}, \quad \tau_л \ll 1, & (7а) \\ \dfrac{16}{\sqrt{6}\,\pi^{3/2}}\tau_л^{1/2}\exp\left(-\dfrac{3}{2}\tau_л^{1/3}\right)\left[1 + \dfrac{17}{18}\tau_л^{-1/3} + \dfrac{205}{648}\tau_л^{-2/3} + \ldots\right], \quad \tau_л \gg 1. & (7б) \end{cases}$$

Флуктуационное замедление [1] спада усредненной вероятности выживания аннигилирующей пары на больших временах (обусловленное существованием больших свободных от дефектов отрезков, длина которых намного превышает среднее расстояние между дефектами в цепочке $c_п^{-1}$ и в которых поэтому пары частиц живут аномально долго) подобно аналогичному эффекту, предсказанному для $\overline{\rho_т(t)}$ в [4]. Отличие предэкспоненциальных факторов в асимптотиках (6б) и (7б) связано с отличием весовых множителей, с которыми производится усреднение кластерных значений вероятностей выживания одной и пары частиц. Оно может проявиться в экспериментально наблюдаемых величинах на не слишком больших временах. Но наиболее существенно различие между зависимостями $\overline{\rho_т(t)}$ и $\overline{\Omega^л(t)}$ выражается в пятикратном различии характерных временны́х масштабов изменения вероятностей выживания частицы в цепочке с ловушками и пары аннигилирующих частиц в такой же цепочке.

Экспериментальное проявление флуктуационных эффектов в зависимости $\overline{\rho_т(t)}$ наблюдалось по изменению интенсивности экситонной фосфоресценции в квазиодномерных кристаллах с ловушками [5-7]. Особенности спада зависимости $\overline{\Omega^п(t)}$, обусловленные флуктуацией плотности примесей, а также отмеченное различие временны́х масштабов зависимостей $\overline{\Omega^л(t)}$ и $\overline{\Omega^б(t)}$, $\overline{\rho_т(t)}$ могут быть, как показано ниже, обнаружены в исследованиях кинетики ЗФЛ.

2. Кинетика замедленной флюоресценции. Сравнение с предсказаниями феноменологической теории

Интенсивность ЗФЛ

$$\Phi(t) = \beta_s\overline{\rho_s^п(t)} \tag{8}$$

пропорциональна средней плотности синглетных экситонов, возникающих в результате триплет-триплетной аннигиляции; β_s — вероятность

[1] По сравнению со значением вероятности выживания, полученной без учета флуктуаций плотности дефектов, например при их периодическом распределении. Очевидно, $\Omega^п_{период}(t) = \Omega^п_{n=c_п^{-1}}(t)$.

излучательного распада синглетного экситона. При высокой концентрации примесей $c_п \gg c_т$ вклад в $\overline{\rho_s^п(t)}$ от кластеров, содержащих два триплетных экситона в начальный момент времени, будет доминирующим. Плотность синглетных экситонов $\rho_n^s(t)$ в кластере длины n связана со скоростью аннигиляции пары триплетных экситонов $R_n^{а(п)}(t)$ и скоростью мономолекулярного распада синглетного возбуждения равенством

$$\frac{d\rho_n^s(t)}{dt} = \exp(-2\beta_т t)\, R_n^{а(п)}(t) - \beta_s \rho_n^s(t), \tag{9}$$

где обусловленный аннигиляцией приток плотности синглетных экситонов определяется выражением

$$\exp(-2\beta_т t)\, R_n^{а(п)}(t) = -2 \int_0^n \frac{\partial \rho_n^п(x, y, t)}{\partial x}\Big|_{x=n-y} dy. \tag{10}$$

В кристалле со случайным распределением примесей, а также случайным начальным расположением триплетно возбужденных молекул наблюдаемой плотности синглетных экситонов соответствует усредненное значение

$$\overline{\rho_s^п(t)} = \frac{c_п^3}{2} \int_0^\infty dn n^2 \exp(-c_п n)\, \rho_n^s(t), \tag{11}$$

где

$$\rho_n^s(t) = \exp(-\beta_s t) \int_0^t \exp(\beta_s \tau - 2\beta_т \tau)\, R_n^{а(п)}(\tau)\, d\tau. \tag{12}$$

Из (9)—(12) с учетом (1), (2) имеем для кристалла с ловушками

$$\overline{\rho_s^л(t)} = 32 c_л^3 \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty dn n^2 e^{-c_л n} \sum_{i=2, 4, \ldots}^{\infty} \sum_{j=1, 3, \ldots}^{\infty} \frac{e^{-\beta_s t} - e^{-\frac{\pi^2}{n^2}(i^2+j^2)t - 2\beta_т t}}{\pi^2 (i^2+j^2) + (2\beta_т - \beta_s) n^2} \frac{i^2}{(i^2-j^2)^2} \tag{13}$$

и для кристалла с барьерами

$$\overline{\rho_s^б(t)} = 8 c_б^3 \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty dn n^2 e^{-c_б n} \left\{ \sum_{j=1, 3, \ldots} \frac{e^{-\beta_s t} - e^{\frac{\pi^2}{n^2} j^2 t - 2\beta_т t}}{(\pi^2 j^2 + (2\beta_т - \beta_s) n^2)\, j^2} + \right.$$
$$\left. + 2 \sum_{i=2, 4, \ldots} \sum_{j=1, 3, \ldots} \frac{e^{-\beta_s t} - e^{-\frac{\pi^2}{n^2}(i^2+j^2)t - 2\beta_т t}}{\pi^2 (i^2+j^2) + (2\beta_т - \beta_s) n^2} \frac{i^2+j^2}{(i^2-j^2)^2} \right\}. \tag{14}$$

Обсуждение точных зависимостей для интенсивностей ЗФЛ (13), (14) проведем в сравнении с предсказаниями, полученными на основе решения системы феноменологических уравнений

$$\frac{dc_т(t)}{dt} = -[\beta_т + c_л \gamma_з(t)]\, c_т(t) - \gamma_а(t)\, c_т^2(t),$$
$$\frac{dc_s(t)}{dt} = -\beta_s c_s(t) + \frac{1}{2} \gamma_а(t)\, c_т^2(t), \tag{15}$$

соответствующих рассматриваемому процессу (захват+аннигиляция) и весьма широко используемых при обработке экспериментальных результатов. В (15) c_s — средняя концентрация синглетных экситонов, $\gamma_{а(з)}(t)$ имеет смысл скорости аннигиляции (захвата на ловушку) триплетных экситонов. Одна из наиболее употребимых схем расчета $\gamma_{а(з)}(t)$ основана на теории Смолуховского [10], в которой многочастичная проблема описания процессов типа А+А → С (реакция аннигиляции), А+

$+\mathrm{B} \to \mathrm{B}$ (захват) и им подобных сводится к нахождению скоростей этих процессов по двухчастичной функции распределения для изолированной пары диффундирующих реагентов. В случае рассматриваемой здесь модели процессов аннигиляции и захвата полученные указанным путем выражения для $\gamma_{\text{а(з)}}(t)$ имеют вид (см., например, [11, 12])

$$\gamma_{\text{з}}(t) = 2/\sqrt{\pi t}, \quad \gamma_{\text{а}}(t) = 2\sqrt{2/\pi t}, \tag{16}$$

а их подстановка в решение системы (15) при условии $c_{\text{т}} \ll c_{\text{л}}$ и $c_s(0)=0$ дает

$$c_s(t) = ic_{\text{т}}^2(0)\sqrt{\frac{2}{\beta_s - 2\beta_{\text{т}}}}\exp\left[-\beta_s t - \frac{16c_{\text{л}}^2}{\pi(\beta_s - 2\beta_{\text{т}})}\right]\left\{\operatorname{erf}\left[-i\sqrt{(\beta_s - 2\beta_{\text{т}})\,t} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + i\frac{4c_{\text{л}}}{\sqrt{\pi(\beta_s - 2\beta_{\text{т}})}}\right] - \operatorname{erf}\left(i\frac{4c_{\text{л}}}{\sqrt{\pi(\beta_s - 2\beta_{\text{т}})}}\right)\right\}. \tag{17}$$

Отметим, что при сравнении (17) с точной зависимостью (13) следует учитывать связь $c_s = c_{\text{т}}^2\overline{\rho_s^{\text{л}}}$.

Рассмотрим типичную для молекулярных кристаллов ситуацию $\beta_s \gg \beta_{\text{т}}$. В случае больших времен из (13), (14) получаем

$$\overline{\rho_s^{\text{п}}(t)} = 36A_{\text{п}}\left(\frac{4}{3\pi}\right)^2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\tau_{\text{п}}^{1/6}\frac{c_{\text{п}}^2}{\beta_s}\exp\left[-\frac{3}{2}\tau_{\text{п}}^{1/3} - 2\beta_{\text{т}}t\right], \tag{18}$$

$$\tau_{\text{п}} \gg \max\{z^3, 1\}, \quad z \equiv c_{\text{п}}\beta_s^{-1/2}.$$

Отсюда видно, что хвост кинетической кривой ЗФЛ с точностью до множителя $\mathrm{const}\cdot\tau_{\text{п}}^{2/3}$ повторяет долговременную зависимость вероятности выживания пары аннигилирующих частиц в цепочке с примесями (6б). Таким образом, интенсивность ЗФЛ в данном случае определяется характеристикой скоррелированного движения изолированной пары, вопреки интуитивному ожиданию пропорциональности $\Phi(t)$ квадрату концентрации триплетных экситонов, которое подкрепляется и оценкой, следующей из решения (15), т. е. в приближении среднего поля. Фактическое отличие предсказаний, основанных на феноменологическом и использованном здесь микроскопическом подходах расчета $\Phi(t)$, проявляется в заметной разнице между зависимостью (18) и следующей из (17) для больших времен

$$c_s(t) \sim \tau_{\text{л}}^{-1/2}\exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{5}\,\pi^{3/2}}\tau_{\text{л}}^{1/2} - 2\beta_{\text{т}}t\right), \tag{19}$$

$$1 \ll \sqrt{\beta_s t} \ll z, \quad z \gg 1.$$

В связи с полученной для $\overline{\rho_s^{\text{л}}(t)}$ зависимостью заметим, что возможность наблюдения ее по спаду интенсивности ЗФЛ и на этом же образце зависимости (7б) по ослаблению экситонной фосфоресценции (причем в хорошо разделенных областях спектра, так что возможна одновременная регистрация флуоресценции и фосфоресценции) позволяет проверить предсказание о пятикратном различии характерных временны́х масштабов изменения $\overline{\rho_s^{\text{л}}(t)}$ и $\overline{\rho_{\text{т}}(t)}$ на больших временах, что представляется весьма полезным в плане проверки использованных здесь, как и во многих других работах, модельных представлений о процессах аннигиляции и захвата триплетных экситонов.

Асимптотика $\overline{\rho_s^{\text{б}}(t)}$, как следует из (14), идентична рассмотренной с точностью до замены $\tau_{\text{л}} \to \tau_{\text{б}}$, так что в квазиодномерных кристаллах без ловушек, но с дефектами-барьерами следует также ожидать экспоненциальной зависимости ЗФЛ, пропорциональной $\exp(-\mathrm{const}\cdot t^{1/3})$. В идеальных бесконечных одномерных системах, как известно, имеем $|dc_{\text{т}}/dt| \sim t^{-3/2}$ на временах $c_{\text{т}}^{-2}(0) \ll t \ll \beta_{\text{т}}^{-1}$ (т. е. концентрация триплетных экситонов уже заметно уменьшилась в результате аннигиляции, но в то же время канал бимолекулярной гибели остается еще доминирующим), откуда

$$\Phi(t) \sim t^{-3/2}, \quad \beta_s t \gg 1. \tag{20}$$

Эта оценка следует из решения (15) при $c_л = 0$, а также из точного решения задачи аннигиляции в одном измерении [13]. Итак, эффект клетирования триплетных экситонов при введении примесей, играющих роль потенциальных барьеров, должен проявиться в качественном изменении закона спада ЗФЛ: от степенно́го (20) в кристалле без дефектов к экспоненциальному (19) (где вместо $\tau_л$ фигурирует $\tau_б$) в кристалле с примесями-барьерами, причем оценки показывают (по этому поводу см. [14]), что величина $c_б$ может быть весьма малой (даже неконтролируемой), а проявление эффекта клетирования при этом весьма существенным.

Подчеркнем, что наблюдение предсказываемого влияния дефектов-барьеров на кинетику ЗФЛ возможно только на временах, меньших или сравнимых со временем перескока экситона через барьер. На больших в указанном масштабе временах движение экситонов может приобрести характер случайных блужданий по случайной решетке, образованной клетками [15]. Если такой эффект действительно имеет место и, кроме того, движение экситонов остается преимущественно одномерным, то спад $\Phi(t)$ в кристалле с дефектами-барьерами будет описываться той же зависимостью, что и в идеальном кристалле, но с уменьшенным коэффициентом диффузии, оценка которого приведена в [15].

Помимо асимптотики (18), из (13), (14) следует еще одна характерная зависимость интенсивности ЗФЛ вблизи ее максимума

$$\overline{\rho_s^п(t)} \sim \exp(-\beta_s t) \left\{1 - \sqrt{\frac{\pi}{6}}\, \tau_п^{5/6} \exp\left(-\frac{3}{2}\tau_п^{1/3}\right)\right\}, \tag{21}$$

$$1 \ll \tau_п \ll z^3, \quad z \gg 1$$

— промежуточная асимптотика, показывающая, что кинетика ЗФЛ в указанном временно́м интервале при $z \gg 1$ определяется характером зависимости $\overline{\Omega^п(t)}$ на больших временах. Если же рассматриваемый участок кинетической кривой ЗФЛ описывать исходя из (17), то получим

$$c_s(t) \sim \exp(-\beta_s t) \left\{1 - \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{5}\,\pi^{3/2}}\tau_л^{1/2} - 2\beta_т t\right)\right\}, \tag{22}$$

$$1 \ll \sqrt{\beta_s t} \ll z, \quad z \gg 1.$$

Уже простое сравнение (21) и (22) показывает, что в данном случае учет флуктуаций плотности примесей существен для определения положения и формы максимума временно́й зависимости ЗФЛ, а также установления связи указанных характеристик кинетической кривой $\Phi(t)$ с величиной концентрации примесей и коэффициента диффузии триплетных экситонов.

На малых временах из (13), (14) следует

$$\overline{\rho_s^п(t)} = -i\sqrt{\frac{2}{\beta_s}}\, c_п \exp(-\beta_s t)\, \mathrm{erf}\left(i\sqrt{\beta_s t}\right) =$$

$$= \begin{cases} 2\sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\, c_п \sqrt{t}, & \beta_s t \ll 1, \\ \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\, \dfrac{\exp(-2\beta_т t)}{\beta_s t^{1/2}}, & 1 \ll \beta_s t \ll z^{-2}, \quad z \ll 1, \end{cases} \tag{23}$$

причем, как и ожидалось, предельные зависимости (23) в точности совпадают с (17) при указанных ограничениях на временны́е интервалы. Таким образом, при $z \ll 1$ («быстрое» высвечивание синглетных экситонов) феноменологические уравнения (15) вместе с определениями (16) достаточно точно описывают разгорание и спад ЗФЛ в кристаллах с большой концентрацией ловушек (но не барьеров), и только для определения асимптотического хвоста свечения синглетных экситонов требуется строгий учет флуктуаций плотности ловушек. При $z \gg 1$ выход на асимптотический вид зависимости вероятности выживания пары аннигилирующих экситонов происходит на временах $\leqslant \beta_s^{-1}$, поэтому флуктуационное замедление существенно для определения большей части кинетической кривой ЗФЛ, а описание на основе (15), (16) может быть использовано, строго говоря, лишь на начальном участке разгорания ЗФЛ.

Литература

[1] *Hochstrasser R. M., Whiteman J. D.* J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, N 12, p. 5942—5958.
[2] *Карачевцев В. А.* ФТТ, 1986, т. 28, № 5, с. 1400—1407.
[3] *Dlott D. D., Fayer M. D., Wieting R. D.* J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 6, p. 2752—2762.
[4] *Балагуров Б. Я., Вакс В. Г.* ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5 (11), с. 1939—1946.
[5] *Rodrigues W. J., Auerbach R. A., McPherson G. L.* J. Chem. Phys., 1986, vol. 85, N 11, p. 6442—6448.
[6] *Buijs M., Blasse G.* J. Luminescence, 1986, vol. 34, N 4, p. 263—278.
[7] *Buijs M., Vree J. I., Blasse G.* Chem. Phys. Lett., 1987, vol. 137, N 4, p. 381—385.
[8] *Гайдидей Ю. Б., Зозуленко И. В., Онипко А. И.* Препринт ИТФ-88-25Р. Киев, 1988. 20 с.
[9] *Onipko A. I., Malysheva L. I., Zozulenko I. V.* Preprint ITP-87-43E. Kiev, 1987. 32 p.; Chem. Phys., 1988, in press.
[10] *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Брауновское движение. М.: ОНТИ, 1936. 417 с.
[11] *Онипко А. И.* Физика многочастичных систем, 1982, в. 2, с. 60—85.
[12] *Gosele U.* Reaction kinetics and diffusion in condensed matter. Stutgart: Habilitationsschrift, 1983. 195 p.
[13] *Лушников А. А.* ЖЭТФ, 1986, т. 91, № 4 (10), с. 1376—1383.
[14] *Онипко А. И.* ТЭХ, 1988, т. 24, № 1, с. 8—13.
[15] *Wieting R. D., Fayer M. D., Dlott D. D.* J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, N 5, p. 1996—2010.

Институт теоретической физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
14 марта 1988 г.