

т. е. растворы можно считать бесконечно разбавленными, а значения D не зависящими от C .

Таким образом, проведенный анализ позволяет заключить, что метод регистрации ВФПО является весьма перспективным для изучения диффузионных характеристик разбавленных растворов и компонентов биологических мембран, в частности фосфолипидов, гликолипидов, протеинов. С учетом того, что MV этих веществ существенно больше, чем рассмотренных нами красителей, следует ожидать соответственного уменьшения D на один-два порядка. Это открывает возможности изучения латеральной диффузии компонентов клеточных мембран при микрооблучении клеток.

В этой связи следует отметить также перспективность использования для исследования мембран и их моделей методом регистрации ВФПО таких красителей, как изотиоцианаты флуоресцеина, родамина и антрацена. Эти красители необратимо реагируют со свободными амино- и сульфогидрильными группами белка. При этом структура и размеры молекул белка изменяются минимально.

В литературе отсутствуют данные о поступательной диффузии упомянутых выше красителей. Существуют методы расчета констант переноса (например, на основе критических параметров [3, 4]). Однако точность этих методов невысока. Метод регистрации ВФПО, основанный на непосредственных измерениях, характеризуется высокой точностью и применим к исследованию медленных диффузионных процессов, а также для оценки таких процессов переноса, как электрофорез, конвекционные потоки, для анализа взаиморасположения подвижных и неподвижных флуорофоров на поверхности живой клетки.

SUMMARY. The method of fluorescence recovery after photobleaching has been used for determination of diffusion characteristics of diluted solutions of such dyes as rhodamine 6G, fluorescein and coriphosphine. The laser beam is focused into the fluorescent sample during a short period of time and, after bleaching the recovery of fluorescence due to diffusion of the intact chromophore molecules is monitored with the same attenuated laser beam. The method is promising for the membrane surface diffusion investigation.

1. *Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics / D. Axelrod, D. E. Koppel, J. Schlessinger et al. // Biophys. J. — 1974 — 16, N 10. — P. 1055—1069.*
2. *Dynamics of fluorescence marker concentration as a probe of mobility / D. E. Koppel, D. Axelrod, J. Schlessinger et al. // Ibid. — P. 1315—1329.*
3. *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1971. — 720 с.
4. *Базаров Е. Н., Герасимов Г. А., Посудин Ю. И.* Определение констант переноса молекулы OsO_4 . // ЖФХ. — 1975. — 49, № 10. — С. 2666—2667.

Укр. с.-х. акад., Киев

Получено 18.02.85,
в окончательном варианте — 30.05.85

УДК 535.373.2

Л. И. Гальчук, А. И. Онипко

ТЕОРИЯ МИГРАЦИИ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ЭКСИТОНОВ К ДЕТЕКТОРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ КРИСТАЛЛОВ

1. Определение модели и постановка задачи

С переносом энергии возбуждения экситонами малого радиуса связаны явления сенсibilизированной люминесценции, темновой фотопроводимости и многие другие [1, 2], поэтому определение коэффициента

диффузии D — одна из центральных задач физики молекулярных кристаллов.

Классический экспериментальный метод определения D предложен в [3]. Сущность его состоит в измерении интенсивности люминесценции слоя детекторных молекул, нанесенного на поверхность кристаллической пластины. Однородное вдоль пластины возбуждающее излучение падает на противоположную, свободную от детектора, поверхность кристалла. Благодаря диффузии экситонов детекторная люминесценция (ДЛ) является, в основном, следствием переноса энергии возбуждения по монослоям кристалла к слою детектора, а ее интенсивность — мерой D .

В [3] и последующих экспериментальных исследованиях [4, 5] сопоставлялись наблюдаемый выход ДЛ и его теоретическое значение, полученное из решения одномерного уравнения диффузии при условии идеального отражения экситонов от освещенной границы и идеального их поглощения на границе с детектором. В этом случае теория не содержит иных параметров, кроме D (точнее, длины диффузионного смещения l_D) и коэффициента поглощения возбуждающего света, определяемого в независимых экспериментах. Поэтому совпадение теоретического значения выхода ДЛ с экспериментальным дает значение D в направлении миграции возбуждения. Однако значения D в разных экспериментах оказались различающимися на порядок: для кристалла антрацена l_D составляет примерно 500 Å [3], 1300 Å [4], 3800 Å [5] при комнатной температуре. Анализ причин столь большой неопределенности в получаемых значениях D был проведен в [6].

В [6] сформулирована более строгая теория миграции экситонов к детектору, основанная на уравнениях случайных блужданий

$$d\rho_i/dt = -(W_{i,\rightarrow} + W_{i,\leftarrow})\rho_i + W_{i-1,\rightarrow}\rho_{i-1} + W_{i+1,\leftarrow}\rho_{i+1}, \quad i = \overline{0, n}, \quad (1)$$

где $\rho_i(t) = \bar{\rho}_i(t) \exp(\beta t)$, $\bar{\rho}_i(t)$ — плотность экситонов в i -м молекулярном слое ($i = 0$ — свободная поверхность, $i = n$ — детекторный слой) в момент времени t , β — время мономолекулярной гибели возбуждения. В соответствии с постановкой задачи $W_{-1,\rightarrow} = W_{0,\leftarrow} = W_{n+1,\leftarrow} = 0$, $W_{n,\rightarrow} = \beta_d - \beta$, β_d — вероятность излучения экситонов в детекторном слое. В [6] принято во внимание отличие детектора от прочих слоев: $W_{n-1,\rightarrow}$ — вероятность захвата экситона детектором в единицу времени, $W_{n,\leftarrow}$ — вероятность обратного перехода. Все другие вероятности прыжков экситона между монослоями кристалла полагались одинаковыми: $W_{0,\rightarrow} = W_{i,\rightarrow} = W_{n-1,\leftarrow} = W$ при $i = 1, 2, \dots, n-2$.

В рамках этой модели было показано, что значения $D = Wa^2$ (a — расстояние между монослоями), получаемые из сравнения теории с экспериментом, существенно зависят от $W_{n-1,\rightarrow}W^{-1}$, так что оценка D в предположении идеального поглощения детектором ($W_{n-1,\rightarrow} \rightarrow \infty$) может на порядки отличаться от получаемой при конечных значениях указанного параметра. В связи с необходимостью включения в теорию новых параметров в [7, 8] предложены эксперименты, позволяющие определить D с учетом неидеальности поглощения детектора.

Таким образом, в [6] убедительно продемонстрирована сильная зависимость эффективности переноса энергии возбуждения на детектор от его характеристик, иными словами, от условий движения экситона вблизи границы. Вместе с тем предложенную в [6] модель вряд ли можно признать реалистичной. Неясными остаются и критерии достоверности значений D , получаемых по методу [7, 8], так как при дальнейшем усовершенствовании модели появятся новые параметры, роль которых в рамках теории Кенкре и Вонга предсказать невозможно.

Влияние границ, т. е. зависимость $W_{i,\rightarrow}$ от индекса при близких к нулю и n его значениях, связано не только с детекторным слоем, но и с различием характеристик поверхностных и внутренних монослоев

кристалла. Это различие обусловлено тем, что энергия молекул на поверхности, в частности энергия возбуждения, иная, чем вдали от нее. В характеристиках экситонных спектров указанное различие может проявиться в образовании уровней поверхностных экситонов [9—11], существование которых в молекулярных кристаллах подтверждено экспериментально [12—14]. Чувствительной к положению уровня энергии возбуждения является вероятность прыжка некогерентного экситона.

Из-за короткодействующего характера электростатического взаимодействия в молекулярных кристаллах наибольшим эффектом смещения уровня возбуждения будет для молекул, лежащих в поверхностных монослоях [1, 9—12]. В соответствии с этим в теоретической модели, помимо отличия $W_{n-1,\rightarrow}$, $W_{n,\leftarrow}$ от W , учтенного в [6], необходимо принять во внимание, что $W_{0,\rightarrow} \neq W_{1,\leftarrow} \neq W_{n-2,\rightarrow} \neq W_{n-1,\leftarrow} \neq W$. Важность учета сдвига уровней возбуждения молекул вблизи поверхности раздела продемонстрирована в [15] (см. также [1]), где на основе численного решения уравнения, аналогичного (1), исследовано влияние контакта молекулярный кристалл — сильно поляризующая среда (металл, полупроводник) на перенос и поверхностное тушение некогерентных экситонов. Однако в [15] обсуждались только характеристики стационарного переноса и не принималась во внимание конечность толщины пластины молекулярного кристалла.

Как и в [6—8, 15], будем использовать приближение ближайших соседей для вероятности прыжка некогерентного экситона между молекулами, основанного на быстром убывании этой величины с расстоянием. Следует отметить, что при учете различий в положениях уровней энергии возбуждения молекул в глубине кристалла ϵ , на его поверхности ϵ_s и молекул детекторного слоя ϵ_d возможно нарушение условий применимости приближения ближайших соседей. Например, если $\epsilon_s - \epsilon = \Delta$ окажется много больше тепловой энергии kT , то вероятность прямого прыжка возбуждения с $(n-2)$ -го на n -й слой будет больше, чем вероятность такого же перехода, но через $(n-1)$ -й слой. Подобные ситуации, требующие выхода за рамки приближения ближайших соседей, нами не рассматриваются.

В отличие от [6—8] учтем зависимость вероятности прыжка от расстояния до поверхностей кристаллической пластины. Эти поверхности в экспериментах [3—5] для кристаллов типа антрацена и нафталина совпадают с кристаллографической плоскостью ab , перпендикулярно которой экситонные зоны узкие. Поэтому предположение о некогерентном характере движения экситона между монослоями кристалла, реализующемся при сильной, по сравнению с резонансным взаимодействием, экситон-фононной связи, представляется разумным при не слишком низких температурах (см. по этому поводу обсуждение в [1]).

В рамках сформулированной модели переноса энергии возбуждения на детектор ниже обсуждается зависимость квантового выхода и наблюдаемой скорости спада интенсивности \bar{J} в тонких пластинах молекулярных кристаллов от параметров системы.

2. Общие соотношения

Для исследования характеристик \bar{J} удобно перейти к лаплас-образам временной зависимости $\rho_i(t) \rightarrow \bar{\rho}_i(s)$. Проведя в (1) преобразование Лапласа, получим

$$\begin{aligned} (s + W_{0,\rightarrow}) \bar{\rho}_0 &= \rho_{0,0} + W_{1,\leftarrow} \bar{\rho}_1, \\ (s + W_{i,\rightarrow} + W_{i,\leftarrow}) \bar{\rho}_i &= \rho_{i,0} + W_{i-1,\rightarrow} \bar{\rho}_{i-1} + W_{i+1,\leftarrow} \bar{\rho}_{i+1}, \quad i = \overline{1, n-1}, \quad (2) \\ (s + W_{n,\rightarrow} + W_{n,\leftarrow}) \bar{\rho}_n &= \rho_{n,0} + W_{n-1,\rightarrow} \bar{\rho}_{n-1}, \end{aligned}$$

где начальное распределение, адекватное условиям эксперимента, имеет вид

$$\rho_{m,0} = \left[\sum_{l=0}^{n-1} \exp(-kl) \right]^{-1} \exp(-km), \quad \rho_{n,0} = 0, \quad (3)$$

k — коэффициент поглощения в единицах a^{-1} .

Выразим решение (2) через непрерывные целые дроби, определенные соотношением

$$F_i(s) = W_{i,\rightarrow} - W_{i,\leftarrow} - \frac{W_{i-1,\rightarrow}W_{i,\leftarrow}}{s + F_{i-1}(s)}, \quad i = \overline{1, n}, \quad (4)$$

где подразумевается, что $F_0(s) = W_{0,\rightarrow}$. С помощью (4) систему (2) можно переписать в эквивалентной форме

$$\tilde{\rho}_i = Q_i + (1 - \delta_{i,n}) q_i \tilde{\rho}_{i+1}, \quad (5)$$

где

$$q_i = \frac{W_{i-1,\leftarrow}}{s - F_i(s)}, \quad Q_i = W_{i,\rightarrow}^{-1} \sum_{m=0}^i \rho_{m,0} \prod_{k=m}^i \frac{W_{k,\rightarrow}}{s + F_k(s)}. \quad (6)$$

Последовательным исключением неизвестных из (5) найдем решение (2):

$$\tilde{\rho}_i = Q_i + (1 - \delta_{i,n}) \sum_{l=i+1}^n Q_l \prod_{k=i}^{l-1} q_k. \quad (7)$$

Представление лаллас-образов через целные дроби позволяет получить компактные выражения для моментов интересующей нас функции $\eta_a(t) = \beta \rho_{a,0} \exp(-\beta t)$:

$$\eta_a^{(m)} = \int_0^{\infty} t^m \rho_a(t) dt = (-1)^m \beta_a \frac{d^m \tilde{\rho}_n(s)}{ds^m} \Big|_{s=\beta}, \quad m = 0, 1, \dots, \quad (8)$$

которые соответствуют наблюдаемым характеристикам ДЛ. Необходимые для расчета (8) значения целных дробей и их производных при малых значениях аргумента легко вычисляются по рекуррентной формуле (4). В частности,

$$\begin{aligned} F_i(\infty) &= W_{i,\rightarrow}, \quad F'_0 = 0, \quad F'_i(0) = R_i^{-1} \sum_{l=0}^{i-1} R_l, \quad F''_0 = 0, \\ F'_i(\infty) &= -2R_i^{-1} \sum_{k=0}^{i-1} \left(\sum_{l=0}^k R_l \right)^2 (W_{k,\rightarrow} R_k)^{-1}, \dots, \quad R_0 = 1, \\ R_i &= \frac{W_{0,\rightarrow}}{W_{i,\leftarrow}} \prod_{k=1}^{i-1} \frac{W_{k,\rightarrow}}{W_{k,\leftarrow}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Приведенных соотношений достаточно для нахождения первых двух моментов (8), определяющих квантовый выход и эффективную скорость спада интенсивности ДЛ.

3. Квантовый выход ДЛ

Рассмотрим перенос энергии возбуждения на детектор в тонких кристаллах $l_D = (W\beta^{-1})^{1/2} \gg n$ (l_D — в единицах a), когда влияние обеих границ наиболее значительно. В случае молекулярных кристаллов W обычно превышает β на четыре, пять и более порядков, поэтому, определяя

характеристики ДЛ, будем считать β малым параметром. Разлагая по нему величины $F_i(\beta)$, фигурирующие в точном определении квантового выхода ДЛ ($\eta_d^{(0)} = \beta_d \rho_n(\beta) = \beta_d Q_n(\beta)$), и используя (9), найдем

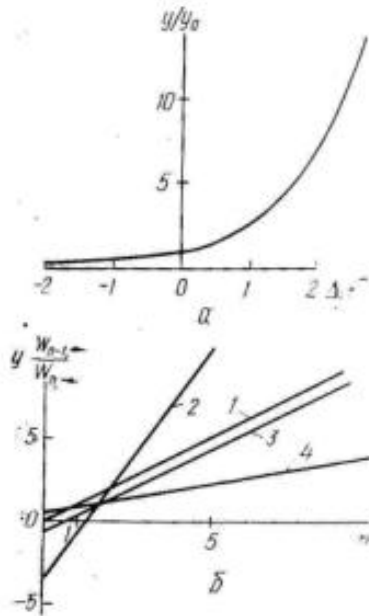
$$(\eta_d^{(0)})^{-1} = 1 + \beta \beta_d^{-1} R_n^{-1} \sum_{i=0}^{n-1} R_i. \quad (10)$$

Условия справедливости (10) в самом общем виде выражаются неравенствами

$$\beta W_{i,\rightarrow}^{-1} \ll 1, \quad \beta \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\sum_{l=0}^k R_l}{W_{k,\rightarrow} R_k} \ll 1. \quad (11)$$

В частном случае $W_{i,\rightarrow} = W$ (11), очевидно, эквивалентно условию малой толщины кристалла. Дополнительные к нему ограничения на β , возникающие из-за учета отличий вероятностей прыжков экситона вблизи границ от W , обсудим ниже в рамках конкретной модели. Здесь же укажем, что доступным экспериментальным критерием применимости (10) для описания квантового выхода ДЛ является независимость $\eta_d^{(0)}$ от коэффициента поглощения возбуждающего излучения.

Отличие поверхностных слоев от внутренних, т. е. учет уровней поверхностных



a — зависимость y/y_0 от Δ/kT при $n = 50$, рассчитанная по формуле (12), где $W_{0,\rightarrow} W_{1,\leftarrow}^{-1} = \exp(\Delta'/kT)$, $W_{n-2,\rightarrow} W_{n-1,\leftarrow}^{-1} = \exp(-\Delta'/kT)$, $\Delta'/kT = 1$; b — зависимость y (n) при различных энергиях возбуждения поверхностных молекул: 1 — $\Delta = \Delta' = 0$; 2, 3, 4 — $\Delta'/kT = 1$, $\Delta/kT = 1$ (2), 0 (3), -1 (4); при комнатной температуре для кристалла антрацена $\Delta'/kT \approx 1$ [12 — 14]

экситонов, может существенным образом повлиять на выход ДЛ. В частности, для принятой в разд. 1 модели переноса выражение (10) преобразуется к виду

$$y = \beta_d \beta^{-1} (\eta_d^{-1} - 1) = A + Bn, \quad (12)$$

где

$$A = \frac{W_{1,\leftarrow} W_{n-1,\leftarrow} W_{n,\leftarrow}}{W_{0,\rightarrow} W_{n-2,\rightarrow} W_{n-1,\rightarrow}} \left[1 + \frac{W_{0,\rightarrow}}{W_{1,\leftarrow}} \left(\frac{W_{n-2,\rightarrow}}{W_{n-1,\leftarrow}} - 2 \right) \right], \quad (13)$$

$$B = \frac{W_{n-1,\leftarrow} W_{n,\leftarrow}}{W_{n-2,\rightarrow} W_{n-1,\rightarrow}}.$$

На рисунке, a приведена зависимость y от $\Delta = \epsilon_S - \epsilon$. Как видно из приведенной кривой, отклонение y от y_0 (y_0 — значение y при $\Delta = \Delta' = 0$; Δ' имеет тот же смысл, что и Δ , для свободной от детектора пластины кристалла) возрастает с увеличением $|\Delta|$.

Экспериментальная проверка зависимости (12), для которой достаточно лишь трех значений $\eta_d^{(0)}$ для кристаллов различных толщин, представляется удобным способом проверки исходных положений теории. Действительно, при выполнении условия идеального поглощения $W_{n-1,\rightarrow} \rightarrow \infty$, принятого в [3 — 5], в отличие от случая толстых кристаллов должно

наблюдаться полное подавление собственной люминесценции кристалла $\eta_d^{(0)} = 1$. При конечных значениях $W_{n-1, \rightarrow}$, если можно пренебречь различием вероятностей $W_{0, \rightarrow}$, $W_{1, \leftarrow}$, $W_{n-2, \rightarrow}$, $W_{n-1, \leftarrow}$ от W (что предполагалось в [6—8]), прямая $y(n)$ будет проходить через начало координат. Пересечение этой прямой с осями y и n означает необходимость учета искажений поверхностных монослоев кристалла, причем отсечка A по оси y является мерой изменения энергии возбуждения поверхностных молекул кристалла, а ее знак может определять знаки сдвига уровней возбуждения. Например, энергия возбуждения молекул на свободной поверхности кристалла антрацена выше, чем внутри [12—14], так что $W_{1, \leftarrow}/W_{0, \rightarrow} < 1$. Если детекторные молекулы существенно не влияют на этот сдвиг или по крайней мере не изменяют его знака, то $W_{n-2, \rightarrow}/W_{n-1, \leftarrow} < 1$, следовательно, $A < 0$. Положительное же значение A свидетельствовало бы о существенном понижении энергии возбуждения поверхностных молекул кристалла при нанесении детекторного слоя (рисунок, б). В отличие от A наклон прямой B не содержит информации о различиях поверхностных монослоев кристалла, так как вследствие принципа детального равновесия значение B определяется только положением уровня детектора, на который происходит захват экситона, по отношению к энергии возбуждения молекул внутри кристалла.

На приведенных на рисунке зависимостях выбором масштаба по оси y исключена величина $W_{n-1, \rightarrow}/W_{n, \leftarrow}$, зависящая от ϵ_d в единицах kT . Поэтому абсолютная величина отсечки и, следовательно, возможность ее экспериментального обнаружения зависят от ϵ_d . Подчеркнем также, что в пределах экспериментальной ошибки измерений $\eta_d^{(0)}$ вклад уровней поверхностных экситонов в зависимость квантового выхода ДЛ от толщины пластины может не быть замеченным вследствие неоднозначности определения константы A по данным измерений (сравни прямые 1 и 3 рисунка, б). Однако при $|\Delta|/kT \gg 1$ отклонение зависимости $y(n)$ от предсказанной теоретически без учета отличия уровней возбуждения поверхностных молекул кристалла от объемных является достаточным, чтобы быть обнаруженным экспериментально (сравни прямую 1 с 2, 4). Дополнительную возможность установления эффекта зависимости $\eta_d^{(0)}$ от Δ и Δ' и оценки значений параметров теории представляют измерения $\eta_d^{(0)}$ при различных значениях температуры (рисунок, а).

В заключение обсуждения зависимости $\eta_d^{(0)}$ от параметров системы отметим, что квантовый выход (10) не зависит от D и k . Обычно для справедливости этого вывода предполагается достаточным выполнение неравенства $l_D \gg n$. Возможны, однако, случаи (поверхностные слои представляют собой глубокую ловушку для экситона; переход экситона на слой, граничащий с детектором, связан с преодолением высокого потенциального барьера и т. п.), когда указанного условия недостаточно. Общие ограничения на параметры системы, при соблюдении которых выход ДЛ описывается формулой (10), имеют вид (11).

В частности, для обсуждаемой модели сдвиги уровней возбуждения Δ и Δ' должны удовлетворять неравенствам

$$\frac{\beta}{W_{n-2, \rightarrow}} n \ll 1, \quad \frac{\beta}{W_{n-1, \rightarrow}} n \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \quad \frac{\beta}{W_{n-1, \rightarrow}} \exp(\Delta - \Delta') \ll 1, \dots,$$

следующим из (11) дополнительно к условию $\frac{W}{\beta} \gg n^2$. Как видно, реальной является и такая ситуация, когда при малой толщине кристалла нельзя ограничиться приближением (10), а учет высших членов разложения $\eta_d^{(0)}(\beta)$ по β приведет к зависимости выхода ДЛ от D и k . При значениях параметров, использованных для иллюстративных расчетов, неравенства (11) выполняются.

4. Эффективная скорость спада интенсивности ДЛ

Первому и последующим моментам (8) можно сопоставить наблюдаемые характеристики временной зависимости интенсивности ДЛ. В частности, $\eta_d^{(1)}$ связан с эффективной скоростью спада интенсивности ДЛ, определяемой по показателю экспоненты функции $\eta_d^{app}(t) = \text{const} \exp(-\beta_{\text{eff}} t)$. Параметры этой функции, аппроксимирующей поведение $\eta_d(t)$ на больших временах, выбираются из условия совпадения нулевого и первого моментов, вычисленных с помощью $\eta_d^{app}(t)$, с точными.

Согласно данному определению,

$$\beta_{\text{eff}} = \eta_d^{(0)} (\eta_d^{(1)})^{-1}. \quad (14)$$

Расчет $\eta_d^{(1)}$ по формулам (7) — (9) аналогичен проведенному для $\eta_d^{(0)}$, т. е. с учетом неравенств (11) точное выражение $\eta_d^{(1)}(\beta)$ разлагается по β . В случае произвольного числа искаженных монослоев такой расчет дает

$$\beta_{\text{eff}} = \left[\frac{\eta_d^{(0)}}{\beta_d} \frac{1}{R_n} \sum_{l=0}^{n-1} R_l + \sum_{m=0}^{n-1} \rho_{m,0} \sum_{l=m}^{n-1} \frac{\sum_{i=0}^l R_i}{W_{l \rightarrow R_l}} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Выражение (15) имеет характерную структуру. Пропорциональное $\eta_d^{(0)}$ слагаемое не зависит от неравновесных параметров, определяющих перенос возбуждения. Зависит от них только второй член в квадратных скобках. Как видно, при достаточно большой скорости перескоков экситона между слоями вклад первого слагаемого в β_{eff} будет доминирующим. Наоборот, при больших значениях β_d (критерий приведен ниже) β_{eff} лимитируется скоростью передачи энергии возбуждения между слоями. Именно этот случай представляет наибольший интерес в плане определения возможности получения информации о D по измеренной на опыте скорости спада интенсивности ДЛ. Поэтому рассмотрим его более подробно в рамках модели, предложенной в разд. 1.

При однородном начальном распределении энергии возбуждения по кристаллу ($k=0$), наиболее вероятном для тонких пластин, (15) можно привести к виду

$$\beta_{\text{eff}} = W \left(\sum_{i=0}^3 A_i n^{i-1} \right)^{-1}, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{W}{W_{0 \rightarrow}} \left(1 - \frac{W_{1 \leftarrow}}{W_{n-2 \rightarrow}} \right) + 2 \frac{W}{W_{n-2 \rightarrow}} - 2, \\ A_1 &= \frac{11}{3} + \frac{W}{W_{n-1 \rightarrow}} - \frac{3}{2} \frac{W_{1 \leftarrow}}{W_{0 \rightarrow}} - \frac{W}{W_{n-2 \rightarrow}} + \\ &+ W \left(\frac{1}{W_{n-1 \rightarrow}} + \frac{1}{W_{n-1 \leftarrow}} \right) \left(\frac{W_{1 \leftarrow}}{W_{0 \rightarrow}} - 2 \right) \frac{W_{n-1 \leftarrow}}{W_{n-2 \rightarrow}}, \\ A_2 &= \frac{1}{2} \frac{W_{1 \leftarrow}}{W_{0 \rightarrow}} + W \left(\frac{1}{W_{n-1 \rightarrow}} + \frac{1}{W_{n-1 \leftarrow}} \right) \frac{W_{n-1 \leftarrow}}{W_{n-2 \rightarrow}} - 2, \\ A_3 &= \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (17)$$

При переходе от (15) к (16) использованы модельные предположения разд. 1 о величинах $W_{i \rightarrow}$, а слагаемое, пропорциональное $\eta_d^{(0)}$, опущено.

Как видно из (16) и (17), коэффициент при n^2 в зависимости β_{eff}/W от толщины кристалла не зависит от параметров системы в отличие от A_0, A_1, A_2 . Легко убедиться, что указанное значение A_3 сохраняется (при $k=0$) и в случаях большего и меньшего числа искаженных монослоев кристалла. Таким образом, принципиально возможна реализация такой ситуации, когда при достаточно больших n , независимо от условий движения экситона вблизи границ, имеем

$$\beta_{\text{eff}} \approx 3W/n^2, \quad (18)$$

что позволяет определить D по наблюдаемому значению скорости спада интенсивности ДЛ. Экспериментальной проверкой получаемой таким способом оценки D может служить обратная пропорциональность измеряемых значений скорости спада интенсивности ДЛ квадрату толщины пластины.

Возникает вопрос, насколько чувствителен результат (18), соответствующий $k=0$, к выбору начальных условий. Из-за громоздкости не приводим явного выражения для β_{eff} в рассматриваемой модели в случае общего вида начальных условий (3). Однако и так ясно, что в знаменателе (15) можно провести классификацию слагаемых по предельному переходу $k \rightarrow 0$, т. е. записать его в виде аналога суммы, фигурирующей в (16). Можно показать, что в случае $k \rightarrow \infty$ ($\rho_{m,0} = \delta_{m,0}$) $A_3 = 1/2$. Это значение соответствует максимальной ошибке определения W по β_{eff} из (18), которая может возникнуть из-за неточности выбора начального условия для описания эксперимента.

Остановимся на ориентировочных оценках параметров системы, при которых справедливо равенство (18). Оно получено в предположении (помимо (11)), что первым слагаемым в (15) можно пренебречь и квадратичное по толщине слагаемое в (16) является доминирующим. Это налагает определенные ограничения на параметры системы, в которой можно ожидать спада интенсивности ДЛ с константой спада (18). Наиболее существенные из них — ограничения снизу на β_d и n . Для рассматриваемой модели из сравнения (18) с (15) следует

$$\left[1 + \frac{W_{1,\leftarrow} W_{n-1,\leftarrow}}{W_{0,\rightarrow} W_{n-2,\rightarrow}} + (n-2) \frac{W_{n-1,\leftarrow}}{W_{n-2,\rightarrow}} \right] \frac{W_{n,\leftarrow}}{W_{n-1,\rightarrow}} \eta_d^{(0)} \ll \frac{\beta_d}{W} \frac{n^2}{3}. \quad (19)$$

Наиболее интересна в практическом отношении ситуация, когда $\eta_d^{(0)}$ не мало. Тогда должны выполняться условия $W_{n,\leftarrow}/W_{n-1,\rightarrow} \ll 1$ или $\beta/\beta_d \ll 1$ или оба одновременно. В этом случае можно полагать, что неравенство (19) будет удовлетворяться в широком интервале значений Δ, Δ' при $n \gtrsim 10$ и $W/\beta_d \ll 1$.

Отклонение зависимости $\beta_{\text{eff}}(n)$ от описываемой (18) может быть также связано с большими значениями коэффициентов A_0, A_1, A_2 , а при $n \gtrsim 10$ — с конкуренцией слагаемых $A_2 n$ и $n^2/3$. Чтобы учесть различия поверхностных монослоев кристалла, будем ориентироваться на данные по кристаллу антрацена для синглетных экситонов. Исходя из принципа детального равновесия, положим $W_{1,\leftarrow}/W_{0,\rightarrow} \approx 0,3$, что соответствует $\varepsilon_S - \varepsilon \sim 200 \text{ см}^{-1}$ [12—14] при комнатной температуре. Для кристалла без детектора $W_{n-2,\rightarrow}/W_{n-1,\leftarrow} \approx 0,3$. Подставляя это значение в (17), получим $|A_2| \ll 2$, так как в этом случае $W/W_{n-1,\leftarrow} \ll 1$. Существенного увеличения максимального значения $|A_2|$ можно ожидать только при малом параметре $W_{n-2,\rightarrow}/W$. В свою очередь, малость указанного параметра означает сильное повышение уровня возбуждения поверхностных молекул кристалла при нанесении детекторного слоя. Однако естественнее ожидать обратного эффекта, уменьшения ε_S (за счет компенсации детектором молекулярного слоя, отсутствие которого и приводит к смещению вверх уровня возбуждения поверхностного экситона в антрацене). В этом случае оценка максимального значения $|A_2|$ может только уменьшиться по сравнению с данной.

Проведенными выше оценками устанавливается ограничение на толщину кристалла снизу ($n \geq 30$), ограничение сверху связано с условием малой толщины ($n \ll l_D$). Для синглетных экситонов в антрацене $l_D \geq 400$ [5, 6] (l_D — в единицах $a = 10 \text{ \AA}$). Таким образом, определение скорости спада интенсивности ДЛ по формуле (18) для кристалла антрацена и ему подобных представляется реалистичным при толщинах пластин в пределах 300—600 Å. Измерение β_{eff} для таких кристаллов при соответствующем подборе детектора может дать надежную оценку D .

В заключение подчеркнем, что в отличие от известных методов определения D по ДЛ [1, 3, 6—8] предлагаемый нами способ определения на основе равенства (18) дает прямую оценку D . Критерий ее правильности один — обратная пропорциональность константы спада интенсивности ДЛ квадрату толщины без каких-либо предположений относительно других параметров системы.

Авторы выражают благодарность В. И. Сугакову за обсуждение результатов работы.

SUMMARY. A theory of incoherent excitation energy transfer to end detector in thin crystals, whose thickness is less than the exciton diffusion length, is developed taking into account the difference between the parameters of surface layers and internal molecular layers of the crystal. The dependence of the quantum yield and the detector luminescence (DL) decay rate on the system parameters is analyzed. New experiments are suggested which permit the value of the diffusion constant obtained on the basis of observations of the DL decay rate in thin crystals to be extracted. As an example it is estimated that such experiments may be performed in anthracene crystal films of the thickness of 300-600 Å.

1. Агранович В. М., Галанин Н. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 383 с.
2. Pope M., Swenberg C. E. Electronic processes in organic crystals. — Oxford: Clarendon press, 1982. — 820 p.
3. Simpson O. Electronic properties of aromatic hydrocarbons. 3. Diffusion of excitons // Proc. Roy. Soc. A. — 1957. — 238, N 1214. — P. 402—411.
4. Курик М. В., Пирятинский Ю. П. Длина диффузии синглетных экситонов в монокристаллах антрацена // ФТТ. — 1971. — 13, вып. 10. — С. 2877—2883.
5. Takahashi Y., Tomura M. Diffusion of singlet excitons in anthracene crystals // J. Phys. Soc. Jap. — 1971. — 31, N 4. — P. 1100—1108.
6. Kenkre V. M., Wong Y. M. Theory of exciton migration experiments with imperfectly absorbing end detectors // Phys. Rev. B. — 1980. — 22, N 12. — P. 5716—5722.
7. Kenkre V. M. Determination of the exciton diffusion constant from variation of quantum yield with penetration length // Chem. Phys. Lett. — 1981. — 82, N 2. — P. 301—304.
8. Parris P. E., Kenkre V. M. Exciton migration with end detectors: calculation of time-dependent luminescence // Ibid. — 1982. — 90, N 5. — P. 342—345.
9. Сугаков В. И. Поверхностные экситоны в молекулярных кристаллах с двумя молекулами в элементарной ячейке // УФЖ. — 1969. — 14, № 9. — С. 1424—1427.
10. Сугаков В. И. О поверхностных состояниях в антрацене // Там же. — 1970. — 15, № 12. — С. 2059—2063.
11. Сугаков В. И. Поверхностные экситоны и их проявление в оптических свойствах кристаллов // ФТТ. — 1972. — 14, вып. 7. — С. 1927—1985.
12. Бродин М. С., Дудинский М. А., Марисова С. В. Спектральные проявления поверхностных состояний кристалла антрацена // Опт. и спектр. — 1971. — 31, вып. 5. — С. 749—754.
13. Turllet J. M., Philpott M. R. Reflection spectrum of the first singlet transition of crystalline anthracene at low temperatures // J. Chem. Phys. — 1975. — 62, N 7. — P. 2777—2781.
14. Philpott M. R., Turllet J. M. Surface, subsurface and bulk exciton transitions of crystalline anthracene // Ibid. — 1976. — 64, N 9. — P. 3852—3869.
15. Ефремов Н. А., Мальшук А. Г. Тушение и адсорбция френкелевских экситонов на границе раздела диэлектрика с сильно поляризуемой средой // ФТТ. — 1975. — 17, вып. 8. — С. 2239—2246.