

5. Рамзэй Н. Молекулярные пучки.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.—411 с.
6. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.—396 с.
7. Datz S., Teylor E. H. Ionization on platinum and tungsten surfaces. I. The alkali metals // J. Chem. Phys.—1965.—25, N 3.—P. 389—394.
8. Запесочный И. П., Алексахин И. С. Ионизация атомов щелочных металлов медленными электронами // ЖТФ.—1968.—55, вып. 1.—С. 76—85.
9. Ангерер Э. Техника физического эксперимента.— М.: Физматгиз, 1962.—452 с.
10. Мэзон Э., Вандерслайс Дж. Упругое рассеяние атомов, молекул и ионов при высоких энергиях // Атомные и молекулярные процессы.— М.: Мир, 1964.—С. 574—600.

Львов. ун-т им. Ив. Франко

Получено 25.03.86

УДК 535.37

Л. И. Гальчук, А. И. Онипко

ПРЫЖКОВЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПОЧКАХ С ХАОТИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЛОВУШЕК

Задача о случайных блужданиях частицы по цепочке с ловушками давно привлекала к себе внимание [1—3]. В цитированных работах получен ряд точных результатов, представляющих значительный теоретический и практический интерес в связи с интенсивным исследованием процессов переноса в квазиодномерных материалах [4]. Вместе с тем некоторые принципиальные выводы из решения задачи о случайных блужданиях, касающиеся особенностей прыжкового переноса в квазиодномерных системах, остались вне поля зрения вследствие упрощений, принятых в рассмотренных ранее моделях. В частности, учет конкуренции отражения и поглощения частицы в «реакции» захвата на ловушку приводит, как показано, к качественно новым свойствам наблюдаемых характеристик переноса, которые могут быть обнаружены экспериментально.

В настоящей работе исследуется случай произвольного соотношения скоростей захвата и отражения частицы ловушкой (определяемого ее микроструктурой) при точном учете флуктуаций плотности в распределении ловушек. Постановка задачи моделирует реальные условия эксперимента по изучению переноса энергии возбуждения молекул основного вещества на ловушки в квазиодномерных кристаллах, причем внешнее возбуждение молекул (начальное распределение энергии возбуждения по цепочке) не предполагается однородным. Весьма существенным представляется то обстоятельство, что использованная формальная процедура усреднения по хаотическому распределению ловушек справедлива для цепочки произвольной длины. Таким образом, полученные результаты могут служить для оценки характеристик переноса в ограниченных неупорядоченных системах, например тонких пластинах квазиодномерных кристаллов с ловушками.

Теория основана на применении введенного и исследованного в [5] распределения кластеров по длинам. Конкретные ее приложения являются продолжением исследования точно решаемых моделей случайно разупорядоченных одномерных систем конечного размера [5, 6].

1. Модель процесса переноса и определение конфигурационного усреднения

Прыжковая миграция квазичастиц (ниже — частиц), движение которых осуществляется посредством случайных прыжков между соседними узлами молекулярной цепочки, в наиболее общем виде описы-

ваются уравнениями случайных блужданий

$$\frac{d\rho(r, t)}{dt} = I(r, t) - [\beta_r + \omega_{r,r-1}(1 - \delta_{r,1}) + \omega_{r,r+1}(1 - \delta_{r,N})] \rho(r, t) + \omega_{r-1,r}(1 - \delta_{r,1}) \rho(r-1, t) + \omega_{r+1,r}(1 - \delta_{r,N}) \rho(r+1, t), \quad (1)$$

решением которых определяется эволюция заселенностей узлов цепочки $\rho(r, t)$, $r = \overline{1, N}$. При описании миграции энергии возбуждения $\rho(r, t)$ — условная вероятность возбуждения молекулы в r -м узле, β_r — вероятность в единицу времени распада (здесь излучательного) этого возбуждения на r -м узле, $\omega_{r,r\pm 1}$ — вероятность в единицу времени перехода возбуждения (прыжка некогерентного экситона) с r -го узла на $(r \pm 1)$ -й, $\omega_{r,r\pm 1} \neq \omega_{r\pm 1,r}$, $I(r, t)$ — вероятность возбуждения в единицу времени r -й молекулы внешним источником.

Ограничимся рассмотрением двухкомпонентной молекулярной цепочки, состоящей из молекул основного вещества (A -молекул), число которых N_A , и ловушек (B -молекул), число которых N_B , $N_A + N_B = N$. Распределение молекул компонент по узлам цепочки предполагается хаотическим, т. е. каждая из $N! (N_A! N_B!)^{-1}$ неэквивалентных конфигураций взаимного расположения A - и B -молекул считается равновероятной. В неупорядоченной цепочке вероятности β_r и $\omega_{r\pm 1}$ — случайные величины, принимающие значения $\beta_r = \beta^{A(B)}$, если r -й узел занят $A(B)$ -молекулой, $\omega_{r,r\pm 1} = \omega^{A(BB)}$, если r -й и соседние к нему узлы заняты $A(B)$ -молекулами, и $\omega_{r,r\pm 1} = \omega^{AB(BA)}$, если r -й узел занят $A(B)$ -молекулой, а $(r \pm 1)$ -й — $B(A)$ -молекулой.

Для глубоких ловушек переходами, обратными захвату на них возбуждения, можно пренебречь. Условие $\omega^{BA} \approx 0$ соответствует реальной ситуации при очевидных ограничениях на температуру по отношению к глубине ловушки.

Отметим, что в [2, 3] рассматривался случай $\omega^{AB} = \omega^{AA}$. Модель реакции захвата, соответствующая $\omega^{AB} \rightarrow \infty$, отличается лишь формальным уменьшением длины пути частицы до захвата на один прыжок [7]. В частности, временная зависимость вероятности выживания частицы в цепочке с ловушками, предсказанная в [3], справедлива при $\omega^{AB} = \omega^{AA}$ и $\omega^{AB} \rightarrow \infty$. Таким образом, в [2, 3] рассмотрен только частный случай слабого отражения от ловушки.

Исследование определенной выше системы представляет интерес как для получения точных результатов теории неупорядоченных систем, так и для конкретных приложений. В частности, молекулярную цепочку с ловушками можно рассматривать как структурную единицу квазиодномерного кристалла, например 1,4-дибромонафталина, 1,2,4,5-тетрахлорбензола и др., состоящих из нитей (стопок) плоских органических молекул, в которых межмолекулярное взаимодействие, определяющее скорость миграции квазичастиц внутри нитей, на несколько порядков превышает взаимодействие между нитями. Процессы переноса в указанных и подобных системах почти одномерны.

В приложениях к моделированию переноса энергии возбуждения в квазиодномерных кристаллах фигурирующую в (1) интенсивность внешнего возбуждения естественно сопоставить с поглощением падающего на кристалл света. При параллельном нитям падении возбуждающего потока размер $(N-1)a$ (a — расстояние между соседними узлами цепочки) соответствует толщине кристаллической пластины кристалла. В этом случае при δ -импульсном возбуждении интенсивность поглощения света описывается зависимостью

$$I(r, t) = \delta(t-0) e^{-k(r-1)} \left[\sum_{r=1}^N e^{-k(r-1)} \right]^{-1} \equiv \delta(t-0) Z(k) e^{-k(r-1)}, \quad (2)$$

где k — коэффициент поглощения в единицах a^{-1} , $r=1$ совпадает с координатами молекул на освещенной поверхности кристалла, вдоль которой возбуждение будем считать однородным.

Основной характеристикой эффективности переноса энергии возбуждения от молекул основного вещества к ловушкам, измеряемой экспериментально, является усредненное по хаотическому распределению ловушек значение доли возбужденных молекул к моменту времени t :

$$\rho_A(t) = \langle \sum_{r \in \{r_A\}} \rho(r, t) \rangle. \quad (3)$$

В (3) суммирование проводится по набору случайных величин $\{r_A\}$, определяющих положение A -молекул в цепочке, а угловые скобки означают усреднение по всем неэквивалентным реализациям случайных величин. В соответствии с выбором нормировки в (2) $\rho_A(t)$ имеет смысл вероятности выживания квазичастицы на узлах, занятых A -молекулами, к моменту времени t при начальной заселенности узлов цепочки

$$\rho(r, 0) = Z(k) e^{-k(r-1)}. \quad (4)$$

Этой величиной определяется относительная интенсивность люминесценции молекул основного вещества Φ_A и ловушек Φ_B в момент времени t :

$$\Phi_{A(B)}(t) = \beta^{A(B)} \rho_{A(B)}(t), \quad \frac{d}{dt} [\rho_A(t) + \rho_B(t)] = -\beta_A \rho_A(t) - \beta_B \rho_B(t). \quad (5)$$

Конфигурационное среднее вероятности выживания можно выразить через среднее по длинам кластеров, что существенно упрощает процедуру точного расчета конфигурационных средних [5]. Распределение кластеров по длинам, определяющее вероятность обнаружения кластера длиной $(n-1)a$, состоящего из n молекул типа A , во всех неэквивалентных линейных конфигурациях из N_A и N_B молекул, получено в [5]:

$$P_{N_A, N_B}(n) = \binom{N-1}{N_B}^{-1} \binom{N-n-1}{N_A-n}. \quad (6)$$

С помощью (6) конфигурационное среднее (3) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_A(t) = & \frac{N_A}{N} Z(k) \sum_{n=1}^{N_A} P_{N_A, N_B}(n) [\rho_{k,n}^{O_{ir}}(t) + e^{-k(N-n)} \rho_{k,n}^{O_d}(t)] + \\ & + \left[\frac{N_B-1}{N-n-1} \frac{1 - e^{-k(N-n-1)}}{e^k - 1} \rho_{k,n}^C(t) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где $\rho_{k,n}^C(t)$ — значение вероятности выживания квазичастицы при начальном условии

$$\rho^v(r, 0) = e^{-k(r-1)}, \quad r = \overline{1, n}, \quad v = C, O_{ir}, O_d \quad (8)$$

в кластере длиной $(n-1)a$ из A -молекул, заключенном между двумя ловушками (закрытый кластер), $\rho_{k,n}^{O_{ir}, O_d}(t)$ имеет тот же смысл для кластеров, граничные молекулы которых принадлежат освещаемой (O_{ir}) и темновой (O_d) поверхностям кристаллической пластины. Такие кластеры в отличие от закрытых граничат только с одной ловушкой и в принятой в [5, 6] терминологии названы открытыми.

По определению вероятности выживания

$$\rho_{k,n}^v(t) = \sum_{r_0, r=1}^n e^{-k(r_0-1)} \rho^v(r, r_0, t), \quad (9)$$

где $\rho^v(r, r_0, t)$ — решение системы уравнений

$$\frac{d\rho^v(r, t)}{dt} = -(\beta^A + 2\omega^{AA})\rho^v(r, t) + \omega^{AA} [(1 - \delta_{r,1})\rho^v(r-1, t) + (1 - \delta_{r,n})\rho^v(r+1, t)] - [(\beta_1 - \omega^{AA})\delta_{r,1} + (\beta_n - \omega^{AA})\delta_{r,n}]\rho^v(r, t), \quad r = \overline{1, n}, \quad (10)$$

определяющее распределение возбуждения в кластере при начальном условии $\rho(r, 0) = \delta_{r,r_0}$. Для закрытого кластера $\beta_1 = \beta_n = \omega^{AB}$, для открытого кластера у освещаемой поверхности (с ловушкой у правой границы) $\beta_1 = 0$, $\beta_n = \omega^{AB}$ и у противоположной, темновой поверхности кристаллической пластины $\beta_1 = \omega^{AB}$, $\beta_n = 0$.

Равенство (7) представляет собой непосредственное обобщение редукции конфигурационного усреднения к усреднению по длинам кластеров [5] на случай неоднородных начальных условий. При его выводе учтено, что число закрытых кластеров с любой длиной $n \in [1, N_A]$ во всех неэквивалентных конфигурациях цепочки не зависит от их расположения и равно $\binom{N-n-2}{N_B-2}$, а вклад в (3) значений $\rho_{k,n}^C(t)$, соответствующих кластерам, начало которых отстоит на расстоянии ja от освещаемой поверхности, очевидно, пропорционален $\exp(-kj)$. Суммирование таких вкладов по j от единицы до $N-n-1$ дает зависящий от k множитель при $\rho_{k,n}^C(t)$ в (7). При $k=0$ (7) переходит в формулу для усреднения из [5], соответствующую начальному условию $\rho(r, 0) = N^{-1}$.

Для рассмотрения случая полубесконечной цепочки в (7) необходимо перейти к пределу $N \rightarrow \infty$ при $N_B N^{-1} \equiv c = \text{const}$. В этом пределе

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ c = \text{const}}} P_{N_A, N_B}(n) = c(1-c)^{n-1}, \quad (11)$$

тогда

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ c = \text{const}}} \rho_A(t) = c \sum_{n=1}^{\infty} (1-c)^n [(1 - e^{-k})\rho_{k,n}^{Oir}(t) + ce^{-k}\rho_{k,n}^C(t)]. \quad (12)$$

Исходя из (12), можно ожидать, что интенсивность люминесценции приповерхностного (свободного от ловушек) слоя кристалла толщиной порядка c^{-1} будет соизмерима с общей интенсивностью излучения кристалла при неоднородном возбуждении и $ck^{-1} \sim 1$ (или больше ее при $ck^{-1} < 1$).

Отметим, что множитель $N_A/N = 1-c$ в (7) следует опускать при начальном возбуждении только A -молекул.

2. Квантовый выход люминесценции

Согласно (7), усредненное значение квантового выхода люминесценции (КВЛ) $\eta_{A(B)} = \beta^{A(B)} \int_0^{\infty} \rho_{A(B)}(t) dt$ определяется кластерными значениями

$$\eta_{k,n}^v = \beta^A \int_0^{\infty} \rho_{k,n}^v(t) dt = \left\{ \frac{1 - e^{-kn}}{1 - e^{-k}} - D^{-1}(p) \left[\frac{\beta_1 z_+^n + \beta_n}{2\omega^{AA}} \frac{(z_+ - 1)(z_+^n - e^{-kn})}{z_+^n(z_+ - e^{-k})} + \frac{\beta_1 \beta_n}{2(\omega^{AA})^2} \frac{(z_+^{n-1} - 1)(1 - z_+^n e^{-kn})}{z_+^{n-1}(1 - z_+ e^{-k})} - (z_+ \leftrightarrow z_-) \right] \right\} \Big|_{p=\beta^A/2\omega^{AA}}, \quad (13)$$

где

$$z_{\pm}(p) = 1 + p \pm \sqrt{p^2 + 2p}, \quad D(p) = pz_+^n + \frac{\beta_1 \beta_n}{2(\omega^{AA})^2} z_+^{n-1} + \\ + \frac{\beta_1 + \beta_n}{2\omega^{AA}} (z_+^n - z_+^{n-1}) - (z_+ \leftrightarrow z_-),$$

а символ $(z_+ \leftrightarrow z_-)$ означает, что далее следуют слагаемые, совпадающие с записанными с точностью до замены z_+ на z_- . Расчет (13) проведен на основе результатов работы [7], в которой решение (10) найдено в пространстве образов Лапласа при произвольных значениях β_1 и β_n .

Зависимость η_A от характерных параметров системы удобно проследить, рассмотрев некоторые частные случаи, причем для упрощения формул будем везде полагать $N \rightarrow \infty$.

Случай $k = 0$, $\omega^{AA} = \omega^{AB}$. При указанных значениях параметров

$$\eta_A = c^2 \sum_{n=1}^{\infty} (1-c)^n \left[n - p^{-1} (1-z_-) \frac{1-z_-^n}{1+z_-^{n+1}} \right] \Big|_{p=\frac{1}{2}l_D^{-2}}, \quad (14)$$

где $l_D = (\omega^{AA}/\beta^A)^{1/2}$ — длина (в единицах a) диффузионного смещения частицы за время жизни $(\beta^A)^{-1}$. При $l_D \gg 1$, $c \ll 1$ сумму по n можно заметить интегралом.

Легко видеть, что

$$\eta_A = (1-c)(1-2l_D c) \text{ при } l_D c \ll 1, \quad (15)$$

$$\eta_A = (1-c)(1-2l_D^2 c) \text{ при } l_D \ll 1 \text{ и произвольных } c. \quad (16)$$

Разлагая z_- в (14) по l_D^{-1} в ряд, получим

$$\eta_A = (1-c)(2l_D^2 c^2)^{-1} [1 - (2-c)^2 (2l_D^2 c^2)^{-1}]. \quad (17)$$

Область применимости (17) ограничена условием малости второго слагаемого в скобках по сравнению с единицей, что, в свою очередь, налагает аналогичное ограничение на само значение η_A , т. е. $\eta_A (1-c)^{-1} \ll 1$ ($\eta_B (1-c)^{-1} \approx 1$). При сравнимых значениях η_A и η_B необходимо использовать общую формулу (14).

Таким образом, в пределе малых концентраций ловушек уменьшение КВЛ линейно по c , а с ростом концентрации и при $l_D^A \gg 1$ зависимость $\eta_A(c)$ пропорциональна c^{-2} . Общий вид зависимости $\eta_A(c)$ при $\omega^{AB} = \omega^{AA}$ и различных значениях параметров l_D^A и k приведен на рисунке.

Концентрационная зависимость $\eta_A \sim c^{-2}$ при сильном захвате возбуждений на ловушки обусловлена одномерностью и некогерентным характером движения частиц, поэтому экспериментальное подтверждение существования такой зависимости в квазиодномерных кристаллах представляет значительный интерес. В этой связи исследуем устойчивость полученного результата по отношению к выбору параметров модели.

Случай $k \neq 0$, $\omega^{AB} = \omega^{AA}$. При сильном тушении возбуждений на ловушках ($\eta_A \ll 1$) имеем

$$\eta_{A, \beta^A \rightarrow 0} = (1-c) \frac{\beta^A}{2\omega^{AA}} \left\{ 2c^{-2} - \frac{2e^{-k}}{[1 - (1-c)e^{-k}]^2} + \frac{e^{-k}}{[1 - (1-c)e^{-k}]^2} \right\}. \quad (18)$$

В (18) выделены вклады в КВЛ открытых кластеров (первые два слагаемых) и закрытых (третье). Как видно, пропорциональность $\eta_A \sim c^{-2}$ имеет место для любых значений коэффициента поглощения. Отметим также весьма слабую зависимость КВЛ от k . В предельном случае $k \rightarrow \infty$, соответствующем начальному возбуждению только одной граничной молекулы цепочки, η_A отличается максимально (вдвое) от случая $k=0$ и характеризуется концентрированной зависимостью, совпадающей с главным слагаемым в (17).

Случай $k=0$, $\omega^{AB} \neq \omega^{AA}$. При таких значениях параметров

$$\eta_A = \frac{\beta^A}{2\omega^{AA}} (1-c) c^{-2} \left(1 + \frac{2\omega^{AA}}{\omega^{AB}} c \right). \quad (19)$$

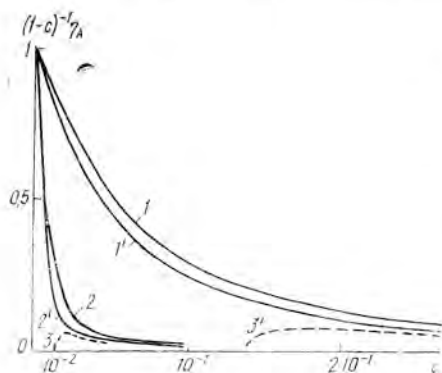
Равенство (19), как и (17), (18), справедливо только в случае сильного тушения возбуждений на центрах захвата.

При

$$\alpha \equiv c \frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} \ll 1 \quad (20)$$

(19) совпадает с главным слагаемым (17), но при выполнении обратного неравенства концентрационная зависимость квантового выхода излучения имеет качественно иной характер, $\eta_A \sim c^{-1}$. Этот результат отражает различие в микроскопическом распределении возбуждений по молекулам в кластерах при различных соотношениях параметров c и ω^{AB}/ω^{AA} . В случае, когда выполняется условие (20), заселенность близких к ловушкам узлов близка к нулю и, следовательно, скорость захвата на ловушки определяется скоростью диффузии частиц. Наоборот, при достаточно малых значениях ω^{AB} ($\alpha \gg 1$) распределение возбуждений в кластерах длиной ac^{-1} практически однородно, так что скорость захвата пропорциональна ω^{AB} . Отметим, что требование малости ω^{AB} при $c \ll 1$ является весьма жестким. Аналогичный по физическому смыслу результат известен в теории бимолекулярных реакций в случае одномерной диффузии [8].

Проведенный выше анализ основан на точной процедуре усреднения по хаотическому распреде-



Концентрационные зависимости η_A , рассчитанные по формуле (13) при $N=1000$, $\omega^{AB} = \omega^{AA}$, $l_D = 10$ (1, 1') и $l_D = 10^2$ (2, 2') (1, 2 — $k=0$; 1', 2' — 0.1) и по формуле (17) (3, 3')

нию ловушек, так что во всех полученных формулах строго учтены флуктуации плотности в распределении ловушек по цепочке. Из-за флуктуаций в неупорядоченной цепочке существуют как малые кластеры из молекул основного вещества, так и много большие среднего расстояния между ловушками отрезки цепочки, свободные от них. Представляет интерес оценка роли флуктуаций плотности ловушек в определении относительного КВЛ в других характеристиках.

Рассмотрим случай упорядоченного периодического распределения ловушек по цепочке с постоянной подрешетки из молекул ловушек c^{-1} . При таком распределении флуктуации плотности отсутствуют, а выражение для η_A следует из определения конфигурационного средне-

го при подстановке $\eta_{k,n}^v$ значения $n=c^{-1}$. В частности, вместо (17) для КВЛ получим

$$\eta_{\omega^{AB}=\omega^{AA}}^n = \frac{\beta^A}{12\omega^{AA}} (1-c^2)(1+2c)c^{-2}. \quad (21)$$

Как видно, концентрационные зависимости (21) и (17) совпадают, если $c \ll 1$. Значение КВЛ при периодическом распределении ловушек в шесть раз меньше, чем при хаотическом η_{AA}^x . Другими словами, роль флуктуаций плотности ловушек в данном случае сводится к шестикратному увеличению времени жизни возбужденного состояния цепочки за счет существования больших областей, свободных от ловушек.

Различие значений η_A^n и η_A^x уменьшается с уменьшением параметра ω^{AB}/ω^{AA} . Так, в случае выполнения условия, обратного (20), η_A^n меньше η_A^x не более чем в два раза. Наконец, роль флуктуаций будет пренебрежимо мала при слабом тушении возбуждений на ловушках. Например, к равенству (15), полученному суммированием (14) по n , можно прийти путем замены под знаком суммы n на c^{-1} в кластерном выражении для КВЛ и использования условия $I_{DC}^A \ll 1$, т. е. η_A^x и η_A^n в этом случае совпадают. Подчеркнем, что при $c \ll 1$ во всех рассмотренных случаях характер концентрационной зависимости КВЛ при хаотическом и периодическом распределении ловушек одинаков.

3. Кинетика люминесценции при однородном возбуждении

Рассмотрим бесконечную цепочку с ловушками. По определению конфигурационного среднего (12), усредненная вероятность выживания частицы

$$\rho_A(t) = c^2 \sum_{n=1}^{\infty} (1-c)^n \rho_{0,n}^C(t). \quad (22)$$

Явный вид зависимости $\rho_{0,n}^C(t)$ может быть найден только при $\omega^{AB}=\omega^{AA}$, ∞ [7]. При произвольных, но отличных от нуля значениях скорости захвата на ловушку функцию $\rho_{0,n}^C(t)$ при больших временах (см. ниже) аппроксимируем зависимостью

$$\rho_{0,n}^C(t)^{app} = A_n^C \exp(-K_n^C t - \beta^A t) \quad (23)$$

с константами A_n^C , K_n^C , определенными из условий совпадения первых двух моментов $M_n^{(j)} = \int_0^{\infty} t^j \rho_{0,n}^C(t) e^{\beta^A t} dt$, $j=0, 1$, вычисленных с помощью точного и приближенного выражений для $\rho_{0,n}^C(t)$. В результате указанного расчета получаем

$$K_n^C = M_{0,n}^{C(0)} (M_{0,n}^{C(1)})^{-1} |_{\beta^A=0} = 10\omega^{AA} \left[(n-1)(n-2) + 6 \frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} n \right] \times$$

$$\times \left[30 \left(\frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} \right)^2 n^2 + 10 \frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} n(n-1)(n-2) + (n-1)(n-2)(n^2 - 2n + 2) \right]^{-1}, \quad (24)$$

$$A_n^C = \frac{n}{2\omega^{AA}} \left[\frac{(n-1)(n-2)}{6} + \frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} n \right] K_n^C. \quad (25)$$

Определенная таким образом функция (23) может быть использована в качестве аппроксимации временной зависимости вероятности выживания частицы в закрытом кластере при $t > (K_n^C)^{-1}$.

Подставив (23) в (22) и заменив сумму на интеграл ($c \ll 1$), получим

$$\rho_A(t) = \sqrt{\pi} (2c\omega^{AB}t)^{3/4} \exp[-2(2c\omega^{AB}t)^{1/2} - \beta^A t], \quad 1 \ll c\omega^{AB}t \ll \\ \ll 20(\omega^{AA}/\omega^{AB})^2 c^2, \quad (26a)$$

$$\rho_A(t) = \frac{5}{3} \left(\frac{10}{3} \pi c^2 \omega^{AA} t \right)^{1/2} \exp \left[-3 \left(\frac{5}{2} c^2 \omega^{AA} t \right)^{1/3} - \beta^A t \right], \\ \omega^{AB}(t) > 20 \left(\frac{\omega^{AA}}{\omega^{AB}} \right)^2 c. \quad (26b)$$

Зависимость (26b) соответствует результату работы [3], в которой рассмотрена задача при $\omega^{AB} = \omega^{AA}$, т. е. при $\alpha \ll 1$. При больших значениях параметра α зависимость (26a) доступна для экспериментального наблюдения (по спаду люминесценции молекул основного вещества или нарастанию интенсивности излучения с ловушек), тогда как существование асимптотики (26b) представляет чисто теоретический интерес.

Изменение характера зависимости $\rho_A(t)$ при $\alpha \gg 1$ можно объяснить следующим образом. Вначале исчезают возбуждения из сравнительно коротких кластеров, в которых реакция захвата контролируется скоростью ω^{AB} (в кластерах успевает происходить диффузионное выравнивание распределения возбуждения). На этой (промежуточной) стадии затухание люминесценции описывается зависимостью (26a). На далекой стадии процесса частицы остаются лишь в тех кластерах, где захват контролируется диффузией. В результате происходит качественное изменение закона спада интенсивности люминесценции с (26a) на (26b). Проявление флуктуационных эффектов будет максимальным при $c \ll 1$ и должно ослабляться с ростом c , поскольку среднестатистический разброс по длинам кластеров при этом уменьшается: $\langle n^2 - c^{-2} \rangle = (1-c)c^{-2}$.

SUMMARY. A theory of stochastic hopping transport in a finite molecular chain with chaotically distributed traps (quenchers) is developed. A nonuniform initial excitation of the chain molecules is taken into account. Certain new effects of trap density fluctuations, the trap structure and the initial excitation distribution are predicted. The manifestation of these effects in the quantum yield and in the time dependence of the luminescence intensity observed experimentally in rutin is discussed.

1. Montroll E. W. Random walks on lattices. 3. Calculation of first-passage times with application to exciton trapping on photosynthetic units // J. Math. Phys.—1969.—10, N 4.—P. 753—765.
2. Lakatos-Lindenberg K., Hemenger R. P., Pearlstein R. M. Solution of master equations and related random walks on quenched linear chains // J. Chem. Phys.—1972.—56, N 10.—P. 4852—4867.
3. Балагуров Б. Я., Ваке В. Г. О случайных блужданиях частицы по решетке с ловушками // ЖЭТФ.—1973.—65, вып. 5.—С. 1939—1946.
4. Excitation dynamics in random one-dimensional systems // S. Alexander, J. Bernasconi, W. R. Schneider, R. Orbach // Rev. Mod. Phys.—1981.—53, N 2.—P. 175—198.
5. Онипко А. И. Application of the cluster size distribution in binary randomly disordered finite chains. Exact solution of the random walk problem for a finite chain with an arbitrary concentration of pure absorbers // Phys. status solidi B.—1984.—123, N 1.—P. 37—44.
6. Гальчук Л. Н., Онипко А. И. Прыжковая проводимость в перколяционной модели ограниченной случайно разупорядоченной цепочки.—Киев, 1985.—24 с.—(Препринт / АН УССР. ИТФ; ИТФ-85-12P).
7. Гальчук Л. Н., Онипко А. И. Случайные блуждания по регулярной цепочке с ловушками на границах.—Киев, 1983.—32 с.—(Препринт / АН УССР. ИТФ; ИТФ-83-105P).
8. Gaididei Yu. B., Onipko A. I. Kinetic theory of incoherent exciton annihilation // Mol. Cryst. and Liquid Cryst.—1980.—62, N 2.—P. 213—235.