УДК 535.373.2

РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ В СРЕДАХ С НЕОДНОРОДНЫМ УШИРЕНИЕМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

А. С. Агабекян

Исследована зависимость резонансной передачи энергии от неоднородного уширения спектральных линий. Показано, что в средах с непрерывным распределением доноров и акцепторов по энергии внутри наблюдаемой ширины линии относительный выход люминесценции, среднее время жизни и закон затухания люминесценции доноров существенно зависят от степени неоднородности уширения спектральных линий. Передача энергии значительно уменьшается с увеличением степени неоднородности уширения. Предложен новый метод определения величин однородного и неоднородного уширения спектральных линий из данных экспериментов по передаче энергии.

Теоретическому исследованию безызлучательной передачи энергии между примесными ионами (атомами, молекулами) в конденсированных средах посвящено большое количество работ [1, 2]. Было показано [1], что вероятность передачи энергии возбуждения в единицу времени от донора к акцептору из-за диполь-дипольного взаимодействия пропорциональна интегралу перекрытия спектров излучения доноров и поглощения акцепторов

$$P = \frac{3c^4\hbar^4}{4\pi n^4 R^6} \int \frac{A(E_s - E, \Delta_s^э)\, \sigma(E_a - E, \Delta_a^э)}{E^4}\, dE, \tag{1}$$

где R — расстояние между донором и акцептором, n — показатель преломления среды, $A(E_s - E, \Delta_s^э)$ — вероятность излучения донором фотона с энергией E, $\sigma(E_a - E, \Delta_a^э)$ — сечение поглощения акцептора, c — скорость света в вакууме, $\hbar$ — постоянная Планка, $\Delta_s^э$ и $\Delta_a^э$ — соответственно экспериментально определяемые ширины линии излучения донора и поглощения акцептора, E_s — энергия максимума линии излучения доноров, E_a — энергия максимума линии поглощения акцепторов.

Исходя из формулы (1) и пользуясь различными моделями пространственного распределения взаимодействующих ионов в среде, разными авторами [3, 4] были получены выражения для закона затухания, относительного выхода люминесценции и среднего времени жизни доноров.

Во всех этих работах неявно предполагается, что спектры излучения доноров и спектры поглощения акцепторов уширены однородно. Известен, однако, целый ряд основ (как стекол, так и кристаллов), в которых локальное окружение взаимодействующих ионов различно [5]. Это приводит к множественности типов оптических центров и неоднородному уширению спектральных линий ионов, что в свою очередь может вызвать изменение числа оптических центров, эффективно участвующих в передаче энергии.

В настоящей работе исследуется зависимость резонансной передачи энергии в конденсированной среде от уширения спектральных линий. Здесь будет рассматриваться случай непрерывного распределения достаточно большого числа типов оптических центров по энергии внутри наблюдаемой ширины линии.[1]

[1] Случай конечного числа разных оптических центров внутри наблюдаемой линии был рассмотрен нами ранее [6], как для фиксированного расстояния R — донор — акцептор, — так и для случайного пространственного распределения доноров и акцепторов.

Не обсуждая подробно механизмов уширения, рассмотрим систему взаимодействующих доноров и акцепторов в среде, где результирующая ширина линии определяется как однородным уширением (например, уширение из-за взаимодействия с решеткой), так и неоднородным уширением (уширение из-за действия различных механизмов, определяющих распределение частот взаимодействующих ионов).

Исследуем подробно интеграл перекрытия в (1). Входящие в интеграл перекрытия функции $A(E_s - E, \Delta_s^э)$ и $\sigma(E_a - E, \Delta_a^э)$ обычно определяются из эксперимента следующим образом: измеряются коэффициент поглощения акцепторов $\alpha(E_a - E, \Delta_a^э)$ и интенсивность излучения доноров $I(E_s - E, \Delta_s^э)$ как функции энергии E. Затем при известной концентрации доноров и акцепторов $A(E_s - E, \Delta_s^э)$ и $\sigma(E_a - E, \Delta_a^э)$ для однородного уширения вычисляются из соотношений

$$I(E_s - E, \Delta_s^э) = n_s A(E_s - E, \Delta_s^э); \tag{2}$$

$$\alpha(E_a - E, \Delta_a^э) = n_a \sigma(E_a - E, \Delta_a^э), \tag{3}$$

где n_s и n_a — концентрации доноров и акцепторов. Если имеется также неоднородное уширение, то для тех же величин $I(E_s - E, \Delta_s^э)$, $\alpha(E_a - E_a, \Delta_a^э)$, n_s и n_a имеют место следующие соотношения:

$$I(E_s - E, \Delta_s^э) = n_s \int A(E_s' - E, \Delta_s) G(E_s - E_s', \Delta_s^*) dE_s', \tag{4}$$

$$\alpha(E_a - E, \Delta_a^э) = n_a \int \sigma(E_a' - E, \Delta_a) G(E_a - E_a', \Delta_a^*) dE_a', \tag{5}$$

где Δ_s, Δ_a, Δ_s^*, Δ_a^* — соответственно однородные и неоднородные полуширины линий излучений донора и поглощения акцептора, $G(E_s - E_s', \Delta_s^*)$, $G(E_a - E_a', \Delta_a^*)$ — нормированные функции распределения доноров и акцепторов по энергии. Все эти соображения являются простыми следствиями общепринятой модели неоднородного уширения линии [7]. Нормируя спектр излучения доноров и поглощения акцепторов, аналогично тому, как это сделано в [1],

$$\sigma(E_a' - E, \Delta_a) = QF(E_a' - E, \Delta_a); \quad \int F(E_a' - E, \Delta_a) dE = 1;$$

$$A(E_s' - E, \Delta_s) = \frac{1}{\tau} f(E_s' - E, \Delta_s); \quad \int f(E_s' - E, \Delta_s) dE = 1,$$

где τ — радиационное время жизни доноров, Q — интегральное сечение поглощения акцептора, получим

$$I(E_s - E, \Delta_s^э) = \frac{n_s}{\tau} \int f(E_s' - E, \Delta_s) G(E_s - E_s', \Delta_s^*) dE_s'; \tag{6}$$

$$\alpha(E_a - E, \Delta_a^э) = n_a Q \int F(E_a' - E, \Delta_a) G(E_a - E_a', \Delta_a^*) dE_a'. \tag{7}$$

Пользуясь (2)—(5), нетрудно показать, что для принятой модели неоднородного уширения при неизменных I и α ни интегральное сечение поглощения, ни время жизни доноров от характера уширения не зависят. Для рассматриваемого нами случая интегральное сечение поглощения, по-видимому, можно считать независимым также от концентрации [8]. Тогда величина интеграла перекрытия спектра излучения «пакета» доноров с максимумом в E_s' со спектром поглощения «пакета» акцепторов с максимумом в E_a' есть

$$B(E_s', E_a', \Delta_a, \Delta_s) \equiv \int \frac{f(E_s' - E, \Delta_s) F(E_a' - E, \Delta_a)}{E^4} dE. \tag{8}$$

Рассмотрим теперь кинетику процесса передачи энергии для следующего случая: предположим, что каждый донор взаимодействует только с ближайшим акцептором, а расстояния между парами одинаковы.[2] Подобный случай, по-видимому, реализуется в макромолекулах, когда доноры и акцепторы распределены в среде не случайно, а занимают определенные места с фиксированным расстоянием между ними [[9]] (см. также сноску [11] в [[2]]). Этот же случай может иметь место при парном вхождении различных ионов в матрицу [[10]]. Число оптических центров в таких системах может быть достаточно велико для того, чтобы считать непрерывным энергетическое распределение доноров и акцепторов внутри наблюдаемой ширины линии. Тогда, учитывая [[8]], можно написать кинетические уравнения для передачи энергии от «пакета» доноров с максимумом линии излучения в E'_s и однородной шириной Δ_s к «пакету» акцепторов с максимумом линии поглощения в E'_a и однородной шириной Δ_a

$$\dot{n}_s(E'_s, E'_a, t) = -\frac{n_s(E'_s, E'_a, t)}{\tau} - n_s(E'_s, E'_a, t)\, DB, \tag{9}$$

где $D \equiv D_{dd} = \dfrac{3c^4\hbar^4 Q}{4\pi n^4 R^6 \tau}$.

Разумеется все рассмотрение можно проводить только в том случае, когда однородная ширина каждого пакета достаточно велика для того, чтобы выполнялось основное условие применимости теории резонансной передачи энергии Фёрстера—Декстера — взаимодействие между рассматриваемыми примесными ионами много меньше, чем взаимодействие каждого из них с окружением (локальными колебаниями, фононной подсистемой).

Мы здесь будем учитывать влияние неоднородного уширения на передачу энергии только для диполь-дипольного взаимодействия с вероятностью (1). Однако необходимо со всей ясностью подчеркнуть, что, поскольку зависимость вероятности передачи энергии от интеграла перекрытия (8) такова же для высших мультипольных взаимодействий и обменного взаимодействия [[1]], все получаемые результаты можно применять и в этих случаях. Отличаться будут только константы D при интеграле перкрытия. Из (9) при начальном условии $n(E'_s, E'_a, 0) = n^0_s(E'_a, E'_s)$ получается закон затухания люминесценции доноров для пары «пакетов»

$$n_s(E'_a, E'_s, t) = n^0_s(E'_a, E'_s)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\exp(-DBt). \tag{10}$$

Интегрируя (10) по всей ширине спектральных линий доноров и акцепторов (т. е. по всем донорам и акцепторам) с учетом функций распределения доноров и акцепторов по энергии, получим полный закон затухания люминесценции доноров

$$n_s(t) = n_s(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\iint \exp\left\{-Dt\int\frac{f(E'_s - E,\ \Delta_s)\,F(E'_a - E,\ \Delta_a)}{E^4}\,dE\right\}\times$$
$$\times\, G(E_s - E'_s,\ \Delta^*_s)\, G(E_a - E'_a,\ \Delta^*_a)\, dE'_a dE'_s, \tag{11}$$

где $n_s(0) = n_s(t = 0)$.

Относительный выход люминесценции доноров, который определяется как $\eta = \tau^{-1}\int\limits_0^\infty n_s(t)\,dt$ из (11), равен

$$\eta = \iint \frac{G(E_s - E'_s,\ \Delta^*_s)\, G(E_q - E'_a,\ \Delta^*_a)\, dE'_a dE'_s}{1 + D\tau\displaystyle\int\frac{F(E'_q - E,\ \Delta_a)\, f(E'_s - E,\ \Delta_s)}{E^4}\,dE}. \tag{12}$$

---

[2] Зависимость передачи энергии от характера уширения спектральной линии при случайном пространственном распределении и непрерывном энергетическом распределении по наблюдаемой ширине линии взаимодействующих ионов будет рассмотрена в следующей публикации.

Пусть функции $f(E'_s - E, \Delta_s)$ и $F(E'_a - E, \Delta_a)$ имеют лорентцову форму с максимумами соответственно в E'_s и E'_a

$$f(E'_s - E, \Delta_s) = \frac{\Delta_s}{\pi\,[(E'_s - E)^2 + \Delta_s^2]}; \tag{13}$$

$$F(E'_a - E, \Delta_a) = \frac{\Delta_a}{\pi\,[(E'_a - E)^2 + \Delta_a^2]}, \tag{14}$$

а $G(E_s - E'_s, \Delta_s^*)$ и $G(E_a - E'_a, \Delta_a^*)$ — гауссову форму с максимумами соответственно в E_s и E_a

$$G(E_s - E'_s, \Delta_s^*) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta_s^*} \exp\left\{-\frac{(E_s - E'_s)^2}{2\Delta_s^{*2}}\right\}; \tag{15}$$

$$G(E_a - E'_a, \Delta_a^*) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta_a^*} \exp\left\{-\frac{(E_a - E'_a)^2}{2\Delta_a^{*2}}\right\}. \tag{16}$$

Тогда, подставив (13) и (14) в выражение (8), для интеграла перекрытия получим

$$B(E'_a, E'_s, \Delta_a, \Delta_s) = \int \frac{\Delta_a \Delta_s dE}{E^4 \pi^2 [(E'_a - E)^2 + \Delta_a^2]\,[(E'_s - E)^2 + \Delta_s^2]} = \frac{1}{E_c^4} \frac{\Delta_a + \Delta_s}{(E'_s - E'_a)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2}. \tag{17}$$

При вычислении $B(E'_a, E'_s, \Delta_a, \Delta_s)$ функция $\frac{1}{E^4}$ вынесена из-под интеграла в средней точке интервала перекрытия (точнее, в точке наименьшего изменения остального подынтегрального выражения). Это можно делать вследствие малой области перекрытия, резонансности спектров излучения и поглощения и медленного изменения функции $\frac{1}{E^4}$ в области перекрытия. Оставшееся подынтегральное выражение в (17) легко взять, пользуясь теоремой о вычетах.

Подставляя (15)—(17) в формулы для закона затухания (11) и относительного выхода (12), получим

$$n_s(t) = \frac{n_s(0)\, e^{-\frac{t}{\tau}}}{2\pi \Delta_a^* \Delta_s^*} \iint \exp\left\{-\frac{D(\Delta_a + \Delta_s)\, t}{\pi E_c^4 [(E'_s - E'_a)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2]}\right\} \times \exp\left\{-\frac{(E_s - E'_s)^2}{2\Delta_s^{*2}}\right\} \exp\left\{-\frac{(E_a - E'_a)^2}{2\Delta_a^{*2}}\right\} dE'_a dE'_s; \tag{18}$$

$$\eta = 1 - \iint \frac{D\tau(\Delta_a + \Delta_s)}{\pi E_c^4} \frac{\exp\left[-\frac{(E_s - E'_s)^2}{2\Delta_s^{*2}}\right] \exp\left[-\frac{E_a - E'_a)^2}{2\Delta_a^{*2}}\right] dE'_a dE'_s}{(E'_s - E'_a)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2 + \frac{D\tau(\Delta_a + \Delta_s)}{\pi E_c^4}}. \tag{19}$$

Интегралы в (18) в общем виде взять не удается, однако ситуация здесь напоминает получение закона затухания, выведенного Фёрстером [3] для случайного пространственного распределения взаимодействующих ионов. Ясно, что закон затухания должен отличаться от чисто экспоненциального, поскольку сначала реализуется передача энергии между парами с наибольшим интегралом перекрытия. Это означает, что затухание должно сначала идти быстро, а потом замедляться. Попробуем приближенно оценить значения относительного выхода люминесценции доноров в двух предельных случаях. Обозначим $\frac{D\tau}{\pi E_c^4} = \frac{3c^4\hbar^4 Q}{4\pi^2 E_c^4 R^6 n^4} \equiv \beta$. Величина $\frac{1}{E_c^4}$ является, конечно, функцией переменных E'_a и E'_s. Однако исходя из того, что по сравнению с резонансными членами она изменяется незначительно в области перекрытия спектров, для приближенных оценок будем в дальнейшем считать β постоянной. Тогда

$$\eta = 1 - \beta(\Delta_a + \Delta_s) \iint \frac{\exp\left\{-\frac{(E_s - E'_s)^2}{2\Delta_s^{*2}}\right\} \exp\left\{-\frac{E_a - E'_a}{2\Delta_a^{*2}}\right\} dE'_s dE'_a}{(E'_s - E'_a)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}. \quad (20)$$

Рассмотрим два предельных случая

I.

$$\left.\begin{aligned} \Delta_s^* &\leqslant \sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)\beta} \\ \text{и} \quad \Delta_a^* &\leqslant \sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)\beta}. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Тогда функцию $1/[(E'_a - E'_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)\beta]$ можно вынести за знак интеграла и получится известная формула для относительного выхода при однородном уширении (если одновременно $\Delta_s^* \ll \Delta_s$ и $\Delta_a^* \ll \Delta_a$, что означает $\Delta_s = \Delta_s^э$ и $\Delta_a = \Delta_a^э$)

$$\eta = 1 - \frac{\beta(\Delta_a + \Delta_s)}{(E_s - E_a)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}. \quad (22)$$

Интересно отметить, что условие (21) еще не означает слабого неоднородного уширения. Можно представить себе такую систему, где условие (21) выполняется, однако $\Delta_s^* \gg \Delta_s$ и $\Delta_a^* \gg \Delta_a$. Тогда формулу (22) применять можно, но здесь уже $\Delta_a \neq \Delta_a^э$ и $\Delta_s \neq \Delta_s^э$.

II. $\Delta_a^* \gg \sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}$. (23

Тогда независимо от соотношения величин Δ_a, Δ_s, Δ_s^* и β, вынося за знак интеграла по dE'_a медленно меняющуюся функцию $G(E_a - E'_a, \Delta_a^*)$ и интегрируя по dE'_a и dE'_s, после несложных преобразований получим

$$\eta = 1 - \frac{(\Delta_a + \Delta_s)\pi\beta}{\sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}\sqrt{2\pi}\sqrt{\Delta_s^{*2} + \Delta_a^{*2}}} \exp\left\{-\frac{(E_s - E_a)^2}{2(\Delta_a^{*2} + \Delta_s^{*2})}\right\}. \quad (24)$$

Если либо Δ_a^*, либо Δ_s^* величины порядка $\sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}$, то интегралы в (19), представляющие из себя интегралы от произведения гауссовой формы линии на лорентцову форму, табулированы для разных соотношений однородной и неоднородной ширин линий [11] и могут быть при необходимости численно оценены.

Легко показать, что при $\Delta_s^* \gg \sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}$, независимо от соотношения величин Δ_a, Δ_s, Δ'_s и β, имеет место тот же результат (24), что и для случая II.

Зависимость передачи энергии от степени неоднородности линии легко представить в относительных числах, если вместо гауссовой функции распределения взаимодействующих ионов по энергии возьмем лорентцову функцию

$$G(E_s - E'_s, \Delta_s^*) = \frac{\frac{\Delta_s^*}{\pi}}{(E_s - E'_s)^2 + \Delta_s^{*2}}; \quad G(E_a - E'_a, \Delta_a^*) = \frac{\frac{\Delta_a^*}{\pi}}{(E_a - E'_a)^2 + \Delta_a^{*2}}. \quad (25)$$

Тогда, применяя теорему о вычетах, интегралы в (19) можно взять, и выражение для относительного выхода люминесценции запишется в следующем виде:

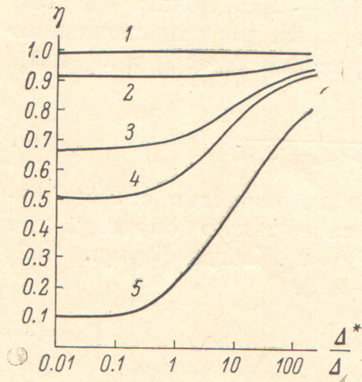
$$\eta = 1 - \frac{\beta(\Delta_a + \Delta_s)\left[\sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)\beta} + \Delta_a^* + \Delta_s^*\right]}{\sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + \beta(\Delta_a + \Delta_s)}\left\{(E_s - E_a)^2 + \left[\sqrt{(\Delta_a + \Delta_s)^2 + (\Delta_a + \Delta_s)\beta} + \Delta_a^* + \Delta_s^*\right]^2\right\}}. \quad (26)$$

Рассмотрим зависимость величины относительного выхода от соотношения величин Δ_a, Δ_s, Δ_a^*, Δ_s^* и β. Предположим для простоты, что степень неоднородности уширения линий излучения донора и поглощения акцептора одинакова, а $E_a = E_s$. Тогда, обозначив $\Delta_a + \Delta_s = m(\Delta_a^э + \Delta_s^э)$, $\beta = a(\Delta_a^э + \Delta_s^э)$, $\Delta_a^* + \Delta_s^* = b(\Delta_a^э + \Delta_s^э)$, получим из (26)

$$\eta = 1 - \frac{am}{\sqrt{m^2 + am}\,[\sqrt{am + m^2} + 1 - m]}, \tag{27}$$

$b + m = 1$, так как $(\Delta_a^* + \Delta_s^*) + (\Delta_a + \Delta_s) = \Delta_a^э + \Delta_s^э$.

Придавая значения a и m, построим график зависимости выхода η от степени неоднородности при разных значениях β (см. рисунок). Из графика видно, что для заданных величин $\alpha(E_a - E, \Delta_a^э)$ и $I(E_s - E, \Delta_s^э)$ относительный выход люминесценции доноров сильно растет с увеличением степени неоднородности уширения спектральных линий. Таким образом, при одних и тех же экспериментальных параметрах $\alpha(E_a - E, \Delta_a^э)$ и $I(E_s - E, \Delta_s^э)$, т. е. при неизменном интеграле перекрытия теории резонансной передачи Фёрстера—Декстера, передача энергии сильно изменяется в зависимости от характера уширения линии.



В эксперименте обычно довольно трудно оптическими люминесцентными методами определять степень неоднородности уширения линии. Зависимость резонансной передачи энергии от характера уширения линии позволяет предложить новый метод определения однородной и неоднородной ширины из экспериментов по передаче энергии. Сравнивая экспериментальное значение относительного выхода люминесценции доноров с кривыми, подобными изображенным на рисунке, можно определить величину однородного и неоднородного уширения для доноров, если она известна для акцепторов, и наоборот. Возможные причины ослабления концентрационного тушения в средах с неоднородным уширением спектральных линий [12, 13] уже обсуждались нами в [6] для конечного числа разных оптических центров. Здесь хотелось бы только отметить, что в средах с непрерывным распределением оптических центров по наблюдаемой ширине линии ослабление концентрационного тушения также может быть объяснено, исходя из развитых здесь представлений.

В заключение следует отметить, что среднее время жизни возбужденного состояния доноров, определяемое как

$$\bar{\tau} = \frac{\int\limits_0^\infty t n_s(t)\,dt}{\int\limits_0^\infty n_s(t)\,dt}$$

и равное $\bar{\tau} = \tau\eta$, при одних и тех же экспериментальных параметрах теории Фёрстера—Декстера $[\alpha, I, Q, R, n_a, n_s(o)]$ также зависит от степени неоднородности уширения спектральных линий.

Таким образом, при сравнении экспериментальных значений макроскопических величин η, $\bar{\tau}$, $n_s(t)$ с их теоретическими значениями необходимо обязательно учитывать характер уширения спектральных линий.

Литература

[1] D. L. Dexter. J. Chem. Phys., *21*, 836, 1953.
[2] J. D. Dow. Phys. Rev., *174*, 962, 1968.
[3] Th. Forster. Zs. Naturforsch., *4a*, 321, 1949.
[4] M. Inokuti, F. Hirayama. J. Chem. Phys., *43*, 1978, 1965.
[5] А. А. Каминский, В. В. Осико. Ж. неорганич. матер., *3*, 417, 1967.
[6] А. С. Агабекян. Опт. и спектр., *27*, 643, 1969.
[7] A. M. Portis. Phys. Rev., *91*, 1071, 1953.
[8] Ю. К. Воронько, М. В. Дмитрук, Г. В. Максимова, В. В. Осико, М. И. Тимошечкин, И. А. Щербаков. ЖЭТФ, *57*, 117, 1969.
[9] А. С. Агабекян, М. Е. Жаботинский. Изв. АН АрмССР, сер. физ., *3*, 389, 1968.
[10] Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, *57*, 794, 1969.
[11] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
[12] Г. О. Карапетян, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шапавалов. Ж. прикл. спектр., *7*, 174, 1967.
[13] Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, *55*, 39, 1968.

Поступило в Редакцию 6 ноября 1969 г.