

ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННЫМИ УРОВНЯМИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ

Е. Ф. Кустов

Рассматривается процесс передачи возбуждения между электронными уровнями примесных центров в кристаллах с учетом прямой и обратной передачи возбуждения, а также процессов продольной и поперечной релаксации. В случае сильного взаимодействия возникают колебания заселенностей возбужденных уровней активатора и сенсibilизатора, причем амплитуда колебаний может определяться в одних случаях квадратом, в других — первой степенью матричного элемента взаимодействия. В стационарном случае вводится вероятность передачи возбуждения с учетом насыщения, которая характеризует число возбуждений, выводимых из системы активатором в единицу времени, и однозначно определяет квантовый выход передачи возбуждения при наличии прямых и обратных переходов. При передаче возбуждения в случае неоднородно уширенных линий и при насыщении по однородному уширению линий происходит изменение зависимости вероятности передачи возбуждения от матричного элемента взаимодействия с квадратичной на линейную, что можно использовать при определении однородной ширины неоднородно уширенной линии. Рассмотрение велось без учета стокового сдвига и для случая слабого возбуждения ($W \ll A_1, A_2$).

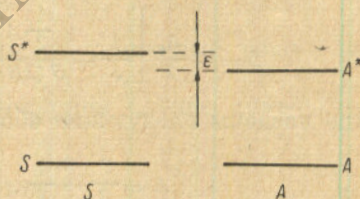


Рис. 1. Схема уровней активатора и сенсibilизатора.

Мультипольное взаимодействие между возбужденными и невозбужденными состояниями примесных центров в кристаллах приводит к тому, что первоначально возбужденные центры передают свое возбуждение невозбужденным центрам. При квантовомеханическом рассмотрении этой задачи можно выделить два состояния: первое состояние реализуется, когда один центр, сенсibilизатор, возбужден, а второй центр, активатор, находится в основном состоянии, и второе состояние, когда ситуация меняется на обратную. Тогда процесс передачи возбуждения можно рассматривать как переходы между двумя состояниями системы: 1 — S^*A и 2 — SA^* , где S и S^* — невозбужденное и возбужденное состояния сенсibilизатора, A и A^* — соответствующее обозначение для активатора (рис. 1).

Переходы между вышеуказанными состояниями мы будем рассматривать, как переходы в динамической подсистеме. Однако в системе взаимодействующих центров происходят процессы релаксации вследствие взаимодействия динамической системы с диссипативной подсистемой. Роль диссипативной подсистемы в кристаллах может играть окружающая кристаллическая среда. Уравнения, описывающие процесс передачи возбуждения с учетом релаксации, выведенные в работе [1], следующие:

$$\left. \begin{aligned} \dot{\Delta} + \frac{\Delta + \Delta_0}{T} &= i \frac{2}{\hbar} (H_{21}\rho_{12} - H_{12}\rho_{21}), \\ \dot{\rho}_{21} + \left(i\varepsilon + \frac{1}{\tau_{21}} \right) \rho_{21} &= - \frac{i}{\hbar} H_{21}\Delta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $\Delta = \rho_{22}^0 - \rho_{11}^0$ — разность диагональных членов матрицы плотности; $\epsilon = (H_{22} - H_{11} + E_s - E_a)/\hbar$, H_{22} , H_{11} , H_{12} , H_{21} — матричные элементы взаимодействия, E_a , E_s — энергии перехода в активаторе и сенсibilизаторе; $-\Delta_0 = \rho_{22}^0 - \rho_{11}^0$ характеризует разность заселенностей возбужденных уровней активатора и стабилизатора в отсутствие взаимодействия; τ_{21} , T — времена поперечной и продольной релаксации.

Смысл времени продольной релаксации T заключается в следующем: переход динамической системы из первого состояния во второе может осуществляться только посредством передачи возбуждения от сенсibilизатора к активатору: обратный переход может осуществляться двумя путями — посредством обратной передачи возбуждения от активатора к сенсibilизатору, а также посредством перехода A^* в A и S в S^* . Этот последний процесс и характеризует величина T . Кроме того, построение состояния (1) сенсibilизатора происходит вследствие воздействия поля накачки, что характеризуется величиной Δ_0 , которая должна учитывать влияние поля накачки, а также возможность возвращения сенсibilизатора в невозбужденное состояние, минуя канал передачи возбуждения к активатору.

В частном случае величина Δ_0 должна быть пропорциональна числу атомов S , вероятности накачки и обратно пропорциональна вероятности спонтанного излучения сенсibilизатора. Процесс вывода возбуждения через активатор, т. е. переход A^* в A , минуя обратную передачу возбуждения, особенно важен, так как этот процесс определяет истинную передачу возбуждения к активатору, которую мы можем измерить экспериментально в большинстве случаев.

Решение системы уравнений (1) будет (для $\epsilon = 0$)

$$\Delta = -\frac{\Delta_0}{T} \left[\frac{1}{S} + \frac{\frac{1}{2}A + B}{B(2B - C)} e^{\left(-\frac{C}{2} + B\right)t} + \frac{\frac{1}{2}A - B}{B(2B + C)} e^{\left(-\frac{C}{2} - B\right)t} \right], \quad (2)$$

где введены следующие обозначения:

$$A = \frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{T}, \quad C = \frac{\Gamma}{2} + \frac{1}{T}, \quad B = \sqrt{\frac{1}{4}A^2 - \Delta^2},$$

$$S = \frac{1}{T} + \frac{2\Delta^2}{\Gamma}, \quad \Lambda = \frac{2H}{\hbar}, \quad H_{21} = H, \quad \frac{1}{\tau_{21}} = \frac{\Gamma}{2}.$$

Как видно из этого решения, в системе происходят колебания разности заселенностей с затухающей амплитудой. С течением времени в системе установится постоянное значение Δ , которое будет характеризовать разность заселенности между возбужденным уровнем активатора и сенсibilизатора в стационарном случае.

Во временной зависимости можно выделить два случая.

1. $\Delta^2 \gg A^2/4$.

В системе будут присутствовать колебания с затухающей амплитудой: частота колебаний будет определяться величиной Λ , а постоянная затухания — релаксационными процессами

$$\Delta \approx -\frac{\Delta_0}{T} \left[\frac{1}{S} + e^{-\frac{C}{2}t} \frac{1}{\Lambda} \left(\sin \Lambda t - \frac{C}{2\Lambda} \cos \Lambda t \right) \right], \quad (3)$$

Как видно из этого решения, через интервал времени $t \gg 2/C$ колебания затухнут вследствие того, что к этому моменту времени число возбуждений, передаваемое в единицу времени от сенсibilизатора к активатору, будет равно числу возбуждений, выводимых из активатора. Можно показать, что в случае, если $C \ll \Lambda$, амплитуда колебаний разности заселенностей определяется величиной

$$\frac{\Delta_0}{T\Lambda} e^{-\frac{C}{2}t}.$$

Таким образом, амплитуда колебаний определяется первой степенью H , однако под воздействием релаксации в системе установится равновесное значение разности заселенности, определяемое H^2 . Так как H в случае, например, диполь-дипольного взаимодействия зависит от расстояния между центрами, то в первые моменты времени, до того как успеют пройти процессы релаксации, взаимодействием могут быть охвачены центры, находящиеся далеко друг от друга. По мере того как будет устанавливаться равновесие в системе, расстояние, на котором с достаточной эффективностью будет происходить передача возбуждения, уменьшается, так как для более далеких центров скорость передачи возбуждения будет меньше скорости вывода возбуждения из среды. В случае, если $C \gg \Lambda$, амплитуда колебаний разности заселенностей будет определяться величиной $C/2\Lambda^2$; система в каждый момент времени будет находиться в равновесии с кристаллической решеткой и передача возбуждения эффективна только между близко расположенными центрами. Рассмотренные ситуации будут реализоваться всегда, когда $A=0$, т. е. равны частоты поперечной и продольной релаксации.

2. Случай $\Lambda^2 \ll \frac{1}{4} A^2$.

Колебания заселенности происходить не будут, вследствие релаксации в системе установится равновесное значение разности заселенностей Δ . Все разобранные выше случаи временной зависимости приведены на рис. 2. Теперь рассмотрим стационарный режим передачи возбуждения.

Решение системы уравнений (1) в стационарном случае приводится к следующему:

$$\Delta = -\Delta_0 \frac{1}{1 + 2PT}; \quad P = \frac{2H^2}{\hbar^2} \frac{\Gamma/2}{\left(\frac{\Gamma^2}{4} + \varepsilon^2\right)}, \quad (4)$$

где P — вероятность передачи возбуждения, приводящая к определенному значению разности заселенностей возбужденных уровней активатора и сенсibilизатора (Δ). Подобное выражение для вероятности передачи возбуждения получено в работе [2]. Отсюда можно определить величину Δ_0 — как заселенность возбужденного уровня сенсibilизатора при отсутствии взаимодействия с активатором.

Так как на практике нас интересует вопрос о том, какое количество возбуждений в единицу времени выводится через активатор, минуя канал обратной передачи возбуждения к сенсibilизатору, и интересно соотношение этой величины и общего числа возбуждений, вводимых в систему (т. е. Δ_0), то можно ввести величину L , равную

$$L = \frac{1}{2T} \frac{\Delta + \Delta_0}{\Delta_0}. \quad (5)$$

Используя соотношение (4), можно получить, что L равно

$$L = \frac{2H^2}{\hbar^2} \frac{\Gamma/2}{\varepsilon^2 + \frac{\Gamma^2}{4} + \frac{4H^2}{\hbar^2} \frac{\Gamma}{2} T}. \quad (6)$$

Величина L пропорциональна квантовому выходу процесса передачи возбуждения, однако ее также можно рассматривать, как вероятность передачи возбуждения с учетом насыщения. Действительно при малом

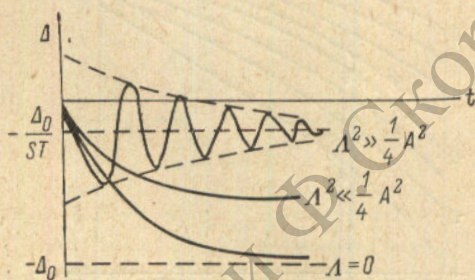


Рис. 2. Зависимость разности заселенности возбужденных состояний активатора и сенсibilизатора от времени.

значении H , т. е. когда заселенность возбужденного состояния активатора мала по сравнению с заселенностью возбужденного состояния сенсibilизатора, величина L совпадает с величиной P . При большом взаимодействии, когда заселенности возбужденных состояний активатора и сенсibilизатора будут равны, происходит насыщение процесса передачи возбуждения. В этом случае процесс вывода возбуждения из системы будет ограничивать процесс передачи возбуждения на активатор. Подобная зависимость будет проявляться, например, в концентрационной зависимости процесса передачи возбуждения для диполь-дипольного меха-

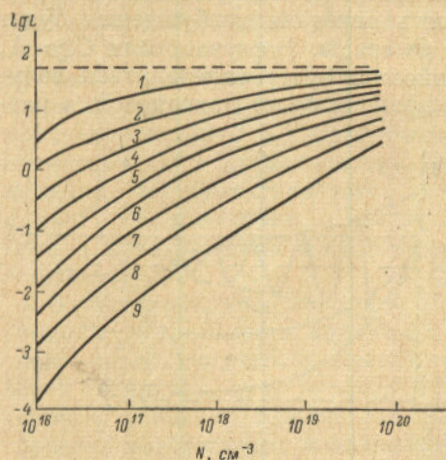


Рис. 3. Зависимость вероятности передачи возбуждения с учетом насыщения от концентрации активатора для различных значений k и $T=10^{-2}$ сек.

1 — $k=10^{-34}$, 2 — $k=10^{-35}$, 3 — $k=10^{-36}$, 4 — $k=10^{-37}$, 5 — $k=10^{-38}$, 6 — $k=10^{-39}$, 7 — $k=10^{-40}$, 8 — $k=10^{-41}$, 9 — $k=10^{-42}$.

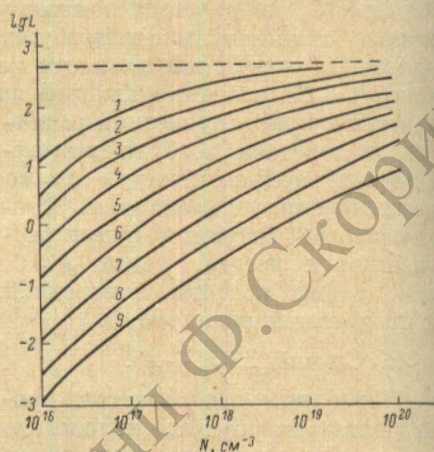


Рис. 4. Зависимость вероятности передачи возбуждения с учетом насыщения от концентрации активатора для различных значений k и $T=10^{-3}$ сек.

1 — $k=10^{-34}$, 2 — $k=10^{-35}$, 3 — $k=10^{-36}$, 4 — $k=10^{-37}$, 5 — $k=10^{-38}$, 6 — $k=10^{-39}$, 7 — $k=10^{-40}$, 8 — $k=10^{-41}$, 9 — $k=10^{-42}$.

низма взаимодействия. Усреднение можно провести так же, как в работе [3], при этом получается следующий результат:

$$L = \frac{\gamma}{2T} (C_i \gamma \sin \gamma - S_i \gamma \cos \gamma), \quad (7)$$

где

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi N \sqrt{2kT}, \quad k = \frac{64\pi^2 | \langle D_a \rangle |^2 | \langle D_s \rangle |^2}{27 \hbar^2 \epsilon_1^2} \frac{\Gamma/2}{\epsilon^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$$

N — концентрация ионов активатора, при малой концентрации ионов сенсibilизатора; $\langle D_a \rangle$, $\langle D_s \rangle$ — дипольные моменты активатора и сенсibilизатора; ϵ_1 — диэлектрическая константа среды.

На рис. 3—5 приведены зависимости вероятности передачи возбуждения с учетом насыщения от концентрации активатора для различных значений k и некоторых значений T . Величину k для конкретной пары взаимодействующих ионов можно определить из анализа спектров этих ионов в кристалле, определить величину T более сложно и этот вопрос мы рассмотрим ниже.

Определение величины времени продольной релаксации T

Величина T характеризует вероятность построения начального состояния систем S^*A , помимо обратной передачи возбуждения от активатора к сенсibilизатору. Можно предложить такой способ нахождения T : рассматривается конкретная схема переходов между энергетическими уровнями активатора и сенсibilизатора, определяется величина L и

сравнивается с (5). Например, если передача возбуждения осуществляется между метастабильными состояниями активатора и сенсibilизатора (рис. 6, а), то

$$L = \frac{\Delta_0 + \Delta}{\Delta_0} \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2},$$

где

$$\Delta_0 = N \frac{W}{A_1}.$$

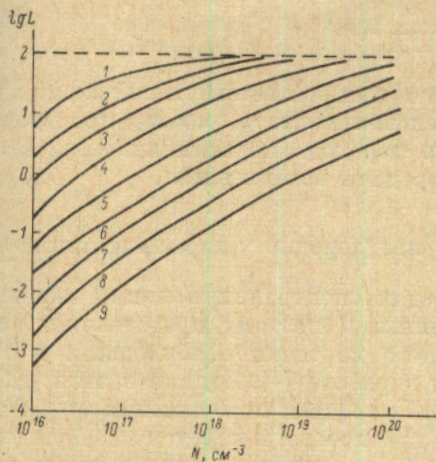


Рис. 5. Зависимость вероятности передачи возбуждения с учетом насыщения от концентрации активатора для различных значений k и $T = 5 \cdot 10^{-3}$ сек.

1 — $k = 10^{-34}$, 2 — $k = 10^{-35}$, 3 — $k = 10^{-36}$,
4 — $k = 10^{-37}$, 5 — $k = 10^{-38}$, 6 — $k = 10^{-39}$,
7 — $k = 10^{-40}$, 8 — $k = 10^{-41}$, 9 — $k = 10^{-42}$.

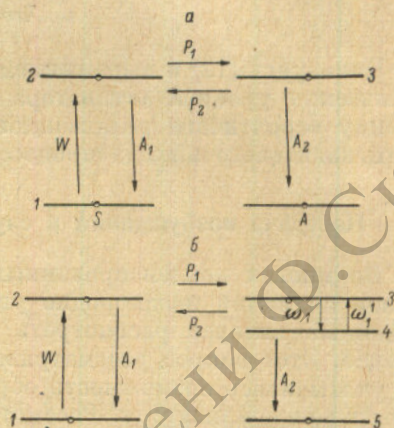


Рис. 6. Передача возбуждения между уровнями активатора и сенсibilизатора.

а — метастабильными, б — при наличии безызлучательного перехода в активаторе. A_1, A_2 — вероятности спонтанного перехода активатора и сенсibilизатора соответственно, W — вероятность накачки, ω_1, ω_1' — вероятности релаксационных переходов.

Тогда величина T будет равна

$$T = \frac{1}{2} \frac{A_1 + A_2}{A_1 A_2}. \quad (8)$$

Для схемы энергетических уровней, показанной на рис. 6, б, T равно

$$T = \frac{1}{2} \frac{A_1 \omega_1' + A_1 A_2 + A_2 \omega_1}{\omega_1 A_1 A_2}. \quad (9)$$

Все эти значения получены в предположении слабой накачки, когда $W \ll A$ и при отсутствии индуцированных переходов. Если $\omega_1' \ll A_2$ и $\omega_1 \gg A_1$, то $T = 1/2A_1$. Следовательно, только при быстрой релаксации в активаторе мы можем не учитывать процесс обратной передачи возбуждения с активатора на сенсibilизатор; действительно при насыщении $L = 1/2T = A_1$ и число возбуждений, передаваемых в единицу времени на активатор, равно общему числу возбуждений, вводимых в систему ($\Delta_0 L = NW$).

Квантовый выход процесса передачи возбуждения

Пользуясь определением величины L , квантовый выход процесса передачи возбуждения будет равен

$$\eta = \frac{L}{A_1} = \frac{P}{A_1 + 2PTA_1}. \quad (10)$$

Откуда получается, что только при наличии быстрой релаксации в активаторе (или в сенсibilизаторе) квантовый выход равен: $\eta = P/(P + A_1)$. Квантовый выход, усредненный по пространству в случае дипольного механизма взаимодействия, будет равен

$$\bar{\eta} = \frac{\gamma}{2TA_1} (C_i \gamma \sin \gamma - S_i \gamma \cos \gamma). \quad (11)$$

При насыщении в зависимости от вероятности релаксационных процессов квантовый выход будет меняться от величины $A_2/(A_1 + A_2)$ до 1.

$$\bar{\eta}_{\max} = \frac{1}{2TA_1}. \quad (12)$$

Пользуясь (12) и выражением для T при соответствующей схеме энергетических уровней активатора и сенсibilизатора, можно производить оценку вероятности релаксационного перехода по величине максимального квантового выхода процесса передачи возбуждения.

Передача возбуждения в случае неоднородно уширенных линий

Во многих конденсированных средах спектральные линии активных ионов являются неоднородно уширенными, поэтому представляет определенный интерес рассмотреть процесс передачи возбуждения в этом случае. Этот вопрос рассматривался в работе [4], однако в этой работе не учитывалась возможность обратной передачи возбуждения от активатора к сенсibilизатору. Рассмотрим для простоты передачу возбуждения между неоднородно уширенной линией активатора и однородно уширенной линией сенсibilизатора при совпадении центров линий (рис. 7). Примем также, что однородно уширенная линия имеет лорентцевый контур, а неоднородно уширенная линия — гауссовый контур. Далее будем считать, что однородное уширение неоднородно уширенной линии и время продольной релаксации одинаково для всех центров. В этом случае вероятность передачи возбуждения с учетом насыщения будет равна

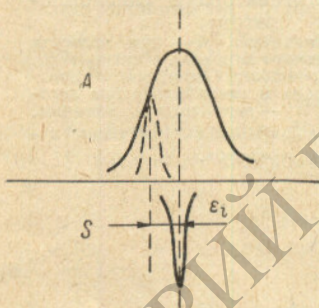


Рис. 7. Передача возбуждения между однородной и неоднородной линией сенсibilизатора и активатора.

$$\bar{L} = \sqrt{\pi \ln 2} \frac{2 \frac{H^2}{h^2} \frac{\Gamma}{2}}{\Delta \sqrt{\frac{\Gamma^2}{4} + 2 \frac{H^2}{h^2} \Gamma T}} [1 - \Phi(pq)] e^{p^2 q^2}, \quad (13)$$

где введены следующие обозначения:

$$p^2 = \frac{\Gamma^2}{4} + 2 \frac{H^2}{h^2} \Gamma T, \quad q^2 = \frac{\ln 2}{\Delta^2},$$

Δ — ширина неоднородной линии активатора на половине интенсивности, $\Phi(pq)$ — интеграл вероятности.

Можно рассмотреть несколько предельных случаев.

1. Случай, когда выполняется неравенство

$$pq \ll 1. \quad (14)$$

Этот случай реализуется, когда однородная ширина и уширение за счет насыщения мало по сравнению с неоднородной шириной, при этом величина L будет равна

$$L = \sqrt{\pi \ln 2} \frac{2H^2 \frac{\Gamma}{2}}{\Delta \sqrt{\frac{\Gamma^2}{4} + 2 \frac{H^2}{h^2} \Gamma T}}. \quad (15)$$

Можно рассмотреть два различных варианта в пределах допущения (14). Если выполняется неравенство $\Gamma^2/4 \gg (2H^2/\hbar^2)\Gamma T$, т. е. однородная ширина больше уширения за счет насыщения, то вероятность \bar{L} будет равна

$$\bar{L} = \sqrt{\pi \ln 2} \frac{2H^2}{\hbar^2 \Delta}. \quad (16)$$

В этом случае процесс передачи возбуждения определяется неоднородной шириной линий и квадратом матричного элемента взаимодействия. В случае, если происходит насыщение по однородной ширине линии, т. е. выполняется неравенство: $(2H^2/\hbar^2)\Gamma T \gg \Gamma^2/4$, то

$$\bar{L} = \sqrt{\pi \ln 2} \frac{H}{\hbar \Delta} \sqrt{\frac{\Gamma}{2T}}. \quad (17)$$

В этом случае процесс передачи возбуждения определяется первой степенью матричного элемента взаимодействия. Следовательно, когда уширение насыщения больше однородной ширины, но меньше неоднородной ширины линии, происходит изменение зависимости процесса передачи возбуждения от величины матричного элемента взаимодействия с квадратичной на линейную.

2. Если неоднородное уширение мало, т. е. выполняется неравенство: $pq \gg 1$, величина \bar{L} будет равна

$$\bar{L} = \frac{2H^2}{\hbar^2} \frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + \frac{4H^2}{\hbar^2} T}. \quad (18)$$

В этом случае передача возбуждения идет так же, как для однородно уширенных линий.

Таким образом, в зависимости от величины матричного элемента взаимодействия H при передаче возбуждения между однородно уширенной линией сенсibilизатора и неоднородно уширенной линией активатора прослеживаются три различных участка (рис. 8). На первом участке, когда однородное уширение намного больше уширения насыщения, вероятность передачи возбуждения \bar{L} пропорциональна квадрату H ; на втором участке, когда происходит насыщение по однородной ширине, но еще не происходит насыщение по неоднородной ширине, наблюдается зависимость от H в первой степени. На третьем участке ($pq \gg 1$), когда будет происходить насыщение по неоднородной ширине линии, процесс передачи возбуждения будет испытывать насыщение.

На рис. 8 кривая 1 показывает зависимость вероятности передачи возбуждения с учетом насыщения от величины матричного элемента взаимодействия для неоднородных линий и кривая 2 — для однородных линий. Рассмотренная ситуация реализуется при передаче возбуждения ионам редкоземельной группы, у которых однородное уширение намного меньше неоднородной ширины. Поэтому изменение зависимости процесса передачи возбуждения с квадратичной на линейную должно проявляться экспериментально. Наблюдая экспериментально этот перегиб и зная величину H и T , можно определить однородное уширение неоднородно уширенной линии. Для того чтобы исследовать зависимость \bar{L} от величины однородного уширения, введем следующие обозначения:

$$a = \frac{4H^2 T \sqrt{\ln 2}}{\hbar^2 \Delta}, \quad b = \frac{\sqrt{\ln 2} \Gamma}{2\Delta}.$$

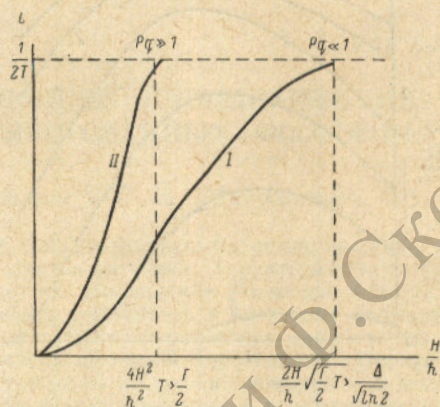


Рис. 8. Зависимость \bar{L} от величины матричного элемента взаимодействия H .

На рис. 9 показаны зависимости величины $2\bar{L}T$ от b для различных величин взаимодействия между активатором и сенсibilизатором. Как видно из этого рисунка, по мере возрастания однородной ширины, т. е. величины b , сначала имеется увеличение вероятности \bar{L} , однако по мере дальнейшего увеличения b происходит спад \bar{L} . Для больших a зависимость от однородной ширины становится резче, однако при $a \geq 10$, когда начинают сказываться эффекты насыщения по неоднородной ширине,

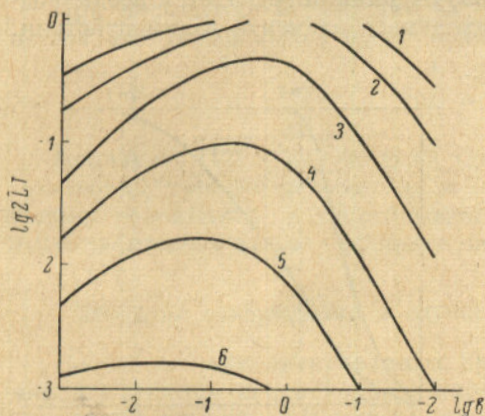


Рис. 9. Зависимость $\lg 2\bar{L}T$ от однородной ширины линии при различных величинах взаимодействия.

1 — $a=10^{-2}$, 2 — $a=10^{-1}$, 3 — $a=1$, 4 — $a=10^1$,
5 — $a=10^2$, 6 — $a=10^3$.

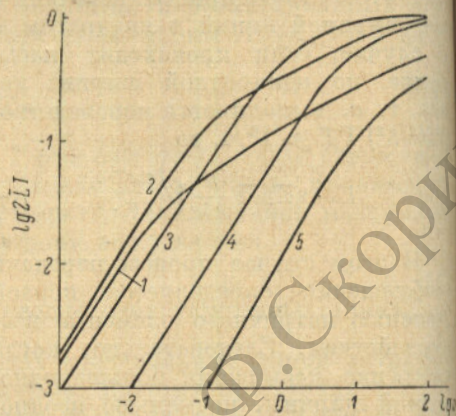


Рис. 10. Зависимость $\lg 2\bar{L}T$ от величины взаимодействия при различных b .

1 — $b=10^{-2}$, 2 — $b=10^{-1}$, 3 — $b=1$, 4 — $b=10^1$,
5 — $b=10^2$.

подобная зависимость пропадает. На рис. 10 показана зависимость $2\bar{L}T$ от величины взаимодействия a при фиксированной однородной и неоднородной ширине линий активатора и сенсibilизатора. Из этих графиков видно, что для малой однородной ширины ($b \ll 1$) в точке $a \approx b$, меняется наклон графиков. По этим графикам можно производить оценку величины однородного уширения по формуле: $\Gamma/2 \approx 2\bar{L}T\Delta/\sqrt{\pi \ln 2}$. Если имеется случай быстрой релаксации, то формула упрощается $\Gamma/2 \approx P\Delta/A_1/\sqrt{\pi \ln 2}$, где P — вероятность передачи возбуждения вблизи точки перегиба, измеренная по изменению времени жизни сенсibilизатора. Однородную ширину линии можно оценить также по измерению квантового выхода вблизи точки перегиба $\Gamma/2 \approx \eta\Delta/\sqrt{\pi \ln 2}$. Можно провести также более точную оценку по общим формулам (15) и (14).

Литература

- [1] Е. Ф. Кустов, Л. И. Сурогин. Тр. I Всес. семинара по безызлуч. передаче энергии в конденсированных средах. Ереван, 1970.
- [2] В. Я. Гамурарь, Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Тр. Всес. семинара по вопросам природы уширения спектральных линий излучения конденсированных активных сред ОКГ. Киев, 1969.
- [3] D. L. Dexter. J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [4] А. С. Агабекян. Второй семинар по спектроскопии. М., 1969; Тр. I Всес. семинара по безызлуч. передаче энергии в конденсированных средах. Ереван, 1970.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1970 г.