

- [4] Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, Н. В. Богачев. *Опт. и спектр.*, 30, 693, 1971.
 [5] Н. К. Сидоров, Н. В. Богачев. *Опт. и спектр.*, 38, 1975.
 [6] R. Mierzecki. *Acta phys. polon.*, A 37, 603, 1970.
 [7] A. Lau, G. Hunsalz. *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss.*, Berlin, 13, 837, 1971.
 [8] T. Fujiyama. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 87, 1973.
 [9] Б. В. Иоффе. *Рефрактометрические методы химии*. Изд. «Химия», Л., 1974.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.

УДК 539.186

ПЛЕНЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СИСТЕМЕ СВЯЗАННЫХ АТОМОВ

А. С. Агабекян

1. Известно, что эффект пленения излучения, т. е. перепоглощение спонтанно излученного фотона в системе атомов приводит к увеличению длительности люминесценции и обычно его устраняют исследованием тонких слоев вещества [1, 2].

С другой стороны, все рассмотренные процессы резонансного взаимодействия свидетельствуют об уменьшении времени жизни возбуждения из-за безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (см. [2] и ссылки в ней). Если n_k — вероятность того, что возбужден k -й атом ($k=1, 2$), то кинетика релаксации донора в простейшей системе двух взаимодействующих атомов

$$n_1(t) = \exp(-Wt - \tau_1^{-1}t), \quad (1)$$

где в начальный момент времени $n_1(0)=1$, $n_2(0)=0$, τ_k — время жизни возбужденного состояния k -го атома при отсутствии передачи энергии, $W=2|V|^2\Gamma/\Delta^2+\Gamma^2$ — скорость безызлучательного обмена энергией между атомами, V — матричный элемент взаимодействия между атомами, Γ — сумма ширины спектральных линий атомов, Δ — энергетическая расстройка между атомами.

В [3] были получены критерии применимости формулы (1)

$$|\Gamma + i\Delta| \gg V, \quad \tau_k^{-1} \quad (2)$$

и

$$W \ll \tau_k^{-1}. \quad (3)$$

Условие (2) есть условие применимости кинетических уравнений для описания рассматриваемой системы. Условие (3) исключает обратную передачу энергии от второго атома первому.

2. Предположим теперь, что выполняются условия (2) и считаем, что одновременно имеет место

$$W \gg \tau_k^{-1}. \quad (4)$$

Тогда рассмотрение кинетики процесса передачи энергии выявляет новое явление — пленение возбуждения, т. е. увеличение времени жизни возбуждения в системе связанных резонансным взаимодействием атомов из-за быстрого безызлучательного обмена энергией электронного возбуждения.

Целью настоящей работы является теоретическое обоснование существования пленения возбуждения в системе из N связанных атомов и обсуждение его возможных проявлений в эксперименте.

Пусть имеется цепочка из N атомов и при $t=0$ возбужден один из атомов. Предположим, что только m из N атомов имеют возможность сбросить возбуждение, и для упрощения вычислений считаем времена жизни этих атомов одинаковыми $\tau_k = \tau$ ($k=1, 2, \dots, m$). В величину τ_k может входить время излучения, вероятность тушения какими-нибудь другими активаторами и т. д. Тогда (4) есть условие быстрой (по сравнению со всеми остальными процессами) миграции энергии по цепочке. Ясно, что это условие не ставит ограничений на соотношение величин τ_k , так как W определяется взаимодействием одинаковых атомов в цепочке между собой (например, ионов Nd^{3+} в стекле), а τ_k могут сильно отличаться для разных k за счет взаимодействия k -го атома цепочки с окружающими тушителями.

Учитывая взаимодействие каждого атома только с двумя ближайшими в цепочке, систему уравнений, описывающую кинетику передачи энергии и релаксации возбужде-

ния, можно записать в виде (в безразмерных обозначениях $x=Wt$, $\alpha=(\tau W)^{-1}$, производная по x)

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_1 &= (-\alpha - 1)n_1 + n_2, \\ &\dots \dots \dots, \\ \dot{n}_m &= n_{m-1} + (-\alpha - 2)n_m + n_{m+1}, \\ \dot{n}_{m+1} &= n_m - 2n_{m+1} + n_{m+2}, \\ &\dots \dots \dots, \\ \dot{n}_N &= n_{N-1} - n_N. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Решение системы (5) имеет вид

$$n_k = \sum_i A_{ik} \exp(\lambda_i x). \quad (6)$$

Из-за условия (4) кинетику распада возбуждения характеризуют n_k^g -асимптотические (при $x \gg 1$) решения (6). Если представить корни детерминанта системы (5) в виде $\lambda_i = \lambda_i^0 + \alpha \lambda_i^1$ ($\alpha \ll 1$), то $\lambda^0=0$ есть единственный корень, который остается в асимптотическом решении. Значение λ^1 для $\lambda^0=0$ определяется из рекуррентных формул для детерминантов

$$\begin{aligned} D_{N-m} &= -D_{N-m-1} [1 - m\alpha (\lambda^1 + 1)], \\ D_{N-m} + D_{N-m-1} &= (N-m)\alpha \lambda^1 (-1)^{N-m} \quad (m=1, 2, \dots, N-1). \end{aligned}$$

Откуда имеем (для $m=N$ решение аналогично)

$$\lambda = -m/N; \quad n_k^g = N^{-1} \exp(-tm/\tau N) \quad (m, k=1, 2, \dots, N).$$

Вероятность того, что возбуждение находится в цепочке, есть

$$n^a(t) = \sum_k^N n_k^g = \exp(-tm/\tau N). \quad (7)$$

Из (7) следует, что если при $t=0$ возбуждение находилось на атоме с временем жизни τ , то в результате быстрой миграции время жизни возбуждения увеличивается в N/m раз, т. е. имеет место пленение возбуждения.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что время жизни возбуждения в цепочке: а) не зависит от скорости миграции энергии W , б) есть среднее (по атомам цепочки) время жизни n , следовательно, не определяется наименьшим из всех времен τ_k , как это принято считать при быстрой миграции.

Оценки показывают, что те же выводы справедливы для цепочки с разными τ_k (для $N=2$ см [3]), а также для цепочки, в которой W меняется от атома к атому, при условии, что все $W \gg \tau_k^{-1}$.

Можно показать, что пленение возбуждения имеет место также в случае сильного взаимодействия атомов, когда $V \gg |P + i\Delta|$, и возбуждение релаксирует после большого числа осцилляций по атомам. Однако этот случай малоинтересен из-за трудности выполнения для него начальных условий при $t=0$.

Если считать совокупностью цепочек, то необходимо провести усреднение по всем цепочкам, что, возможно, приведет к изменению кинетики распада возбуждения. Этот вопрос будет детально рассмотрен позднее.

3. Прямых экспериментальных наблюдений пленения возбуждения, по-видимому, не имеется. Поэтому отметим несколько возможных проявлений этого эффекта в эксперименте. Оно может приводить к увеличению времени жизни возбуждения в кристалле при росте концентрации в определенном интервале. Уменьшение толщины кристалла не должно устранять это явление. Пленению возбуждения при больших концентрациях может помешать концентрационное тушение. Совместное действие тушения и пленения может привести к наличию максимума на кривой зависимости времени жизни возбуждения от концентрации. При постоянной концентрации такой же максимум может появиться в зависимости времени жизни возбуждения от температуры.

Автор выражает благодарность В. М. Арутюняну и И. А. Щербакову за полезные обсуждения и А. А. Глушко за помощь в работе.

Литература

- [1] М. Д. Галантин. Тр. ФИАН СССР, 5, 1950.
- [2] В. М. Агранович. Теория экситонов, гл. IX, М., 1968.
- [3] А. С. Агабекян, А. О. Меликян. Опт. и спектр., 32, 288, 1972.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1974 г.