

## Ф И З И К А

УДК 539.1+530.145

КИНЕТИКА ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ  
ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ КООПЕРАТИВНОМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВА. Г. Аванесов<sup>1</sup>, Е. Н. Тумаев<sup>2</sup>KINETICS OF THE DONOR-ACCEPTOR ELECTRONIC EXCITATION ENERGY  
TRANSFER DUE TO THE COOPERATIVE INTERACTION OF IMPURITY CENTERS

Avanesov A. G., Tumayev E. N.

The processes of cooperative interactions in the condensed media are investigated. The probability of an elementary act of cooperative interaction of centers is calculated for two cases: (1) cooperative quenching of a donor by a pair of acceptors and (2) cooperative up-conversion (i.e. in case of the electronic energy excitation transfer from donors to the high energy levels of acceptors). The kinetics of degradation of donor excitations for these cases is obtained.

Современная тенденция развития квантовой электроники, проявляющаяся в уменьшении размеров устройств и увеличении отдаваемой мощности и коэффициента полезного действия, требует использования высококонцентрированных активных сред. Процессы взаимодействия примесных центров в таких средах весьма разнообразны, кроме «классических» процессов парного взаимодействия центров наблюдаются также процессы кооперативного взаимодействия, при которых в элементарном акте взаимодействия участвует более двух центров. Настоящая работа посвящена разработке теории кооперативного взаимодействия примесных центров — тушения и ап-конверсии, т.е. кооперативного переноса энергии донорных возбуждений на вышележащие уровни акцепторов. Тушение такого типа наблюдалось в эксперименте [1] и было объектом исследований в работах [2–4]. Тео-

ретическое исследование процессов кооперативного тушения с помощью математического моделирования было проведено в работе [1].

Опишем рассматриваемые процессы кооперативного взаимодействия подробнее. При кооперативном тушении донор, находясь первоначально в возбужденном состоянии  $|a\rangle$ , испускает первый фотон и переходит в нестабильное состояние  $|m\rangle$ , после чего испускает второй фотон и переходит в конечное невозбужденное состояние  $|b\rangle$ . Испущенные фотоны поглощаются акцепторами, поэтому конечным итогом тушения является взаимодействие донора с парой акцепторов. Кооперативная ап-конверсия представляет собой обратный процесс: один из возбужденных доноров передает энергию возбужденному акцептору, переводя его из начального невозбужденного состояния  $|b\rangle$  в промежуточное состояние  $|m\rangle$ , после чего второй возбужденный до-

<sup>1</sup>Аванесов Андраник Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

<sup>2</sup>Тумаев Евгений Николаевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

нор, передавая энергию, переводит акцептор из состояния  $|m\rangle$  в конечное возбужденное состояние  $|a\rangle$ .

Вычислим вначале вероятность  $W_{DA}$  элементарного акта тушения одиночного донора парой короткоживущих акцепторов. Поскольку процесс кооперативного тушения является двухфотонным процессом, то, согласно идее Ферстера [5–7], при определении  $W_{DA}$  для переходов в непрерывном спектре следует использовать [8, 9] соотношение

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mathbf{E}_1 \mathbf{M}_{12} \mathbf{E}_2|^2 \rho(\omega_{ba} - \omega_2 - \omega_1), \quad (1)$$

где  $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$  — напряженности электрических полей первого и второго фотона,  $\mathbf{M}_{12}$  — оператор перехода, представляющий собой симметричный тензор второго ранга в трехмерном пространстве,  $\rho(\omega_{ba} - \omega_2 - \omega_1)$  — нормированный форм-фактор, учитывающий конечную ширину линии двухфотонного перехода,  $\omega_{ba}$  — частота, соответствующая переходу между состояниями  $|b\rangle$  и  $|a\rangle$  примесного центра,  $\omega_1, \omega_2$  — частоты первого и второго фотонов.

Частоты переходов примесных центров активных сред лежат, как правило, в оптическом или ближнем инфракрасном диапазоне. В этом случае взаимодействие фотонов с оптическими электронами происходит по электродипольному механизму, поэтому элементы матрицы оператора перехода  $\mathbf{M}_{12}$  описываются выражениями

$$M_{\alpha\beta}^{12} = M_{\beta\alpha}^{21} = \frac{1}{4\pi} \sum_m \left( \frac{d_{bm}^\alpha d_{ma}^\beta}{\omega_{ma} - \omega_2} + \frac{d_{bm}^\beta d_{ma}^\alpha}{\omega_{ma} - \omega_1} \right), \quad (2)$$

где  $\alpha, \beta$  — векторные индексы тензора  $\mathbf{M}_{12}$  и векторов дипольных моментов переходов  $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ ,  $d_{ma}^\alpha = \langle m | d_1^\alpha | a \rangle$  и  $d_{bm}^\alpha = \langle b | d_2^\alpha | m \rangle$  — матричные элементы дипольных моментов.

Напряженности электрических полей  $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$  первого и второго фотона при дипольном механизме взаимодействия

$$\mathbf{E}_k = \frac{1}{R_k^3} \left[ \mathbf{d}_k - 3 \frac{(\mathbf{d}_k \mathbf{R}_k) \mathbf{R}_k}{R_k^2} \right], \quad (3)$$

где  $k = 1, 2$  — номер фотона, а также номер акцептора, взаимодействующего с этим фотоном,  $\mathbf{R}_k$  — радиус-векторы, произведенные из точки пространства, где находится до-

нор, в точки, где находятся акцепторы, взаимодействующие с первым и вторым фотонами, испущенными донором. При рассмотрении элементарного акта кооперативного тушения без ограничения общности можно считать, что донор находится в начале координат.

Подставляя (2) и (3) в (1), получаем выражение для вероятности кооперативного тушения донора парой акцепторов

$$W_{DA} = \frac{1}{2\hbar^2 R_1^6 R_2^6} \times \left| \sum_{m,\alpha} \left( \frac{d_{bm}^\alpha d_{ma}^\alpha}{\omega_{mb} - \omega_2} + \frac{d_{bm}^\alpha d_{ma}^\alpha}{\omega_{am} - \omega_1} \right) \right|^2 \times \chi_1^2(\theta_1^{(1)}, \theta_2^{(1)}, \varphi^{(1)}) \chi_2^2(\theta_1^{(2)}, \theta_2^{(2)}, \varphi^{(2)}) \times \rho(\omega_{ba} - \omega_2 - \omega_1),$$

где  $\chi_1, \chi_2$  — угловые множители, зависящие от углов  $\theta_1, \theta_2, \varphi$ , определяющих взаимную ориентацию донорного и акцепторного диполей,  $\omega_{am}, \omega_{mb}$  — частоты переходов между соответствующими состояниями. Донорные и акцепторные диполи ориентированы в объеме активной среды хаотическим образом. Усреднение по пространственным ориентациям диполей приводит, согласно [6], к замене квадратов угловых множителей на их средние значения, равные  $2/3$ , и усредненным выражением для вероятности кооперативного тушения является

$$W_{DA} = \frac{2}{9\hbar^2 R_1^6 R_2^6} \times \left| \sum_{m,\alpha} \left( \frac{d_{bm}^\alpha d_{ma}^\alpha}{\omega_{mb} - \omega_2} + \frac{d_{bm}^\alpha d_{ma}^\alpha}{\omega_{am} - \omega_1} \right) \right|^2 \times \rho(\omega_{ba} - \omega_2 - \omega_1). \quad (4)$$

Электронно-колебательные волновые функции  $|a\rangle, |b\rangle, |m\rangle$ , необходимые для вычисления  $\mathbf{M}_{12}$ , согласно принципу Франка-Кондона, можно представить в виде произведения колебательных и электронных волновых функций [5–7]. Как показано в этих работах, после интегрирования выражения для вероятности перехода по возможным значениям энергии донора и акцептора, квадраты интегралов перекрытия колебательных волновых функций преобразуются в интегралы перекрытия нормированных спектров излучения доноров и сечений поглощения акцепторов. В рассматриваемом случае в вероятность

перехода войдет произведение двух таких интегралов, один из них соответствует переходу донора из возбужденного состояния  $|a\rangle$  в промежуточное состояние  $|m\rangle$ , а другой — переходу из промежуточного в основное состояние. Обозначим каждый из таких интегралов вместе с соответствующими множителями через  $C_{DA}^{(i)}$ ,  $i = 1, 2$ ; эти величины имеют смысл микропараметров донор-акцепторного взаимодействия для переходов донора из возбужденного в промежуточное и из промежуточного в основное состояние. Таким образом, усредненное по ориентациям и просуммированное по энергиям выражение для вероятности кооперативной сенсбилизации акцептора двумя донорами имеет вид

$$W_{DA}(R_1, R_2) = \frac{C_{DA}^{(1)} C_{DA}^{(2)}}{\omega_{ba} R_1^6 R_2^6}. \quad (5)$$

Выражению (5) можно придать также следующую форму, которая будет использоваться в дальнейшем

$$W_{DA}(R_1, R_2) = \frac{C_1 C_2}{R_1^6 R_2^6}.$$

При рассмотрении элементарного акта кооперативной ап-конверсии отметим, что, поскольку структура матричных элементов, описывающих процессы поглощения и излучения в силу принципа детального равновесия идентична, выражение для вероятности кооперативной сенсбилизации акцептора двумя донорами будет практически таким же, как и для кооперативного тушения. Отличие будет заключаться только в структуре констант  $C_{DA}^{(i)}$ .

Наиболее простой анализ кооперативного переноса энергии возможен, если пренебречь зависимостью скоростей переноса энергии электронного возбуждения  $W_{DA1}$  и  $W_{DA2}$  от расстояний между донором  $D$  и акцепторами  $A_1$  и  $A_2$  соответственно. В этом случае можно ввести среднюю скорость переноса  $\bar{W}_{DA}$ , которую можно считать не зависящей от времени и концентраций примесных центров (в том числе и от концентрации возбужденных центров).

Для записи кинетических уравнений условимся о следующих обозначениях:  $n_D(t)$  — число возбужденных доноров в единице объема (т. е. концентрация донорных возбуждений);  $N_D(t)$  — полное число доноров, в том

числе и возбужденных;  $n_A(t)$  — концентрация возбужденных акцепторов;  $N_A$  — полная концентрация акцепторов;  $A_D = \tau_D^{-1}$  — скорость внутрицентральной (излучательной и безызлучательной) релаксации донорных возбуждений;  $\tau_D$  — время жизни возбужденного состояния донора;  $A_A = \tau_A^{-1}$  — скорость внутрицентральной релаксации акцепторных возбуждений;  $\tau_A$  — время жизни возбужденного состояния акцептора. Предполагаем далее, что поток излучения  $F_0$  ( $F_0$  — число фотонов накачки, падающих на  $1 \text{ см}^2$  активной среды в  $1 \text{ с}$ ), возбуждающий примесные центры в активной среде, поглощается только донорами, а акцепторы не переводятся в возбужденное состояние потоком накачки. Сечение поглощения доноров обозначим через  $\sigma_D$ . Тогда кинетические уравнения, описывающие динамику донорных и акцепторных возбуждений, имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_D}{dt} &= \sigma_D F_0 (N_D - n_D) - A_D n_D - \\ &\quad - \frac{1}{2} \bar{W}_{DA} n_D (N_A - n_A), \\ \frac{dn_A}{dt} &= -A_A n_A + \bar{W}_{DA} n_D (N_A - n_A). \end{aligned} \quad (6)$$

Из системы (6) вытекает следующее соотношение:

$$\frac{d}{dt} (2n_D + n_A) = -2A_D n_D - A_A n_A$$

(в отсутствие донорной и акцепторной внутрицентральной релаксации один акт кооперативного переноса приводит к уменьшению на единицу числа донорных возбуждений и увеличению на две единицы числа акцепторных возбуждений).

Рассмотренный выше подход не позволяет получить соотношения, описывающие кинетику распада донорных возбуждений. Областью применимости этого подхода является оценка эффективности кооперативного тушения. Для получения указанных соотношений применим подход, основанный на микроскопических уравнениях. Ограничиваясь случаем короткоживущих акцепторов ( $\tau_A = 0$ , вследствие чего  $n_A = 0$ ), запишем кинетическое уравнение, описывающее процесс релаксации возбужденного состояния донора в уз-

ле  $\mathbf{r}$ .

$$\frac{dn_D}{dt} = -A_D n_D(\mathbf{r}, t) - n_D(\mathbf{r}, t) \sum_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}') p_A(\mathbf{r}''), \quad (7)$$

где  $n_D(\mathbf{r}, t)$  — вероятность обнаружить возбужденный донор в узле  $\mathbf{r}$ ,  $W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  — вероятность кооперативного тушения донора в узле  $\mathbf{r}$  парой акцепторов в узлах  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}''$ ,  $p_A(\mathbf{r}')$ ,  $p_A(\mathbf{r}'')$  — операторы проектирования на узлы  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$ , занятые акцепторами.

Формальное интегрирование уравнения (7) приводит к следующему выражению для  $n_D(\mathbf{r}, t)$ :

$$n_D(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-A_D t - t \sum_{\mathbf{r}', \mathbf{r}''} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}') p_A(\mathbf{r}'')\right) = \exp(-A_D t) \times \prod_{\mathbf{r}'} \exp\left(-t \sum_{\mathbf{r}''} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}') p_A(\mathbf{r}'')\right).$$

Усреднение выражения для  $n_D(\mathbf{r}, t)$  проведем в два этапа: вначале усредним по пространственному распределению акцепторов, задаваемому оператором проектирования  $p_A(\mathbf{r}')$ , и учитывая, что  $p_A(\mathbf{r}')$  с вероятностью  $x_A$  принимает значение 1 и с вероятностью  $1 - x_A$  принимает значение 0 ( $0 < x_A < 1$  — молярная концентрация акцепторов), в результате получаем

$$\langle n_D(\mathbf{r}, t) \rangle = \exp(-A_D t) \times \left[ \prod_{\mathbf{r}'} \left[ 1 - x_A + x_A \exp\left(-t \sum_{\mathbf{r}''} W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}'')\right) \right] \right].$$

Применяя этот же прием для пространственного распределения акцепторов, задаваемого оператором проектирования  $p_A(\mathbf{r}'')$ , по-

лучаем

$$n_D(\mathbf{r}, t) = \langle \langle n_D(\mathbf{r}, t) \rangle \rangle = \exp(-A_D t) \times \left\langle \prod_{\mathbf{r}'} \left[ 1 - x_A + x_A \prod_{\mathbf{r}''} \exp\left(-t W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}'')\right) \right] \right\rangle.$$

или

$$n_D(t) = \exp(-A_D t) \times \prod_{\mathbf{r}'} \left\{ 1 - x_A + x_A \prod_{\mathbf{r}''} \left[ 1 - x_A + x_A \exp\left(-t W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') p_A(\mathbf{r}'')\right) \right] \right\}.$$

В силу трансляционной инвариантности среднее значение  $\langle \langle n_D(\mathbf{r}, t) \rangle \rangle$ , очевидно, не зависит от  $\mathbf{r}$ .

Используя тождество

$$\prod_i a_i = \exp\left(\sum_i \log(a_i)\right),$$

находим окончательное выражение для кинетики распада донорной подсистемы примесных центров

$$n_D(\mathbf{r}, t) = \exp(-A_D t) \times \left\{ \exp\left\{ \sum_{\mathbf{r}'} \log \left[ 1 - x_A + x_A \exp\left[ \sum_{\mathbf{r}''} \log \left( 1 - x_A + x_A \exp(-t W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')) \right) \right] \right] \right\} \right\}.$$

Из последнего соотношения, учитывая равенство  $n_D(t) = \exp(-A_D t - \Pi(t))$ , определим функцию потерь  $\Pi(t)$

$$\Pi(\mathbf{r}, t) = - \sum_{\mathbf{r}'} \log \left[ 1 - x_A + x_A \exp\left[ \sum_{\mathbf{r}''} \log \left( 1 - x_A + x_A \exp(-t W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')) \right) \right] \right]. \quad (8)$$

В силу трансляционной инвариантности скорости кооперативного тушения донора в узле  $\mathbf{r}$  парой акцепторов, расположенных в узлах  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}''$ , зависит от разности расстояний  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ,  $\mathbf{r} - \mathbf{r}''$

$$W_{DA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r}' - \mathbf{r}''),$$

поэтому суммирование по  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}''$  можно заменить на суммирование по  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r} - \mathbf{r}''$ , оставив в качестве векторов, по которым производится суммирование, прежние обозначения  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}''$ . Тогда выражение (8) для функции потерь может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \Pi(t) = - \sum_{\mathbf{r}'} \log & \left[ 1 - x_A + x_A \times \right. \\ & \times \exp \left[ \sum_{\mathbf{r}''} \log \left( 1 - x_A + \right. \right. \\ & \left. \left. + x_A \exp(-tW_{DA}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')) \right) \right] \left. \right]. \end{aligned}$$

В реальных активных средах, содержащих примесные центры, молярная концентрация акцепторов достаточно мала ( $x_A \ll 1$ ). В таком случае, используя разложение логарифма в ряд по малому параметру  $x_A$ , получаем

$$\Pi(t) = x_A \sum_{\mathbf{r}'} \left\{ 1 - \exp \left[ -x_A \sum_{\mathbf{r}''} \left( 1 - \exp(-tW_{DA}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')) \right) \right] \right\}.$$

Заменим суммирование интегрированием по правилу

$$x_A \sum_{\mathbf{r}} \rightarrow \frac{x_A N}{V} \int dV = N_A \int dV,$$

где  $N$  — полное число узлов в объеме  $V$ ,  $N_A$  — концентрация акцепторов. Учитывая явный вид  $W_{DA}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  и выполняя интегрирование по объему  $V$  с помощью формулы

$$\begin{aligned} N_A \int_V \left( 1 - \exp \left( -t \frac{C_{DA}}{r^6} \right) \right) dV = \\ = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}} \sqrt{t} = \gamma_{DA} \sqrt{t}, \end{aligned}$$

где  $\gamma_{DA} = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}}$  — макропараметр донор-акцепторного взаимодействия, получаем

$$\Pi(t) = x_A \sum_{\mathbf{r}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\sqrt{C_1 C_2}}{r^3} N_A \sqrt{t} \right] \right\}.$$

Вторичная замена суммирования интегрированием позволяет привести функцию потерь к следующему виду:

$$\begin{aligned} \Pi(t) = N_A \int_V \left\{ 1 - \right. \\ \left. - \exp \left[ -\frac{\sqrt{C_1 C_2}}{r^3} N_A \sqrt{t} \right] \right\} dV. \end{aligned}$$

Выполняя интегрирование, получаем выражение для функции потерь при кооперативном тушении доноров парами акцепторов

$$\Pi(t) = N_A \left( 1 + \frac{4\pi \sqrt{C_1 C_2} N_A}{3} \sqrt{t} \right).$$

Фиксируя постоянную интегрирования кинетического уравнения (7) условием  $n_D(0) = n_{D0}$ , находим, что кинетика распада донорных возбуждений при кооперативном тушении доноров парами акцепторов описывается формулой

$$n_D(t) = n_D(0) \exp \left( -A_D t - \frac{4\pi}{3} N_A^2 \sqrt{C_1 C_2} \sqrt{t} \right).$$

Таким образом, кинетика распада донорной подсистемы примесных центров при кооперативном тушении будет ферстеровской, однако функция потерь  $\Pi(t)$ , сохраняя пропорциональность  $\sqrt{t}$ , оказывается пропорциональной квадрату концентрации акцепторов. Следовательно, отличие процессов кооперативного тушения доноров от обычного (ферстеровского) тушения проявляется не в характере кинетики (она, в основном, определяется пространственным расположением центров), а в характере зависимости макропараметра донор-акцепторного переноса от концентрации акцепторов.

Для изучения распада донорных возбуждений при переносе энергии возбуждения на вышележащие уровни акцепторов, запишем

кинетические уравнения в виде [6, 7]

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(\mathbf{r}, t)}{dt} &= -A_A n_A(\mathbf{r}, t) + (1 - n_A(\mathbf{r}, t)) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \times \\ &\times n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) p_D(\mathbf{r}_1) p_D(\mathbf{r}_2), \\ \frac{d(n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t))}{dt} &= \\ &= -2A_D n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) - \\ &- \sum_{\mathbf{r}} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \times \\ &\times (1 - n_A(\mathbf{r}, t)) p_A(\mathbf{r}), \quad (9) \end{aligned}$$

где  $n_D(\mathbf{r}, t)$ ,  $n_A(\mathbf{r}, t)$  — локальные плотности донорных и акцепторных возбуждений;  $p_D(\mathbf{r})$ ,  $p_A(\mathbf{r})$  — операторы проектирования на узлы, занятые донорами и акцепторами соответственно;  $W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6 |\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^6}$  — скорость кооперативного переноса энергии электронного возбуждения от доноров в узлах  $\mathbf{r}'$ ,  $\mathbf{r}''$  на акцептор в узле  $\mathbf{r}$ .

Запишем систему уравнений (9) в интегральной форме

$$\begin{aligned} n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) &= \exp(-2A_D t) \times \\ &\times \exp\left(-\int_0^t \sum_{\mathbf{r}} W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \times \right. \\ &\left. \times (1 - n_A(\mathbf{r}, t)) p_A(\mathbf{r}) dt\right), \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_A(\mathbf{r}, t) &= \exp(-A_A t) \times \\ &\times \exp\left(-\int_0^t \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \times \right. \\ &\left. \times n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) p_D(\mathbf{r}_1) p_D(\mathbf{r}_2) dt\right). \quad (11) \end{aligned}$$

Считаем, что доноры и акцепторы распределены в пространстве случайным образом. Усредним уравнения (10), (11). Учтем, что средние значения  $\langle p_A(\mathbf{r}) \rangle = x_A$ ,  $\langle p_D(\mathbf{r}_1) p_D(\mathbf{r}_2) \rangle \approx \langle p_D(\mathbf{r}_1) \rangle \langle p_D(\mathbf{r}_2) \rangle = x_D^2$ , где

$x_D$ ,  $x_A$  — молярные концентрации доноров и акцепторов. Усреднение уравнения (10) приводит к бинарной функции распределения донорных возбуждений  $f_{DD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , которая с точностью до постоянного слагаемого совпадает с корреляционной функцией пространственного распределения возбуждений. При  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  функция распределения  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  равна квадрату концентрации возбужденных доноров  $n_D^2(t)$ . Уравнение (11) дает среднее значение локальной концентрации акцепторов  $\langle n_A(\mathbf{r}, t) \rangle$ , которое обозначим через  $n_A(t)$ . В этом случае

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \exp(-2A_D t) \times \\ &\times \prod_{\mathbf{r}} \left[ 1 - x_A + x_A \exp\left(-\int_0^t W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \times \right. \right. \\ &\left. \left. \times (1 - n_A(t)) dt\right) \right]. \end{aligned}$$

Перейдя от произведения по всем узлам решетки к сумме, получаем

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \exp(-2A_D t) \exp\left[\sum_{\mathbf{r}} \ln\left[1 - x_A + \right. \right. \\ &\left. \left. + x_A \exp\left(-\int_0^t W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \times \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. \times (1 - n_A(t)) dt\right) \right]\right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Дальнейшие вычисления проведем, используя разложение выражения (12) в ряд по концентрации акцепторов  $x_A < 1$ . Заменяя суммирование по узлам решетки на интегрирование по объему кристалла, находим

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \exp(-2A_D t) \exp\left[-x_A \frac{N}{V} \int_V \left(1 - \right. \right. \\ &\left. \left. - \exp\left(-\int_0^t W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \times \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. \times (1 - n_A(t)) dt\right) \right) dV\right]. \end{aligned}$$

Предположим, что уровень возбуждения акцепторной подсистемы примесных центров

мал ( $n_A(t) \ll 1$ ). Это условие не связано с условием  $x_A < 1$ . Например, при высокой концентрации донорных возбуждений или при долгоживущих акцепторных возбуждениях условие  $n_A(t) \ll 1$  не выполняется, в то время как условие  $x_A < 1$  выполнено всегда. Тогда при малом уровне возбуждения акцепторной подсистемы примесных центров выражение для  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  имеет вид

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp(-2A_D t) \exp \left[ -N_A \int_V \left( 1 - \exp \left( -t \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^6 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}|^6} \right) \right) dV \right].$$

Заметим, что в силу трансляционной инвариантности функция  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  зависит только от относительного расстояния  $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ .

Положим  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r} = \boldsymbol{\rho}$ ,  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$ ,  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r} = \mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}$ , тогда функция  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(R)$  описывается выражением

$$f(R) = \exp(-2A_D t) \times \exp \left[ -N_A \int_0^\pi \int_{R_0}^\infty 2\pi \rho^2 \sin \theta \left( 1 - \exp \left( -\frac{t C_1 C_2}{\rho^6 (R^2 + 2R\rho \cos \theta + \rho^2)^3} \right) \right) d\theta d\rho \right], \quad (13)$$

$R_0$  — минимальное расстояние между центрами.

Исследуем поведение бинарной функции распределения при малых и при больших  $t$ . При малых  $t$ , т.е. при

$$\frac{t C_1 C_2}{\rho^6 (R^2 + 2R\rho \cos \theta + \rho^2)^3} \ll 1,$$

бинарная функция распределения

$$f(R) = \exp(-2A_D t) \exp \left[ -2\pi N_A C_1 C_2 t \times \int_0^\pi \int_{R_0}^\infty \frac{\sin \theta d\theta d\rho}{\rho^4 (R^2 + 2R\rho \cos \theta + \rho^2)^3} \right].$$

Выполняя интегрирование по углу  $\theta$ , получаем

$$f(R) = \exp(-2A_D t) \times \exp \left( -4\pi N_A C_1 C_2 t \int_{R_0}^\infty \frac{(R^2 + \rho^2) d\rho}{\rho^4 (R^2 - \rho^2)^4} \right).$$

Итак, функция пространственной корреляции возбуждений при малых  $t$  уменьшается экспоненциально с временем жизни

$$\tau^{-1} = 2A_D + 4\pi N_A C_1 C_2 \int_{R_0}^\infty \frac{(R^2 + \rho^2) d\rho}{\rho^4 (R^2 - \rho^2)^4}.$$

Время корреляции  $\tau_c$  на начальной стадии переноса энергии электронного возбуждения описывается выражением

$$\tau_c^{-1} = 4\pi N_A C_1 C_2 \int_{R_0}^\infty \frac{(R^2 + \rho^2) d\rho}{\rho^4 (R^2 - \rho^2)^4}.$$

При больших временах из (13) следует

$$f(R) \approx \exp(-2A_D t),$$

время корреляции  $\tau_c^{-1} = 0$ .

Для получения кинетики распада донорных возбуждений исследуем поведение бинарной функции распределения при  $R = 0$ , когда она равна квадрату концентрации возбужденных доноров

$$n_D^2(t) = \exp(-2A_D t) \exp \left[ -4\pi N_A \times \int_{R_0}^\infty \left( 1 - \exp \left( -\frac{t C_1 C_2}{\rho^{12}} \right) \right) \rho^2 d\rho \right].$$

Вычисляя этот интеграл, находим

$$n_D^2(t) = \exp(-2A_D t) \times \exp \left[ -\frac{4}{3} \pi (t C_1 C_2)^{1/4} N_A \Gamma \left( \frac{1}{4} \right) \right].$$

Используя числовое значение  $\Gamma \left( \frac{1}{4} \right) = 3,6256$ , получаем следующее выражение

для кинетики распада донорных возбуждений:

$$n_D(t) = \exp(-A_D t) \times \\ \times \exp(-7,5934 N_A (C_1 C_2)^{1/4} t^{1/4}).$$

Последнее выражение показывает, что в случае кооперативной ап-конверсии кинетика затухания донорных возбуждений существенно отличается от ферстеровской кинетики [6, 7].

### Литература

1. *Basiev T. T., Basieva I. T., Doroshenko M. E., Osiko V. V., Prokhorov A. M., Pukhov K. K.* Cooperative quenching: experiment, theory and Monte-Carlo computer simulation // *J. of Luminescence*. 2001. V. 94–95. P. 349–354.
2. *Basiev T. T., Doroshenko M. E., Osiko V. V.* Cooperative Nonradiative Cross-Relaxation in Crystals of  $\text{La}(1-x)\text{Ce}x\text{F}_3$  Solid Solutions // *JETP Letters*. 2000. V. 71. No. 1. P. 8–11.
3. *Basieva I. T., Pukhov K. K., Basiev T. T.* Quenching Kinetics: Theory and Monte-Carlo Simulation // *JETP Letters*. 2001. V. 74. No. 11. P. 539–542.
4. *Basiev T. T., Doroshenko M. E., Osiko V. V., Prokhorov A. M.* Highly Efficient Cooperative Energy Transfer from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  Ions to  $\text{Ce}^{3+}$  Ions in Crystals // *JETP*. 2001. V. 119. P. 1178–1185.
5. *Forster Th. von.* Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Ubergangs von Elektronenanregungsenergie // *Zeitschr. Fur Naturforsch. A.* 1949. Bd. 4. S. 321–327.
6. *Галанин М. Д.* К вопросу о переносе энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // *Труды ФИАН СССР*. 1960. Т. 12. № 3. С. 3–35.
7. *Агранович В. М., Галанин М. Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
8. *Клышко Д. Н.* Физические основы квантовой электроники. М.: Наука, 1986. 296 с.
9. *Ахманов С. А., Коротеев С. И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии комбинационного рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.

Статья поступила 26 мая 2005 г.

Кубанский государственный университет

© Аванесов А. Г., Тумаев Е. Н., 2005