

КИНЕТИКА ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

В.П.Гапонцев, Ф.С.Джепаров, Н.С.Платонов, В.Е.Шестопал

Впервые экспериментально определена до уровня 10^{-3} кинетика делокализации возбуждений (автокоррелятор $P_{00}(t)$) в неупорядоченной системе однотипных центров. Показано, что лишь на этой стадии процесса происходит выход на диффузионную асимптотику. Результаты эксперимента совпали с теоретическим предсказанием.

Характер дальней асимптотики кинетики распада первичных возбуждений и момент выхода на эту асимптотику являются принципиально важными вопросами теории миграции возбуждений в неупорядоченных системах однотипных центров (доноров). Однозначного теоретического решения этой задачи пока не существует. Известны три попытки экспериментов в этом направлении. В исследованиях кинетики деполяризации β -активных ядер ¹ и деполяризации люминесценции красителя ² прослежен распад на порядок величины, что недостаточно для выхода на асимптотику. В эксперименте ³ на ионах Yb^{3+} в фосфатном стекле методом нестационарной селективной спектроскопии прослежена зависимость $P_{00}(t)$ в

диапазоне до $3 \cdot 10^{-2}$. В области $0,05 - 0,03$ наблюдалось поведение $P_{00} \sim t^{-3/2}$, что послужило основанием для вывода об обнаружении диффузионной стадии делокализации. Однако небольшой исследованный диапазон распада и присутствие ряда затрудняющих сопоставление с теорией факторов (сильная дисперсия излучательных вероятностей распада, уширение со временем полосы люминесценции селективно возбужденных центров и т. д.) стимулировали продолжение исследований в этом направлении.

Процесс миграции возбуждений по системе случайно распределенных в узлах регулярной решетки доноров обычно описывается уравнением

$$\dot{\tilde{P}}_{xy} = - \sum_z (n_z v_{zx} n_x \tilde{P}_{xy} - n_x v_{xz} n_z \tilde{P}_{zy}), \quad \tilde{P}_{xy}(t=0) = n_x \delta_{xy} c^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $\tilde{P}_{xy}(t)$ – условная вероятность обнаружить возбуждение в узле x , если при $t=0$ оно было в y ; $n_x = 1$ (или 0), если узел x занят (не занят) донором; $\langle n_x \rangle = c$; $v_{zx} = v_0 r_0^6 / |x-z|^6 = C_{DD} |x-z|^{-6}$ – скорость перехода. Теоретически проблема состоит в вычислении $P_{xy}(t) = \langle \tilde{P}_{xy}(t) \rangle$ (усреднение по числам заполнения n_q). В настоящей работе исследовался автокоррелятор $P_{00} = P_{yy}$. Использовалась предложенная в ⁴ методика расчета P_{00} , основанная на полуфеноменологической системе уравнений, которая в представлении Лапласа ($f(\lambda) = \int_0^\infty dt e^{-\lambda t} f(t)$) и в пределе малых концентраций ($c \rightarrow 0$, но $c^2 t$ конечно) имеет вид

$$\lambda P_{xy} = \delta_{xy} - \sum_z (N_{zx}^y P_{xy} - N_{xz}^y P_{zy}), \quad (2)$$

$$N_{zx}^y(\lambda) = c v_{zx} Q(\lambda + v_{zx}) / Q(\lambda), \quad z \neq y, \quad (3)$$

$$N_{yx}^y = N_{xy}^y c^{-1}, \quad Q(t) = \langle \exp(-\sum_z n_z v_{zx} t) \rangle = \exp(-\sqrt{\beta t}). \quad (4)$$

Эти уравнения исправляют полуфеноменологическую теорию непрерывных случайных блужданий (ТНСБ) Шера – Лэкса ^{5, 6} посредством учета условия $\lim_{x \rightarrow y} P_{x \neq y}(\beta t \gg 1) = c P_{00}(\beta t)$ ⁷,

правильного значения первого члена разложения P_{xy} в ряд по c и других точных предельных свойств ^{4, 8}. Сшивая, согласно ⁴, первые два члена асимптотики $P_{00}(\beta t \rightarrow \infty)$ решения уравнений (2) – (4) и асимптотики умеренных ($\beta t \lesssim 1$) времен, получаем

$$P_{00}(t) = Q(t) + (1 - Q(t)) [1 + \varphi(\mu\beta(t+\tau))^{-1/2}] (\mu\beta(t+\tau))^{-3/2}, \quad (5)$$

где $\beta = \frac{16}{9} \pi^3 C_{DD} N_D^2$, N_D – плотность доноров, $\varphi = 1,93$, $\mu = 0,79$, $\mu\beta\tau = 3,62$. Отличительной особенностью этого выражения является его диффузионный характер ($P_{00}(t \rightarrow \infty) \sim t^{-3/2}$), а также наличие в области $0,5 \leq \lg \beta t \leq 2$ "переколебания" в координатах ($\lg P_{00}(t)$, $\lg \beta t$), предшествующего выходу на асимптотику. Отметим, что в исходной версии ТНСБ ^{5, 6} ядра N_{zx}^y определены формулой (3) при всех z , и поэтому в пределе малых c $P_{00}(t) = Q(t) = \exp(-\sqrt{\beta t})$. Подобная "экспоненциальная" асимптотика P_{00} непосредственно следует и из ряда других работ (см., например, ⁹⁻¹¹).

В эксперименте использовался метод селективного возбуждения и регистрации кинетики распада люминесценции отдельных групп центров Yb^{3+} на контуре неоднородно-уширенной резонансной полосы (НУП), связанной с переходом ${}^2F_{5/2}(1) - {}^2F_{7/2}(1)$. При выборе объекта и условий эксперимента мы стремились обеспечить максимальное соответствие условиям теоретических построений. Наиболее удобным оказался оптически изотропный кристалл $\text{La}_{0,96}\text{Yb}_{0,04}\text{P}_5\text{O}_{14}$ с полушириной НУП $\Delta = 3,8(1) \text{ см}^{-1}$, $E_{\text{max}} = 10251 \text{ см}^{-1}$ и длительностью радиационного распада $\tau_0 = 1400(20) \text{ мкс}$. При указанном значении Δ была легко реализована достаточная селективность по каналам возбуждения (лазер на крис-

талле $\text{LiF} : \text{F}_2^+$ с полушириной полосы генерации $\leq 0,5 \text{ см}^{-1}$) и регистрации (двойной монохроматор ДФС-12 со спектральной щелью $\leq 0,8 \text{ см}^{-1}$). Вместе с тем Δ было мало по сравнению со штарковским расщеплением уровней $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ ($\Delta E_{12}, \Delta E_{1'2'} > 150 \text{ см}^{-1}$), что позволило подбором температуры образца ($T = 27,0 (5) \text{ К}$) обеспечить условие $\Delta \ll kT \ll \Delta E_{12}, \Delta E_{1'2'}$, эквивалентное двухуровневости системы и симметричности переноса энергии по контуру НУП. Исследования время-разрешенных спектров люминесценции подтвердили, что значение ν_{xz} не зависит от энергетической расстройки в пределах контура НУП. Это следует из отсутствия заметных деформаций контура широкой полосы вторичной люминесценции при различных частотах возбуждения E_θ и его близости к контуру при широкополосном возбуждении (рис. 1). Отсутствие заметной дисперсии значений τ_0 по контуру НУП и постоянство полуширины узкого пика первичной люминесценции (рис. 1) со временем также существенно отличали выбранный объект от фосфатного стекла³.

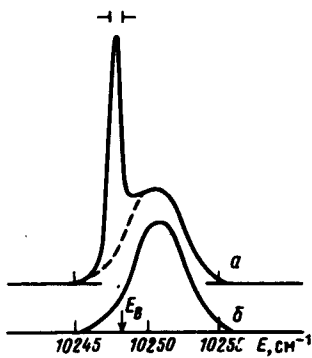


Рис. 1. Спектры люминесценции ионов Yb^{3+} : а – селективное возбуждение, $E_\theta = 10248 \text{ см}^{-1}$, $t_{\text{зад}} = 0,4 \text{ мс}$; б – широкополосное возбуждение

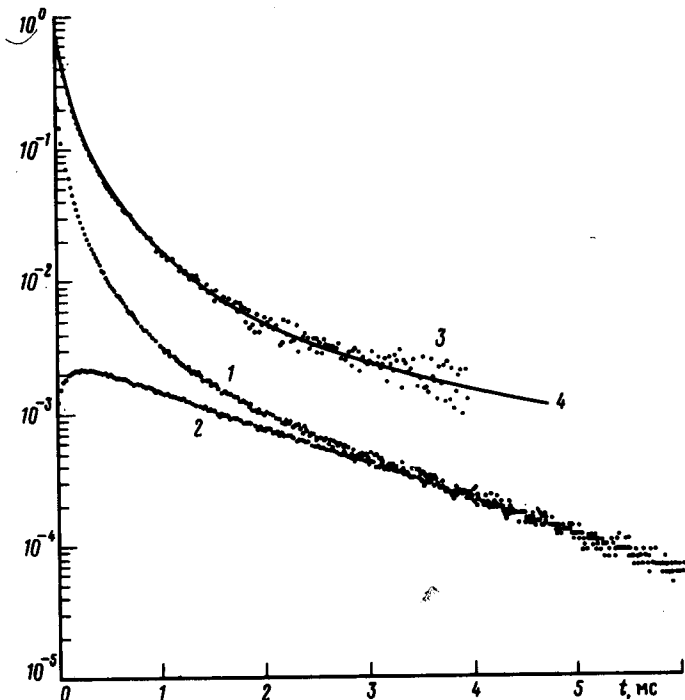


Рис. 2

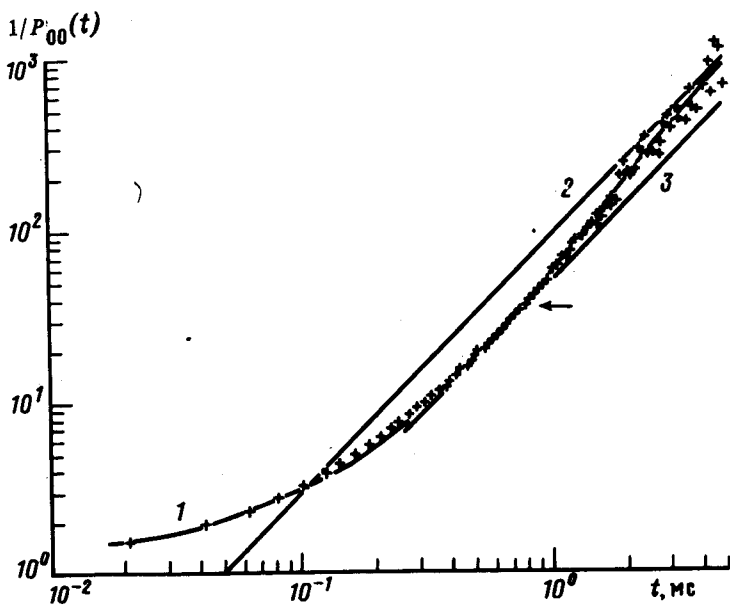


Рис. 2. Кинетики люминесценции ионов Yb^{3+} при регистрации на частотах E_θ (1) и E_Π (2), а также экспериментальная (3) и теоретическая (4) с $\beta = 27 \text{ см}^{-1}$ зависимости функции $P_{00}(t)$.

Рис. 3. Экспериментальная (+) и теоретическая (1) зависимости $P_{00}(t)$ в координатах $-\lg P_{00}(t)$ от $\lg t$. 2 – диффузионная асимптотика, 3 – "ложная" диффузионная асимптотика

Кинетические измерения были выполнены на прецизионной установке ¹² методом многоканального счета фотонов с использованием 1024-канального анализатора (скорость сканирования 10 мкс/канал). На рис. 2 приведены кинетики, соответствующие узкому пику люминесценции $I(t)$ на частоте возбуждения, $E_g = 10248 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1) и широкой полосе вторичной люминесценции $I_{II}(t)$, $E_{II} = 10253 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2). Значение E_g было тщательно подобрано экспериментально для получения максимального интервала изменения автокоррелятора $P_{00}(t) = (I(t) - \alpha I_{II}(t)) / I_0(t)$, где $I_0(t)$ — функция излучательного распада ионов Yb^{3+} , а множитель α обеспечивает нормировку функции $I_{II}(t)$ на значения функции $I(t)$ на дальней стадии распада, т. е. при $P_{00}I_0 \ll I_{II}\alpha$. Из рис. 2, кривая 3, видно, что достигнутый диапазон изменения $P_{00}(t)$ составил три порядка величины. Анализ ранней стадии распада по методике, использованной в ³, показал доминирующий вклад диполь-дипольного взаимодействия ионов Yb^{3+} в перенос возбуждений между ними и позволил определить константу переноса $\beta = 30 \pm 3 \text{ мс}^{-1}$. Это значение практически совпадает со значением $\beta = 27 \pm 1 \text{ мс}^{-1}$, при котором достигается наилучшее соответствие кривой 3 с расчетом по формуле (5). На рис. 3 показан вид $P_{00}(t)$ в координатах: $-\lg P_{00}$ и $\lg t$. Ясно видно, что в области $0,5 \leq \lg P_{00} \leq 2$ присутствует эффект "переколебания", что полностью соответствует теоретическому предсказанию (кривая 1).

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что в нашей работе впервые экспериментально обнаружен выход кинетики делокализации возбуждений в неупорядоченной системе доноров на диффузионную асимптотику и подтверждено предсказание теории, что этот выход в пределе малых c должен происходить при $\lg \beta t \geq 2$ на третьем порядке кинетики распада первичных возбуждений. Формула (5) оказалась достаточно точной и может быть рекомендована для применений при анализе экспериментальных данных.

Из вышеизложенного также следует, что вывод работы ³ об обнаружении диффузионной стадии кинетики делокализации в области $P_{00} \sim 0,05 \div 0,03$ не подтвердился. На рис. 3 стрелкой отмечена конечная точка исследованного в ³ интервала. Ясно видно, что хотя здесь $P_{00} \sim t^{-3/2}$, кинетика делокализации еще далека от асимптотической диффузионной.

В заключение авторы благодарят В.А.Ацаркина за полезные советы, Б.Н.Литвина — за предоставление кристаллов $\text{La}_{0,96}\text{Yb}_{0,04}\text{P}_5\text{O}_{14}$ и Т.Т.Басиева и С.Б.Мирова — за кристалл $\text{LiF} : \text{F}_2^+$.

Литература

1. Булгаков М.И., Гулько А.Д., Дженаров Ф.С., Тростин С.С. Сб. "Проблемы магнитного резонанса", Славяногорск, 1981, с. 54.
2. Gochanour C.R., Fayer M.D. J. Phys. Chem., 1981, 85, 1989.
3. Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т. и др. Препринт ФИАН-160, 1983; Ашуров М.Х., Басиев Т.Т., Буриштейн А.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 98.
4. Дженаров Ф.С. Сб. "Радиоспектроскопия", Пермь, 1980, с. 135.
5. Scher H., Lax M. Phys. Rev. B., 1973, 7, 4491.
6. Wugmeister B.E. Phys. stat. sol. (b), 1976, 76, 161.
7. Дженаров Ф.С., Лундин А.А. ЖЭТФ, 1978, 75, 1017.
8. Дженаров Ф.С. Сб. "Радиоспектроскопия", Пермь, 1983, с. 20.
9. Godzik K., Jortner J. J. Chem. Phys., 1980, 72, 4471.
10. Gochanour C.R., Andersen H., Fayer M. J. Chem. Phys., 1979, 70, 4254.
11. Nieuwoudt J., Mukamel S. Phys. Rev. B., 1984, 30, 4426.
12. Гапонцев В.П. Кн. "Лазерные фосфатные стекла", М.: Наука, 1980, гл. 3.

Институт радиотехники и электроники
Академии наук СССР

Институт теоретической и
экспериментальной физики

Поступила в редакцию
16 апреля 1985 г.