

# Кинетика кооперативного тушения. Теория и моделирование методом Монте-Карло

И. Т. Басиева, К. К. Пухов<sup>1)</sup>, Т. Т. Басиев

Научный центр лазерных материалов и технологий ИОФРАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2001 г.

После переработки 31 октября 2001 г.

Предлагается аналитическое выражение для кинетики кооперативного статического тушения в кристаллах с произвольной концентрацией акцепторов и произвольной мультипольностью процесса. Для тушения на два акцептора приводятся также результаты моделирования процесса методом Монте-Карло, которые на дальней стадии можно аппроксимировать неэкспоненциальным законом  $I(t) \cong \exp[-(wt)^k]$ , где  $k = 0.41; 0.3; 0.25$  соответственно для мультипольностей  $S = 6, 8, 10$ .

PACS: 78.20.Bh

Кооперативные эффекты играют важную роль в динамических процессах при радиочастотной и оптической накачке материалов с примесями группы железа и редкоземельных элементов, так как они определяют процессы сенсibilизации и релаксации возбуждений, а также конверсию энергии вверх и вниз с суммированием или делением возбуждений [1, 2].

Во избежание ассоциаций со сверхизлучением [3, 4], отметим сразу, что здесь термин “кооперативный” относится к кругу явлений, обусловленных элементарными некогерентными процессами, происходящими при взаимодействии нескольких частиц (ионов, атомов, молекул) друг с другом. Это: передача энергии возбуждения от одного донора двум акцепторам (кооперативное тушение); передача энергии от двух возбужденных доноров одному акцептору (кооперативная сенсibilизация); кооперативное поглощение (поглощение одного фотона двумя частицами) и тому подобное [2, 5, 6].

Кинетика резонансного безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору, усредненная по ансамблю случайно расположенных частиц, имеет сложный неэкспоненциальный вид. Для диполь-дипольного двухчастичного взаимодействия она получена в виде корневого закона  $I_D(t) \approx \exp(-\sqrt{wt})$  в работах [7, 8]. Впоследствии она была обобщена на более высокие степени мультипольности [9, 10]  $I_D(t) \approx \exp[-(wt)^{3/S}]$ , где  $S$  – степень мультипольности:  $S = 6, 8, 10$  для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий, соответственно. Точное решение для кристаллов, где часть узлов замещена донорами и ак-

цепторами с произвольной концентрацией, было получено в работах [11, 12].

В данной работе мы ищем решение для усредненной по ансамблю кинетики многочастичного взаимодействия между донором и двух-, трех- и более частичными (кооперативными) акцепторами.

Случай, когда резонанс между донором и одним акцептором отсутствует, но возможно мультипольное взаимодействие сразу с двумя или тремя частицами (кооперативными акцепторами), недавно был экспериментально обнаружен и исследован в работах [13–15].

В данной статье дано аналитическое выражение и приводятся результаты моделирования методом Монте-Карло для кинетики кооперативного статического тушения в кристаллах с произвольной концентрацией акцепторов и произвольной мультипольностью процесса  $S = 6, 8, 10$ , которые на дальней стадии можно аппроксимировать неэкспоненциальным законом  $I(t) \cong \exp[-(wt)^k]$ , где  $k = 0.41; 0.3; 0.25$  соответственно для мультипольностей  $S = 6, 8, 10$ .

**Теория.** Пусть  $W_{ij}$  есть вероятность элементарного акта передачи энергии от одного донора одновременно к двум акцепторам, находящимся в  $i$ -том и  $j$ -том узлах решетки. Временная кинетика распада возбуждения ансамбля доноров тогда есть

$$n_2(t) = \left\langle \exp \left( - \sum_{i < j} W_{ij} t \right) \right\rangle. \quad (1)$$

Здесь индекс 2 указывает на многочастичный – парный характер акцепторов в элементарном акте кооперативного переноса, символ  $\langle \dots \rangle$  означает конфигурационное усреднение, то есть усреднение по всем возможным реализациям распределения акцепторов

<sup>1)</sup>e-mail: pukhov@lst.gpi.ru

по узлам решетки [11, 12], символ  $\sum'$  означает, что суммирование в (1) ведется только по узлам, занятым акцепторами. Выражение (1) можно записать в виде

$$n_2(t) = \left\langle \prod_{i < j} [1 + p_i p_j \varphi_{ij}(t)] \right\rangle, \quad (2)$$

где

$$\varphi_{ij} = \exp(-W_{ij}t) - 1, \quad (3)$$

а  $p_i$  принимает значение 1, если  $i$ -й узел решетки занят акцептором, или 0, если  $i$ -й узел не занят.

В дальнейшем будем полагать, что распределение акцепторов по узлам решетки является равномерным:

$$\begin{aligned} \langle p_i \rangle &= c, & (4) \\ \langle p_i p_j \rangle &= \begin{cases} \langle p_i^2 \rangle = \langle p_i \rangle = c, & i = j \\ \langle p_i \rangle \langle p_j \rangle = c^2, & i \neq j \end{cases}. & (5) \end{aligned}$$

В известном случае [7–12] при переносе возбуждения с донора на одиночный акцептор аналогом выражения (1) является выражение

$$n_1(t) = \left\langle \prod_i [1 + p_i \varphi_i(t)] \right\rangle, \quad (6)$$

где

$$\varphi_i = \exp(-W_i t) - 1 \quad (7)$$

с  $W_i$ , равным вероятности элементарного акта передачи энергии от донора единичному акцептору, находящемуся в  $i$ -м узле решетки.

С учетом соотношений типа (5) можно в выражении (6) среднее от произведений заменить на произведение средних (произвести расщепление):

$$n_1(t) = \prod_i \langle 1 + p_i \varphi_i(t) \rangle = \prod_i [1 + \langle p_i \rangle \varphi_i(t)]. \quad (8)$$

Учет соотношения (4) приводит к известному выражению [11, 12]

$$n_1 = \exp P_1(t) \quad (9)$$

с показателем экспоненты

$$P_1(t) = \sum_{i=1}^N \ln \{1 - c[1 - \exp(-W_i t)]\}. \quad (10)$$

Здесь суммирование ведется по всем  $N$  узлам решетки, доступным для акцепторов.

Если аналогичную процедуру расщепления применить к формуле (1), то для  $n_2(t)$  получим выражение, аналогичное (9):

$$n_2 = \exp P_2(t), \quad (11)$$

$$P_2(t) = \sum_{i < j} \ln [1 + c^2 \varphi_{ij}(t)]. \quad (12)$$

Выражение (12) правильно описывает начальный (экспоненциальный) участок кривой распада:

$$\left( \frac{dn_2(t)}{dt} \right)_{t=0} = -c^2 \sum_{i < j} W_{ij}. \quad (13)$$

Отметим также, что (12) справедливо, очевидно, и при  $c = 1$ .

Однако в общем случае нельзя в (2) среднее от произведений заменить на произведение средних величин. Это является следствием того, что для любой тройки акцепторов  $i, j, k$  ( $i < j < k$ ) в (2) появляются средние типа  $\langle (p_i p_j)(p_j p_k) \rangle = \langle p_i p_j p_k \rangle = c^3$ . Применение же процедуры расщепления к средним  $\langle (p_i p_j)(p_j p_k) \rangle$  приводит к замене их на  $\langle (p_i p_j) \rangle \langle (p_j p_k) \rangle = c^4$ . Отметим, что по этой причине разложение выражения (12) в ряд по степеням концентрации  $c$  не содержит членов с нечетными степенями  $c$ .

Для получения более корректного выражения, чем (12), запишем (2) в виде

$$\begin{aligned} n_2(t) &= \left\langle \prod_{j>1} (1 + p_1 p_j \varphi_{1j}) \prod_{j>2} (1 + p_2 p_j \varphi_{2j}) \times \right. \\ &\quad \left. \times \prod_{j>3} (1 + p_3 p_j \varphi_{3j}) \times \dots \right\rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Далее мы воспользуемся приближением

$$\begin{aligned} n_2(t) &\approx \left\langle \prod_{j>1} (1 + p_1 p_j \varphi_{1j}) \right\rangle \times \\ &\quad \times \left\langle \prod_{j>2} (1 + p_2 p_j \varphi_{2j}) \right\rangle \left\langle \prod_{j>3} (1 + p_3 p_j \varphi_{3j}) \right\rangle \times \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Результатом такого “частичного” расщепления будет выражение для кинетики переноса на парные кооперативные акцепторы в виде

$$n_2 = \exp P_2(t), \quad (16)$$

$$P_2(t) = \sum_{i=1}^{N-1} \ln \left\{ 1 - c \left[ 1 - \exp \sum_{j=i+1}^N \ln (1 + c \varphi_{ij}) \right] \right\}. \quad (17)$$

Для кинетики передачи энергии возбуждения донора сразу на трехчастичные кооперативы акцепторов, аналогичная процедура приводит к выражению

$$n_3 = \exp P_3(t), \quad (18)$$

$$P_3(t) = \sum_{i=1}^{N-2} \ln \left\{ 1 - c \left[ 1 - \exp \sum_{j=i+1}^{N-1} \ln \left[ 1 - c \times \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times \left[ 1 - \exp \sum_{k=j+1}^N \ln [1 + c\varphi_{ijk}(t)] \right] \right] \right] \right\}, \quad (19)$$

$$\varphi_{ijk} = \exp(-W_{ijk}t) - 1 \quad (20)$$

и  $W_{ijk}$  есть вероятность элементарного акта передачи энергии возбуждения донора на три акцептора, расположенных в узлах  $i, j, k$  решетки.

Обобщение выражения (18) на случай передачи энергии на  $m$  ( $m = 4, 5 \dots$ ) акцепторов можно получить из начальных формул (16) и (18) с помощью следующего рекуррентного соотношения. Запишем  $P_m(t)$  в виде

$$P_m = \sum_{i_1=1}^{N-m+1} P_m^{(i_1)}(t), \quad (21)$$

где  $P_m^{(i_1)}(t)$  зависит от функции

$$\sum_{i_m=i_{m-1}+1}^N \ln [1 + c\varphi_{i_1 i_2 \dots i_m}(t)] \quad (22)$$

с  $\varphi_{i_1 i_2 \dots i_m} = \exp[-W_{i_1 i_2 \dots i_m}t] - 1$ , а  $W_{i_1 i_2 \dots i_m}$  есть вероятность элементарного акта передачи энергии возбуждения на  $m$  составляющих акцептор частиц, расположенных в узлах  $i_1, i_2 \dots i_m$ . Тогда  $P_{m+1}(t)$  можно представить в виде

$$P_{m+1}(t) = \sum_{i_1=1}^{N-m} P_{m+1}^{(i_1)}(t), \quad (23)$$

где

$$P_{m+1}^{(i_1)} = \ln \left\{ 1 - c \left[ 1 - \exp \sum_{i_2=i_1+1}^{N-m+1} \tilde{P}_m^{(i_2)}(t) \right] \right\}, \quad (24)$$

а  $\tilde{P}_m^{(i_2)}(t)$  получается из  $P_m^{(i_2)}(t)$  заменой в выражении для  $P_m^{(i_2)}(t)$  функции

$$\sum_{i_m=i_{m-1}+1}^N \ln [1 + c\varphi_{i_1 i_2 \dots i_m}(t)]$$

на функцию

$$\sum_{i_{m+1}=i_m+1}^N \ln [1 + c\varphi_{i_1 i_2 \dots i_{m+1}}(t)].$$

**Компьютерное моделирование кинетики для гранецентрированной кубической решетки.** Рассмотрим конкретный вид кинетики

тушения для модели двухчастичных кооперативных акцепторов в гранецентрированной кубической решетке, часть узлов которой случайным образом была занята акцепторными и донорными ионами с концентрацией  $c$  и  $c_D$ . При этом в данной работе нас интересует случай нулевого взаимодействия между донорными ионами или отсутствия миграции донорных возбуждений в пространстве (статический режим). Это легко реализовать, применив условие  $c_D \ll c$ .

Вероятность элементарного кооперативного переноса энергии с одной частицы – донора на кооперативный (двухчастичный) акцептор принималась в той же форме, что и в работе [6] для обратного процесса кооперативного суммирования энергии с двух частиц на третьей. При этом для конкретности  $W_{ij}$  было выбрано в виде

$$W_{ij} = \frac{a^{2S} W^0(R_{\min})}{3 \cdot 2^S} \left[ \frac{1}{R_i^S R_j^S} + \frac{1}{R_{ij}^S} \left( \frac{1}{R_i^S} + \frac{1}{R_j^S} \right) \right], \quad (25)$$

где  $R_i$  – расстояние между донором и акцепторной частицей в  $i$ -м узле, а  $R_{ij}$  – расстояние между акцепторными частицами в узлах  $i$  и  $j$ ,  $a$  – постоянная решетки.

Для приведения к безразмерным величинам вероятность элементарного акта кооперативного переноса энергии нормировалась на величину  $W^0(R_{\min})$  – вероятность переноса на минимально возможных расстояниях между тремя частицами: одной – донором и двумя, составляющими кооперативный акцептор,  $R_{DAi} = R_{DAj} = R_{AiAj} = R_{\min} = a/\sqrt{2}$ , а время нормировалось на обратную величину  $t_0 = 1/W^0(R_{\min})$ .

Для различных концентраций ионов нами были проведены расчеты кинетики затухания донорного возбуждения по вышеприведенной формуле (16), а также моделирование процесса методом Монте-Карло. При этом размер модели охватывал 100 далеко друг от друга расположенных доноров. Принималось, что влияние на тушение одного донора оказывает окружение из 344 возможных положений акцепторов (ближайшие 16 сфер), а усреднение проводилось по ста случайным конфигурациям акцепторного окружения.

Полученные данные удобно представить в двойной логарифмической шкале по интенсивности против логарифма времени.

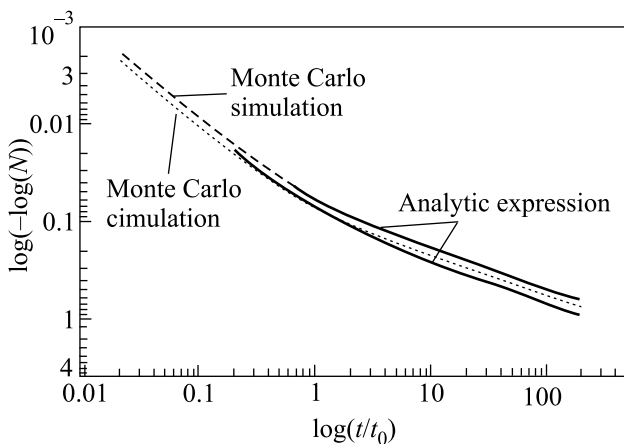
Отметим, что для малых концентраций частиц, составляющих акцепторы  $c < 0.01$ , кинетические кривые, рассчитанные по формуле (16), и кривые, полученные методом компьютерного моделирования, имеют подобный вид, однако смещены относительно

друг друга по вертикали на некоторую постоянную, что равносильно домножению на константу.

Для проверки корректности модели для некоторых концентраций было проведено моделирование с учетом большего числа сфер и 528 возможных положений акцепторов. Вид кривой имеет ту же форму, что и при моделировании с меньшей точностью, однако сама кривая сместилась по вертикали вниз и совпала на начальном отрезке с расчетом по формуле (16).

Единичный наклон кривых при малых временах ( $t < 0.1t_0$ ) показывает, что при малых  $t$  все кривые хорошо описываются начальным экспоненциальным участком тушения, который может быть получен аналитически подстановкой  $c\varphi_{ij} \ll 1$  в выражение (16) и последующим разложением в ряд до первого члена.

При временах, существенно больших  $t_0$ , и малых концентрациях  $c$  углы наклона кривых, полученных методом моделирования и рассчитанных по формуле (16), также совпадают друг с другом с погрешностью не более 10%. Например, из сравнения кривых 1 и 2 на рисунке (для диполь-дипольного взаимодействия  $S = 6$  и концентрации акцепторов 0.05%) видно, что



Кинетика затухания возбуждения при диполь-дипольном переносе на два акцептора при концентрации 0.05%

кривые имеют одинаковую форму. На дальней стадии распада при времени  $t = 50t_0$  тангенс угла наклона кривой, рассчитанной по формуле (16), равен 0.43, а для кривой, полученной в результате моделирования, — 0.41. Как известно из теории, тангенс угла наклона кривой затухания, построенной в двойной логарифмической шкале, отражает показатель степени, в которой время  $t$  входит в показатель экспоненты в выражении для неэкспоненциальной кинетики

Ферстера [7]. Для традиционной модели тушения на одночастичный акцептор этот показатель равен 0.5, а кинетика имеет вид  $\exp(-(wt)^{0.5})$  [7, 8].

С увеличением концентрации точность компьютерных расчетов падает. Однако в построенной модели кривые, смоделированные для различных концентраций, имеют участки на больших временах, которые хорошо аппроксимируются прямыми со следующим наклоном:

– для диполь-дипольного ( $S = 6$ ) взаимодействия 0.41 ( $\exp(-(wt)^{0.41})$ ),

– для диполь-квадрупольного ( $S = 8$ ) взаимодействия 0.30 ( $\exp(-(wt)^{0.3})$ ),

– для квадруполь-квадрупольного ( $S = 10$ ) взаимодействия 0.25 ( $\exp(-(wt)^{0.25})$ ), что отличает их от вида ферстеровской кинетики затухания для традиционного одночастичного тушения  $I(t) = \exp(-(wt)^{3/S})$  произвольной мультипольности  $S$  [9, 10].

Работа поддержана CRDF (грант # RP2-2257).

1. А. А. Маненков, А. М. Прохоров, ЖЭТФ **42**, 75 (1962).
2. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **37**, 262 (1973).
3. R. H. Dicke Phys. Rev. **93**, 99 (1966).
4. Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, М.: Мир, 1978.
5. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Письма в ЖЭТФ **4**, 471 (1966).
6. T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan **34**, 1318, 1327, 1334 (1973).
7. Th. Förster Zh. Naturforsch **4a**, 321 (1949).
8. М. Д. Галанин, ЖЭТФ **28**, 485 (1955).
9. Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Оптика и спектроскопия **12**, 5764 (1962).
10. M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem. Phys. **43**, 1978 (1965).
11. В. П. Сакун, Физ. тверд. тела **14**, 2199 (1972) [Sov. Phys. Solid State **14**, 1906 (1972)].
12. С. И. Голубов, Д. В. Конобеев, Физ. тверд. тела **13**, 3185 (1971) [Sov. Phys. Solid State **13**, 2679 (1971)].
13. Т. Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, В. В. Осико, Письма в ЖЭТФ **71**, 14 (2000).
14. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, and V. V. Osiko, QSA TOPS **34**, 485 (2000) (Proc. of Advanced Solid State Lasers 2000).
15. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko et al., *Direct and cooperative sensitization of Ce<sup>3+</sup>4–5μm laser transition*, ASSL – 2001, Technical Digest, OSA, (2001), p. 93.