EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED.
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR.
PHYSICS * MATHEMATICS

1985, 34, 3

https://doi.org/10.3176/phys.math.1985.3.03

УДК 535.37+539.2

Инна РЕБАНЕ

К ТЕОРИИ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

(Представил В. Хижняков)

1. Двухступенчатое возбуждение люминесценции двумя последовательными короткими пикосекундными импульсами позволяет изучать сверхбыструю релаксацию в молекулах [1–3]. Наглядная (и несколько упрощенная) картина заключается в следующем. Первый импульс переводит часть молекул из начального 0 в первое возбужденное электронное состояние *1*. Задержанный на временной интервал T второй импульс переводит часть молекул из *1* в следующее возбужденное электронное состояние *2*. Экспериментально измеряется интенсивность всего вторичного свечения $2 \rightarrow 0$ (основной вклад в которое вносит обычная люминесценция) как функция от времени задержки T между импульсами, и отсюда определяется время жизни в возбужденном электронном состоянии *1*.

Цель данной работы — теоретическое описание двухступенчатого возбуждения люминесценции в рамках теории вторичного свечения примесного центра (см. [4, 5], а также [6]).

2. Принимая за начало отсчета времени момент прохождения центра максимумом первого возбуждающего импульса, интенсивность вторичного свечения $2 \rightarrow 0$ $I(T, t)$ в момент времени t можно записать следующим образом:

$$I(T,t) \sim \frac{d}{dt}\left(W_0(T,t) - W(T,t)\right). \tag{1}$$

Здесь $W(T,t)$ — вероятность найти систему в момент времени t в состоянии 2, $W_0(T,t)$ — та же вероятность, но в том случае, когда состояние *2* энергетически не затухает *, T — интервал времени между максимумами возбуждающих импульсов.

В экспериментах [1] измерялась суммарная по времени интенсивность вторичного свечения

$$I(T) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt I(T,t) \sim W_0(T,\infty) \tag{2}$$

(в (2) предполагается, что $W(T,-\infty) = W_0(T, -\infty) = W(T, \infty) = 0$). Она пропорциональна числу молекул, возбужденных в состояние *2* двумя импульсами, в предположении, что в состоянии *2* нет процессов тушения.

---

* Учет фазовой релаксации в состоянии *2* не существен, поскольку рассматривается суммарная по времени интенсивность $I(T)$.

3. Вероятность $W_0(T, \infty)$ возбуждения состояния *2* двумя следующими друг за другом с интервалом T одинаковыми импульсами описывается формулой второго порядка теории возмущения

$$I(T) \sim W_0(T, \infty) = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} dt_1\, dt'_1\, S(t_1 - T,\ t'_1 - T) \times$$
$$\times \int\limits_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int\limits_{-\infty}^{t'_1} dt'_2 S(t_2, t'_2)\, a(t'_1 - t_1,\ t'_1 - t'_2,\ (t_1 - t_2), \qquad (3)$$

где $S(x_1, x_2)$ — корреляционная функция импульса,

$$a(t'_1 - t_1,\ t'_1 - t'_2,\ t_1 - t_2) = \langle v^+_{1\omega} \exp\,(i(H_c + i\gamma_c)(t_1 - t_2)) \times$$
$$\times v^+_{2\omega} \exp(iH_c(t'_1 - t_1))\, v_{2\omega} \exp(-i(H_c - i\gamma_c)(t'_1 - t'_2)) \times \qquad (4)$$
$$\times v_{1\omega} \exp(-iH_c(t'_2 - t_2))\rangle_c$$

— корреляционная функция трехуровневой системы. Здесь

$$v_{1\omega} = \langle\omega|\langle 0|V|\omega\rangle|\omega\rangle,$$
$$v_{2\omega} = \langle 0|\langle 0|V|0\rangle|\omega\rangle$$

— матричные элементы, описывающие уничтожение фотона частоты ω, V — гамильтониан взаимодействия, H_c и γ_c — гамильтониан и оператор затухания трехуровневой системы, $\langle\ldots\rangle_c$ — знак усреднения по ансамблю колебаний.

4. Выберем корреляционную функцию импульсов в следующем виде:

$$S(x_1, x_2) = \begin{cases} 2\Delta \exp(i\omega(x_1 - x_2) - \Delta(x_1 + x_2) - \delta|x_1 - x_2|); \\ \text{если } x_1,\ x_2 > 0, \\ 0 \text{ в других случаях.} \end{cases} \qquad (5)$$

Здесь ω — частота максимума импульса, $(2\Delta)^{-1}$ — длительность импульса во времени, $2(\Delta + \delta)$ — спектральная ширина импульса.

Используем приближение Кондона. Релаксационные процессы в состоянии *1* будем описывать константами энергетической (продольной) γ и фазовой (поперечной) Γ релаксаций. Для описания эффектов поперечной релаксации в этом состоянии можно использовать результаты [4]. В результате корреляционная функция трехуровневой системы оказывается равной

$$a(t'_1 - t_1,\ t'_1 - t'_2,\ t_1 - t_2) = C \exp\,[i\Omega_1(t'_2 - t_2) +$$
$$+ i\Omega_2(t'_1 - t_1) - \gamma(t_1 - t_2 + t'_1 - t'_2) - \Gamma(|t'_1 - t_1| + \qquad (6)$$
$$+ t'_1 - t'_2 + t_1 - t_2 + |t'_2 - t_2| - |t'_2 - t_1| - |t'_1 - t_2|).$$

Здесь Ω_1, Ω_2 — частоты электронных переходов между начальным 0 и промежуточным *1*, и между промежуточным *1* и конечным *2* уровнями, C — константа.

5. После подстановки формул (5), (6) в (3) и интегрирования получим для интенсивности вторичного свечения $I(T)$ следующую формулу

$$I(T) = 4\Delta^2 C\{\alpha_1[C_1 \exp(-2\Delta T)/4\Delta + C_2 \exp\ (-2\gamma T)/2(\Delta + \gamma) +$$
$$+ (C_3 \exp(-i(\Omega_1 - \omega)T) + C_4 \exp(i(\Omega_1 - \omega)T)) \times$$
$$\times \exp(-(\Delta + \delta + \gamma + \Gamma)T)] + \alpha_2 C_5[\exp(-2\Delta T)/4\Delta + \qquad (7)$$
$$+ g_4 \exp(i(\Omega_1 - \omega)T - (\Delta + \delta + \gamma + \Gamma)T)] + C.\,C.\},$$

где

$$\alpha_1=[i(\Omega_2-\omega)-(\Delta+\delta+\gamma+\Gamma)]^{-1},$$
$$\alpha_2=[i(\Omega_1+\Omega_2-2\omega)-2(\Delta+\delta)]^{-1},$$
$$g_1=[i(\Omega_1-\omega)+\Delta+\delta-\gamma+\Gamma]^{-1};$$
$$g_2=[i(\Omega_1-\omega)-\Delta+\delta+\gamma+\Gamma]^{-1},$$
$$g_3=[i(\Omega_1-\omega)-\Delta-\delta+\gamma+\Gamma]^{-1},$$
$$g_4=[i(\Omega_1-\omega)-(3\Delta+\delta+\gamma+\Gamma)]^{-1}, \qquad (8)$$
$$C_1=g_2^*[g_3-g_2((\delta+\Gamma)/(\gamma-\Delta)+1)],$$
$$C_2=|g_2|^2[(\delta+\Gamma)/(\gamma-\Delta)-1],$$
$$C_3=g_1g_2g_4^*, \quad C_4=g_2^*g_4(g_1^*+g_3),$$
$$C_5=-g_2^*g_3.$$

6. Из формулы (7) видно, что, с одной стороны, выражение для интенсивности вторичного свечения $I(T)$ можно разделить на две части:

$$I(T)=I_1(T)+I_2(T), \qquad (9)$$

где $I_1(T)$ учитывает слагаемые, пропорциональные α_1, и соответствует возбуждению состояния *2* двухступенчатыми однофотонными переходами $0\xrightarrow{\omega}1\xrightarrow{\omega}2$, а $I_2(T)$ учитывает слагаемые, пропорциональные α_2, и соответствует возбуждению одноступенчатым двухфотонным переходом $0\xrightarrow{2\omega}2$ (т. е. состояние *1* реально не возбуждается). Но это деление, вообще говоря, формальное, что проявляется в возможности появления отрицательных значений одного из компонентов (в рассматриваемых нами примерах появились отрицательные значения $I_2(T)$). Всегда положительна только суммарная вероятность $I(T)$.

С другой стороны, $I(T)$ содержит три различным образом затухающих компонента:

$$I_{\rm I}(T)\sim\exp(-2\Delta T), \quad I_{\rm II}(T)\sim\exp(-2\gamma T),$$
$$I_{\rm III}(T)\sim\cos((\Omega_1-\omega)T)\exp(-(\Delta+\delta+\gamma+\Gamma)T).$$

Затухание $I_{\rm I}(T)$ определяется длительностью возбуждающих импульсов, затухание $I_{\rm II}(T)$ — скоростью продольной релаксации состояния *1*. Член $I_{\rm III}(T)$ осциллирует; его затухание определяется как параметрами возбуждающих импульсов, так и параметрами (γ и Γ) состояния *1*, т. е. $I_{\rm III}(T)$ описывает интерференцию между $I_{\rm I}(T)$ и $I_{\rm II}(T)$. Таким образом, по кинетике затухания $I(T)$ можно просто определить параметры γ и Δ. Время поперечной релаксации Γ^{-1} прямо по зависимости I от T определить нельзя.

7. Рассмотрим случай быстрой поперечной релаксации ($\Gamma\gg\Delta$, δ, γ, а также $|\Omega_1-\omega|$, $|\Omega_2-\omega|\ll\Gamma$). Тогда

$$I(T)\sim 2\Delta C\Gamma^{-2}\{\exp(-2\Delta T)/(\gamma-\Delta)-2\Delta\exp(-2\gamma T)/$$
$$/(\gamma^2-\Delta^2)+2(\Delta+\delta)\exp(-2\Delta T)/[(\Omega_1+\Omega_2-2\omega)^2+4(\Delta+\delta)^2]\},$$

т. е. интенсивность вторичного свечения $I(T)$ пропорциональна квадрату времени поперечной релаксации $I(T)\sim\Gamma^{-2}$.

8. Для анализа формул (7), (8) были проведены расчеты на ЭВМ. При расчете интенсивности вторичного свечения $I(T)$ для разных расстроек от резонанса перехода $0\rightarrow1$ (рис. 1) выяснилось, что спектры в случаях

$\Omega_1=\omega+x$ и $\Omega_1=\omega-x$ различны. При увеличении расстройки сначала максимум сдвигается в область $T>0$, а затем (при достаточно больших $|\Omega_1-\omega|$) зависимость от T становится осциллирующей.

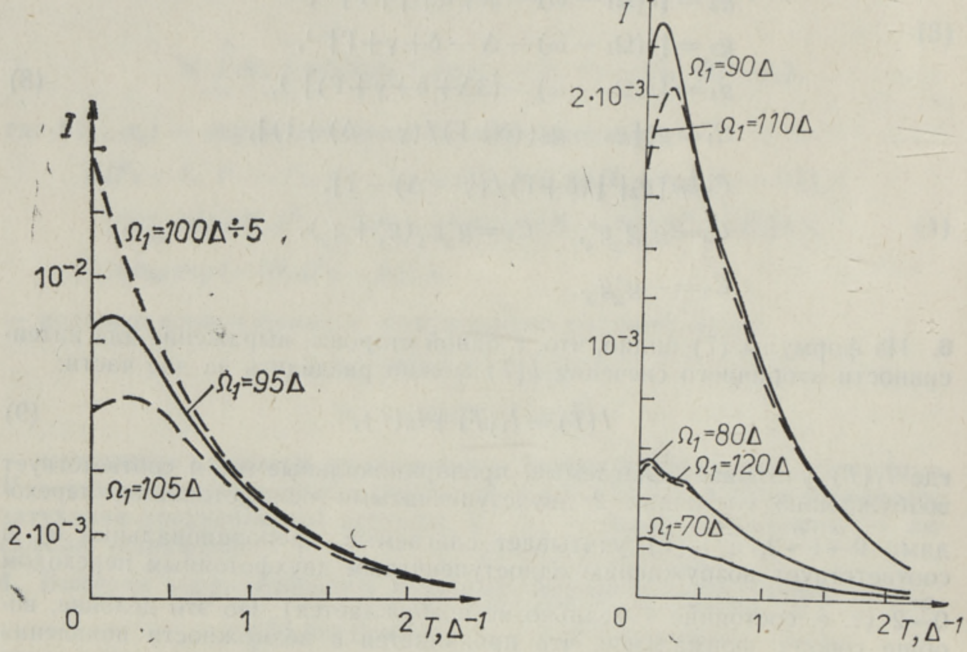

Рис. 1. Интенсивность вторичного свечения $I(T)$ для разных расстроек от резонанса перехода $0\to 1$. Параметры: $\gamma=\Delta$, $\Gamma=2\Delta$, $\delta=0{,}5\Delta$, $\omega=100\Delta$, $\Omega_2=102\Delta$.

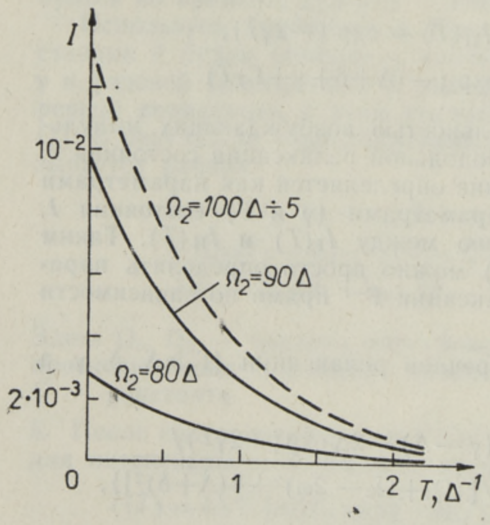

Рис. 2. Интенсивность вторичного свечения $I(T)$ для разных расстроек от резонанса перехода $1\to 2$. Параметры: $\gamma=\Delta$, $\Gamma=2\Delta$, $\delta=0{,}5\Delta$, $\omega=100\Delta$, $\Omega_1=101\Delta$.

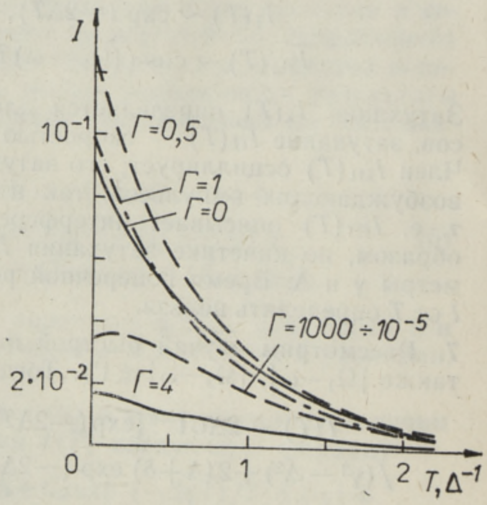

Рис. 3. Интенсивность вторичного свечения $I(T)$ для разных значений константы поперечной релаксации Γ. Параметры: $\gamma=\Delta$, $\delta=0{,}5\Delta$, $\omega=100\Delta$, $\Omega_1=101\Delta$, $\Omega_2=102\Delta$.

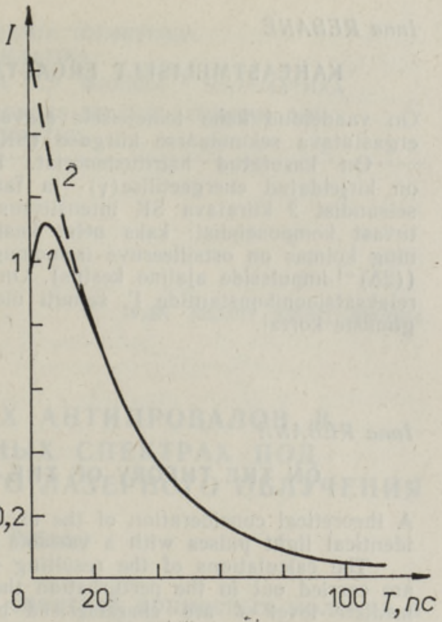

Рис. 4. Интенсивность вторичного свечения $I(T)$, рассчитанная с использованием параметров экспериментальной работы [1]: длительность импульсов 5 пс, спектральная ширина импульсов 0,4 пс$^{-1}$ (т. е. $\Delta=\delta=0{,}1$ пс$^{-1}$), время затухания возбужденного электронного состояния *1* $(2\gamma)^{-1}=26$ пс (кривая *1*) и $\sim\exp(-T/26)$ (кривая *2*).

Зависимость интенсивности $I(T)$ от расстройки резонанса переходов $0\to 1$ и $1\to 2$ (рис. 2) разная. Нет зависимости от знака $\Omega_2-\omega$.

Имеется нетривиальная зависимость интенсивности $I(T)$ от константы поперечной релаксации Γ (рис. 3).

При анализе интенсивности вторичного свечения $I(T)$, рассчитанной с использованием параметров экспериментальной работы [1] (рис. 4), выяснилось, что $I(T)$ имеет максимальное значение при временной задержке $T=5$ пс. При этой задержке между импульсами возбуждение вторичного свечения $I(T)$ наиболее эффективное. Это происходит потому, что именно через 5 пс после прохождения максимума первого импульса электроннос состояние *1* возбуждено максимально: первый импульс практически прошел (импульс затухает по закону $\sim\exp(-t/5)$, а затухание возбужденного электронного состояния *1* еще не успело существенно сказаться на его заселенности (состояние *1* затухает по закону $\sim\exp(-t/26)$). Поэтому вероятность перехода $1\to 2$ при задержке $T\sim 5$ пс наибольшая.

Автор благодарен В. Хижнякову, К. К. Ребане и А. Ребане за обсуждение работы, А. Туулу за выполнение расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каарли Р., Ребане А.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **30**, № 3, 287—289 (1981); *Ребане А. К., Каарли Р. К.* Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. II, 1982, 494—495.
2. *Rentzepis, P. M.* Chem. Phys. Lett., **2**, № 1, 117—121 (1968).
3. *Ippen, E. P., Shank, C. V., Woerner, R. L.* Chem. Phys. Lett., **46**, № 1, 20—23 (1977).
4. *Hizhnyakov, V., Tehver, I.* Phys. status solidi, **21**, № 2, 755—768 (1967).
5. *Hizhnyakov, V., Tehver, I.* Phys. status solidi (b) **39**, № 1, 67—78 (1970); **82**, К89—К93 (1977).
6. *Хижняков В. В., Ребане И. К.* Ж. эксперим. и теор. физ., **74**, вып. 3, 885—896 (1978).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/VI 1984

Inna REBANE

KAHEASTMELISELT ERGASTATAVA LUMINESTSENTSI TEOORIAST

On vaadeldud kahe teineteisele ajavahemiku T pärast järgneva ühesuguse impulsiga ergastatava sekundaarse kiirguse (SK) protsessi kolmenivoolises süsteemis {0, 1, 2}.

On kasutatud häiritusteooriat. Relaksatsiooniprotsesse vahepealses seisundis *1* on kirjeldatud energeetilise(γ)- ja faasi(Γ)-relaksatsioonikonstandiga. On leitud lõppseisundist *2* kiiratava SK intensiivsus $I(T)$, mis koosneb kolmest erineval viisil kustuvast komponendist: kaks neist kustuvad vastavalt $\sim\exp(-2\gamma T)$ ja $\sim\exp(-2\Delta T)$ ning kolmas on ostsilleeruva iseloomuga, kirjeldades kahe esimese vahelist interferentsi ($(2\Delta)^{-1}$-impulsside ajaline kestus). On tehtud SK $I(T)$ masinarvutused erinevate faasirelaksatsioonikonstantide Γ, samuti üleminekute $0\rightarrow1$ ja $1\rightarrow2$ erinevate resonantstingimuste korral.

Inna REBANE

ON THE THEORY OF THE TWO-STEP EXCITED FLUORESCENCE

A theoretical consideration of the excitation of a three-level system {0, 1, 2} with two identical light pulses with a variable time delay T between them, is presented.

The calculations of the resulting secondary emission (SE) from the upper level *2* are carried out in the perturbation theory approximation. The relaxations on the intermediate level *1* are characterized by phenomenological energy (γ) and phase (Γ) relaxation rates. An analytical expression is calculated for the level *2* SE intensity $I(T)$ dependence on delay T. $I(T)$ is shown to contain two exponential decay terms $\sim\exp(-2\gamma T)$ and $\sim\exp(-2\Delta T)$, and an exponential decay $\sim\exp(-(\Delta+\delta+\gamma+\Gamma)T)$ oscillatory term describing the interference between the two components ($(2\Delta)^{-1}$ is the duration and $2(\Delta+\delta)$ is the spectral width of excitation pulses). The results of the computer calculations of $I(T)$ are presented for various Γ values, and also for different $0\rightarrow1$ and $1\rightarrow2$ transition resonance conditions.