

УДК 535.371:373

РОЛЬ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В РЕЗОНАНСНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ. КЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

А. С. АГАБЕКЯН, А. Г. ГРИГОРЯН

НИИ физики конденсированных сред ЕГУ

(Поступила в редакцию 25 октября 1984 г.)

Исследовано влияние скорости формирования начальных условий на резонансный перенос энергии между двумя классическими осцилляторами. Проведено исследование различных предельных случаев в классической модели безызлучательного переноса энергии. Показана полная тождественность результатов классического и квантовомеханического рассмотрений.

В последние годы в связи с применениями в активных лазерных материалах, сенсibilизированной люминесценции и биологических системах [1], значительно возрос интерес к исследованию безызлучательного переноса энергии (БПЭ) электронного возбуждения между ионами. Особенно результативными при рассмотрении переноса энергии оказались уравнения для матрицы плотности процесса с введенными в них временами релаксации [2].

Поскольку матричный элемент кулоновского взаимодействия V между ионами, ответственный за перенос энергии, растет с уменьшением ион-ионных расстояний, ясно, что по мере увеличения концентрации активных ионов в среде механизм переноса энергии будет определяться предельным случаем сильного ион-ионного взаимодействия. В рамках рассмотренных в [2] уравнений для матрицы плотности это соответствует критерию когерентного переноса энергии

$$V \gg |\Gamma + i\Delta|, \quad (1)$$

где Γ — сумма однородных ширин линий донора и акцептора, Δ — расстройка резонанса между ними.

В традиционной постановке задач, в которых исследуется кинетика резонансного переноса энергии, предполагается, что при $t = 0$ донор возбужден на рабочий уровень, откуда идет перенос энергии, а акцептор не возбужден. При этом не исследуется зависимость характера процесса от скорости формирования начальных условий, т. е. от скорости возбуждения донора. В работе [3] методом матрицы плотности с помощью введения третьего уровня в доноре была исследована роль скорости формирования начальных условий когерентности процесса переноса энергии. При $t = 0$ возбужден третий уровень, откуда со временем жизни τ происходит релаксация на рабочий второй уровень донора, а затем в результате резонансного взаимодействия с акцептором возбуждение может передаваться акцептору. Результаты рассмотрения показали, что когерентность процес-

са нарушается (осцилляции возбуждения исчезают) при медленном (по сравнению с V^{-1}) возбуждении рабочего уровня донора. Процесс переноса остается когерентным только при очень быстром формировании начальных условий для переноса ($\tau^{-1} \gg V$).

При классическом рассмотрении БПЭ [4] обычно используется модель двух связанных гармонических осцилляторов. Полученные для этой модели результаты, как правило, совпадают с результатами квантовомеханических вычислений, поскольку уравнения для матрицы плотности, описывающие перенос энергии в квантовой механике, формально можно свести к уравнениям для двух связанных классических осцилляторов. Правила соответствия при этом таковы, что течению энергии в классике от одного осциллятора к другому в квантовой механике соответствует поток вероятности возбуждения от одного атома к другому.

Целью настоящей работы является исследование влияния скорости формирования начальных условий на резонансный БПЭ между двумя классическими осцилляторами в случае, когда взаимодействие между осцилляторами сильнее остальных характеристических констант системы. Сравнение полученных здесь результатов с выводами работы [3], где исследован квантовомеханический аналог рассматриваемой здесь задачи, благодаря большей наглядности классических представлений, позволяет детально интерпретировать физическую сущность происходящих процессов.

Известно, что матрице плотности в классическом пределе соответствует ансамбль классических состояний. Это означает, что для получения соответствия между классическим и квантовым результатами рассматриваемую нами классически задачу о переносе энергии необходимо сначала решить для одной пары осцилляторов, а затем полученные результаты просуммировать по ансамблю пар осцилляторов. При этом время, в течение которого формируются начальные условия, определяется тем, что различные пары осцилляторов включаются в процесс переноса энергии по мере того, как в них возбуждается донор. Нормированная функция распределения возбужденных пар осцилляторов в ансамбле в зависимости от времени имеет вид

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

что в методе матрицы плотности [3] соответствует релаксации со временем τ возбуждения с третьего уровня на второй рабочий уровень донора. Время τ можно назвать временем формирования начальных условий для переноса энергии.

Система уравнений для i -ой пары связанных взаимодействием осцилляторов, один из которых (донор) возбужден в момент времени $t = t_i$, имеет вид

$$\begin{aligned} \ddot{x} + 2\gamma_1 \dot{x} + \omega_1^2 x &= k^2 y, \\ \ddot{y} + 2\gamma_2 \dot{y} + \omega_2^2 y &= k^2 x \end{aligned} \quad (3)$$

с начальными условиями при $t = t_1$:

$$y(t_1) = \dot{y}(t_1) = \dot{x}(t_1) = 0, \quad x(t_1) = \frac{\sqrt{2}}{\omega_c},$$

где x и y , γ_1 и γ_2 , ω_1 и ω_2 — соответственно амплитуды, декременты затухания и собственные частоты колебаний донора и акцептора; ω_c — средне-квадратичная частота $\left(\omega_c^2 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2}\right)$, k — величина, характеризующая взаимодействие двух осцилляторов (механический аналог кулоновского взаимодействия V).

Решение системы уравнений (3) для амплитуд колебаний в приближении сильной связи, когда

$$k^2 \gg |\omega_1^2 - \omega_2^2|, \quad \frac{k^2}{2\omega_c} \gg \gamma_1, \gamma_2, \quad \omega_{1,2}^2 \gg k^2, \quad (4)$$

имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{2}}{\omega_c} \exp[-\gamma(t-t_1)] \cos \frac{k^2(t-t_1)}{2\omega_c} \cos \omega_c(t-t_1), \\ y &= \frac{\sqrt{2}}{\omega_c} \exp[-\gamma(t-t_1)] \sin \frac{k^2(t-t_1)}{2\omega_c} \sin \omega_c(t-t_1), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}.$$

Условия (4) означают, что взаимодействие между осцилляторами больше, чем расстройка резонанса и ширина линий осцилляторов, и соответствуют условию (1) при квантовомеханическом рассмотрении задачи. Соответственно временная зависимость энергии осцилляторов в i -ой паре есть

$$\begin{aligned} E_x^i(t-t_1) &= \exp[-2\gamma(t-t_1)] \cos^2 \frac{k^2(t-t_1)}{2\omega_c}, \\ E_y^i(t-t_1) &= \exp[-2\gamma(t-t_1)] \sin^2 \frac{k^2(t-t_1)}{2\omega_c}. \end{aligned} \quad (6)$$

Энергия возбуждения осциллирует между донором и акцептором, затухая при этом за время $(2\gamma)^{-1}$. Суммируя полученный результат по всему ансамблю пар осцилляторов с функцией распределения (2), имеем

$$E_{x,y} = \int_0^t E_{x,y}^i(t-t_i) f(t_i) dt_i. \quad (7)$$

Как и в работе [3], рассмотрим два предельных случая.

$$I. \quad \tau^{-1} \gg \frac{k^2}{2\omega_c} \gg \gamma.$$

Тогда

$$E_x = \frac{1}{2} \exp(-2\gamma t) \left[1 + \cos \frac{k^2 t}{\omega_c} \right] - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

$$E_y = \frac{1}{2} \exp(-2\gamma t) \left[1 - \cos \frac{k^2 t}{\omega_c} \right]. \quad (8)$$

Донор быстро (за время τ) возбуждается, затем начинаются осцилляции энергии и медленное затухание обоих осцилляторов.

$$\text{II. } \frac{k^2}{2\omega_c} \gg \tau^{-1} \gg \gamma.$$

Выражения для энергии имеют вид

$$E_x = E_y = \frac{1}{2} \exp(-2\gamma t) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (9)$$

Оба осциллятора возбуждаются одновременно (за время τ) и медленно затухают.

С учетом указанного выше правила соответствия полученные в классической модели формулы для энергий полностью совпадают с результатами квантовомеханического рассмотрения задачи [3].

Таким образом, хотя осцилляции возбуждения в произвольной паре взаимодействующих осцилляторов существуют всегда (что является результатом мгновенного включения взаимодействия в паре), суммарный результат процесса переноса в ансамбле существенно зависит от скорости формирования начальных условий. В первом предельном случае, когда время τ мало, все пары осцилляторов включаются одновременно, и даже после суммирования по ансамблю процесс переноса энергии остается когерентным. В обратном предельном случае больших τ пары в ансамбле включаются в разные моменты времени, задаваемые функцией распределения (2), и при суммировании по ансамблю осцилляции усредняются. Процесс переноса энергии становится некогерентным.

Известно [4], что когерентность процесса может нарушаться в одной паре осцилляторов при достаточно малых по сравнению с взаимодействием временах «продольной» релаксации γ_1^{-1} и γ_2^{-1} . При этом продольная релаксация нарушает осцилляции, одновременно изменяя энергию колебаний. Поскольку считается, что осциллятор обладает только одним временем затухания γ^{-1} (продольная релаксация), в классической модели БПЭ поперечная релаксация (сбой фазы колебаний без изменения энергии осциллятора) не учитывается [4]. Можно, однако, ввести некий аналог поперечной релаксации также в классическую модель переноса энергии. Возьмем ансамбль осцилляторов, колеблющихся во времени с относительным сдвигом фаз, который в начальный момент времени равен нулю, но зависит от времени случайно, таким образом, что колебания осцилляторов расходятся по фазе за время τ_1 без изменения энергии колебаний. Если даже подробно не вдаваться в возможный механизм сбоя фаз осцилляторов (например, адиабатические столкновения, взаимодействие с решеткой), ясно, что суммарные по ансамблю процессы переноса становятся некогерентными.

ми, когда $\tau_1^{-1} \ll k^2/2\omega_c$. Это время τ_1 , часто определяющее при излучении ширину линии, можно назвать временем поперечной релаксации.

Полученный в работе [3] и здесь механизм нарушения когерентности процесса БПЭ из-за медленного формирования начальных условий и введенный нами выше механизм поперечной релаксации для ансамбля осцилляторов при всем кажущемся различии имеют одинаковую природу: сдвинутое случайно по фазе протекание процесса переноса в разных парах осцилляторов из ансамбля. При этом если в первом случае когерентность процесса даже не формируется из-за включения пар в процесс переноса с медленной функцией распределения (2), то во втором случае когерентность процесса нарушается из-за расхождения в фазах процесса переноса в разных парах из ансамбля.

Таким образом, результаты, полученные при классическом рассмотрении влияния начальных условий на резонансный БПЭ, полностью адекватны выводам квантовомеханического решения задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков Е. В. и др. Квантовая электроника, 10, 140 (1983).
2. Агабекян А. С., Меликян А. О. Оптика и спектроскопия, 32, 288 (1972).
3. Agabekyan A. S. Phys. Stat. Sol. (b), 118, 51 (1983).
4. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Изд. Наука, М., 1979.

ՍԿԶԲՆԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԴԵՐԸ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՌԵԶՈՆԱՆՍԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ. ԴԱՍԱԿԱՆ ՄՈՏԵՑՈՒՄ

Ա. Ս. ԱԳԱԲԵԿՅԱՆ, Ա. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հետազոտված է սկզբնական պայմանների ձևավորման արագության դերը երկու դասական օսցիլյատորների միջև էներգիայի ուղղահայան փոխանցման պրոցեսում: Դիտարկված են դասական սահմանային դեպքեր, ծույց է տրված էներգիայի ու ճառագայթային փոխանցման քվանտային և դասական մոդելների համար ստացված արդյունքների նույնությունը:

CLASSICAL TREATMENT OF RESONANT ENERGY TRANSFER. THE ROLE OF INITIAL CONDITIONS

A. S. AGABEKYAN, A. G. GRIGORYAN

The role of the preparation rate of initial conditions in the process of energy transfer between two classical harmonic oscillators is investigated. Different limiting cases of this classical treatment of the problem of nonradiative energy transfer are discussed. Complete identity of the results of classical and quantum-mechanical treatment is shown.