Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИКА

Действительный член АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ

О КВАНТОВОМ ВЫХОДЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Обычно считают, что квантовый выход флуоресценции равен

$$\mathfrak{B} = \frac{A}{A+d}, \qquad (1)$$

где A — вероятность самопроизвольного перехода с излучением, а d — вероятность безызлучательного перехода ([1]). Эта формула систематически используется для конкретных расчетов. Между тем, она верна лишь в частных случаях, хотя и имеет широкие границы применимости. Ниже дан вывод и исследование более точной формулы.

Рассмотрим, как обычно, простейшую частицу с двумя уровнями энергии (см. рис. 1). Допустим сперва, что существует полное термодинамическое равновесие. Тогда число частиц в нижнем и верхнем состояниях равно

$$n_1 = \frac{n}{1+e^{-h\nu/kT}}, \quad n_2 = \frac{e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}, \qquad (2)$$

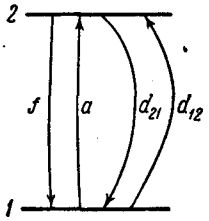


Рис. 1

причем $n_1 + n_2 = n$. Это равновесие динамическое. Некоторые возбужденные частицы все время переходят в нижнее состояние, такое же число невозбужденных частиц — в верхнее состояние. Механизм таких переходов может быть самым различным — в основе его лежит взаимодействие с окружающей средой, осуществляемое, например, столкновениями. Соотношение между вероятностями переходов $1 \to 2$ и $2 \to 1$ задается условиями равновесия. Действительно, число переходов $1 \to 2$ за время dt равно $n_1 d_{12} dt$, число обратных переходов $2 \to 1$ равно $n_2 d_{21} dt$. Приравнивая их и используя соотношение (2), получим

$$\frac{d_{12}}{d_{21}} = \frac{n_2}{n_1} = e^{-h\nu/kT}.$$

Если положить

$$d_{21} = d_0, \qquad (3)$$

то

$$d_{12} = d_0 e^{-h\nu/kT}. \qquad (4)$$

Здесь d_0 — некоторая константа, зависящая от степени междумолекулярного взаимодействия. Ее значение определяет скорость установления термодинамического равновесия.

Если система находится в полном термодинамическом равновесии, то вокруг рассматриваемых частиц всегда имеется равновесное излучение. Кроме неоптических переходов непрерывно осуществляются

переходы $1 \to 2$ с поглощением и переходы $2 \to 1$ с испусканием света. Вероятность первых равна, как известно,

$$a_{0} = B_{12} u_0; \tag{5}$$

вероятность вторых

$$f_0 = A_{21} + B_{21} u_0, \tag{6}$$

где u_0 — плотность равновесного излучения

$$u_0 = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{7}$$

а

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{r^3}, \quad B_{12} = B_{21} = B. \tag{8}$$

Соотношения (8), так же как (3) и (4), получаются из анализа условий равновесия. Один из трех коэффициентов Эйнштейна остается неопределенным.

Допустим теперь, что на нашу систему падает дополнительное излучение от внешнего источника. В результате поглощения света и последующей флуоресценции термодинамическое равновесие будет нарушено; число частиц в первом состоянии будет уменьшаться, во втором увеличиваться. Спустя некоторое короткое время установится новое динамическое равновесие. Число частиц в первом и втором состояниях можно определить из условий

$$dn_2 = -dn_1 = an_1 dt + d_{12} n_1 dt - fn_2 dt - d_{21} n_2 dt = 0, \tag{9}$$

$$n_1 + n_2 = n. \tag{10}$$

Здесь dn_1 и dn_2 — изменения числа частиц за время dt в нижнем и верхнем состояниях; a — вероятность поглощения; f — вероятность испускания; d_{21} и d_{12} — вероятности неоптических переходов. Последние имеют прежние значения (3) и (4), так как увеличение плотности падающей радиации не приводит к изменениям свойств окружающей среды. Значения вероятностей a и f зависят от плотности падающей радиации s:

$$a = B(u_0 + s), \tag{11}$$

$$f = A + Bu_0 + Bs. \tag{12}$$

Решение (9) с учетом (10) имеет вид

$$\frac{n_2}{n} = \frac{a + d_{12}}{f + a + d_{12} + d_{21}} = \frac{B(u_0 + s) + d_0 e^{-h\nu/kT}}{A + 2B(u_0 + s) + d_0(1 + e^{-h\nu/kT})},$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{f + d_{21}}{f + a + d_{12} + d_{21}} = \frac{A + B(u_0 + s) + d_0}{A + 2B(u_0 + s) + d_0(1 + e^{-h\nu/kT})}. \tag{13}$$

Если $s = 0$, то (13) переходит в (2), что соответствует тепловому равновесию. Если $d_0 = 0$, то

$$n_2 = \frac{a}{f + a} n; \quad n_1 = \frac{f}{f + a} n. \tag{14}$$

Эти формулы легко получаются непосредственно при учете только оптического возбуждения.

Квантовым выходом излучения называют обычно отношение числа переходов с испусканием света к числу поглощенных квантов (за то же самое время). Для общности в нашем случае нужно учитывать и вынужденное испускание. Как подчеркнул С. Э. Фриш [2], вынужден-

ное испускание обладает тем своеобразием, что возникающая волна испускается в направлении первичной возбуждающей волны. Тем самым роль вынужденного испускания сводится к уменьшению поглощения. Вследствие этого строгое определение квантового выхода имеет вид*

$$\mathfrak{B} = \frac{An_2}{B(u_0 + s)n_1 - B(u_0 + s)n_2} . \tag{15}$$

Учитывая (13) и (9) — (12), получим

$$\mathfrak{B} = \frac{A}{B(u_0 + s)} \frac{B(u_0 + s) + d_0 e^{-h\nu/kT}}{A + d_0(1 - e^{-h\nu/kT})} . \tag{16}$$

Для исследования формулу (16) удобнее всего записать в виде

$$\mathfrak{B} = \frac{1 + \dfrac{d_0(1 - e^{-h\nu/kT})}{A(1 + s/u_0)}}{1 + \dfrac{d_0}{A}(1 - e^{-h\nu/kT})} \tag{17}$$

или

$$\mathfrak{B} = \frac{A}{A + d_0}\left\{1 + \frac{d_0(1 - e^{-h\nu/kT})}{A(1 + s/u_0)}\right\}\left\{\frac{1}{1 - \dfrac{d_0 e^{-h\nu/kT}}{A + d_0}}\right\} . \tag{18}$$

Из (17) следует, что выход всегда меньше единицы. Он равен единице только при $s = 0$ или $d_0/A \ll 1$. Первый случай соответствует тепловому равновесию, второй — почти полной изоляции системы и отсутствию неоптических переходов. Из (18), далее, следует, что выход всегда несколько больше $A/(A + d_0)$. Он равен $A/(A + d_0)$ при очень больших плотностях падающей радиации s и одновременно больших $e^{h\nu/kT}$. Наиболее важный вывод из (17) и (18) — зависимость выхода флуоресценции от интенсивности падающего света. До сих пор предполагалось, что отсутствие такой зависимости является наиболее характерным свойством свечения дискретных центров. Зависимость $\mathfrak{B}$ от s особенно сильна при $h\nu/kT \ll 1$. Однако первоначально мы рассмотрим случай $h\nu/kT \gg 1$, где она заметно слабее. При этих условиях (17) имеет вид

$$\mathfrak{B} = \frac{1 + \dfrac{d_0}{A}\dfrac{1}{1 + s/u_0}}{1 + \dfrac{d_0}{A}} . \tag{19}$$

Если d_0 по порядку величины равно A, то отклонение от закона (1) имеет место только при очень малых плотностях падающей радиации, например при $s = u_0$. Оно более существенно при больших d_0/A.

Пусть, например, это отношение равно 10^4. Если бы формула (1) была справедливой, то квантовый выход был бы равен 10^{-4}. Пусть, далее, плотность падающей радиации в 10^3 раз превосходит плотность равновесного излучения. Тогда, в соответствии с (19), $\mathfrak{B} \cong 10^{-3}$. Если $s = 10\,u_0$, то $\mathfrak{B} \cong 0{,}1$. Во всех этих примерах интенсивности s очень малы. При постановке эксперимента обычно применяют бо́льшие плотности лучистой энергии. Однако в ряде процессов, протекающих в действительности, они, разумеется, встречаются. Это имеет место, например, если поток лучистой энергии от одного источника света

* Мы рассматриваем здесь полное испускание, т. е. люминесценцию и тепловое испускание совместно. Вопросы, связанные с выделением собственно люминесценции (согласно определению С. И. Вавилова), будут рассмотрены в другом месте.

проходит через другой источник, несколько меньшей температуры; во всех тех случаях, когда наблюдают самообращение линий и т. д. Существенно отметить также, что при бесконечном увеличении d_0 выход флуоресценции стремится не к нулю, а к постоянному значению $u_0/(u_0+s)$.

Особо сильное отклонение (17) и (18) от (1) встречается при малых $h\nu/kT$. В предельном случае $h\nu/kT=0$, т. е. случае очень малых частот или очень высоких температур, $\mathfrak{B}=1$, независимо от вероятности безызлучательных переходов. Это означает, что квантовый выход «флуоресценции» очень длинных радиоволн равен единице. Если $h\nu/kT \ll 1$, то (17) принимает вид

$$\mathfrak{B}=\frac{1+\frac{d_0}{A}\frac{h\nu}{kT}\left(\frac{u_0}{u_0+s}\right)}{1+\frac{d_0}{A}\frac{h\nu}{kT}} \cong 1-\frac{d_0}{A}\frac{h\nu}{kT}\frac{s}{s+u_0}. \qquad (20)$$

Из формулы (17), (18) и (19) следует также, что выход флуоресценции зависит от температуры. При больших температурах потушить флуоресценцию труднее. При этом следует помнить, что постоянная d_0 сама может зависеть от температуры. В некоторых случаях эта зависимость особенно велика, что приводит к обратному явлению — существованию температурного тушения флуоресценции ([1]).

Физико-технический институт
Академии наук БССР

Поступило
3 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. С. Непорент, Б. И. Степанов, Усп. физ. наук, **43**, 380 (1951).
[2] С. Э. Фриш, Усп. физ. наук, **43**, 512 (1951).