

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВУХФОТОННЫХ КОРРЕЛЯТОРОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ОДИНОЧНОГО ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

*И. С. Осадько**

*Московский педагогический государственный университет
119882, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 октября 1997 г.

Построена динамическая теория двухфотонных корреляторов, измеряемых в опытах с одиночными молекулярными примесными центрами. Теория принимает во внимание взаимодействие оптических электронов примесного центра с фононами, возбуждениями туннельных систем полимеров и стекол и поперечным электромагнитным полем. Рассмотрены как коррелятор, измеряемый в режиме «старт-стоп», так и «полный» двухфотонный коррелятор и выведены уравнения, позволяющие находить эти корреляторы. Выведено также уравнение, связывающее эти корреляторы друг с другом. Рассмотрено влияние триплетного уровня примесной молекулы на корреляторы, приводящее к группировке спонтанно испускаемых фотонов (photon bunching). Проведен численный расчет двухфотонных корреляторов и найдена их зависимость от частоты возбуждающего света и времени между парами регистрируемых фотонов для различных реальных ситуаций.

1. ВВЕДЕНИЕ

В спектроскопии ансамблей примесных центров основным объектом измерения являются их полосы поглощения и флуоресценции. Эти полосы обычно существенно отличаются от полос индивидуальных примесных центров из-за неоднородного уширения. В реальных кристаллах имеется небольшая вариация локальных условий, в которых находится каждый примесный центр, что приводит к незначительному неоднородному уширению оптических линий примеси твердых растворов. Это неоднородное уширение возрастает на два-три порядка и достигает нескольких сотен см^{-1} , если примесные молекулы внедряются в полимер или стекло.

Борьба с неоднородным уширением, скрывающим тонкие детали примесных полос, является главной задачей селективной спектроскопии примесных центров [1]. Метод выжигания стабильных провалов в неоднородно уширенных полосах (persistent spectral hole burning) [2] и метод селективно возбуждаемой флуоресценции (fluorescence line narrowing) [3] позволили устранить неоднородное уширение в значительной степени, но не до конца. Дело в том, что эти методы используют выбор молекул из ансамбля по частоте их бесфононной линии. Даже если оставить в стороне невозможность осуществления строгой селекции по частоте, у «отобранных» молекул остается разброс по величине электрон-фононного взаимодействия или по взаимодействию с туннельными системами полимеров и стекол из локального окружения примеси. Это означает, что спектры подансамблей молекул, отобранных с помощью частотной селекции, все

* E-mail: osad.ig@g23.relcom.ru

же отличаются от спектров индивидуальных молекул и проблема наблюдения истинно однородного спектра может быть решена только на уровне одиночных молекул.

Проблема измерения оптических спектров индивидуальных примесных центров была решена несколько лет назад [4, 5], и спектроскопия одиночных примесных центров (single molecule spectroscopy) начала интенсивно развиваться [6, 7]. В настоящее время для индивидуальных молекул уже измерены: форма линии поглощения [8], вибранный спектр [9], магнитный резонанс на триплетных уровнях [10, 11], статический эффект Штарка [12], динамический эффект Штарка [13] и распределение по ширинам оптических линий индивидуальных примесных центров [14].

Измерение оптических характеристик индивидуального примесного центра ведется обычно в гелиевом диапазоне температур и в условиях непрерывного возбуждения примесного центра светом лазера с шириной спектральной линии порядка нескольких мегагерц. Измеряются фотоны, последовательно испускаемые этим центром. Измерение ведется в режиме счета отдельных фотонов, и измеряемой величиной является корреляция между парами фотонов, испущенных этим примесным центром. Поэтому построение теории двухфотонных корреляторов является несомненно актуальной задачей спектроскопии одиночных молекул. Эта задача решается в данной статье.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 дается описание особенностей измерения в режиме «старт-стоп» и выводится выражение для двухфотонного коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп». В разд. 3 выводится выражение для так называемого полного двухфотонного коррелятора. В этих двух разделах пренебрегается взаимодействием молекулы с фононами. В разд. 4 рассматривается влияние фононов и туннельных систем полимеров и стекол на двухфотонные корреляторы. В разд. 5 находятся уравнения, связывающие корреляторы этих двух типов друг с другом. В разд. 6 обсуждается зависимость корреляторов от времени и частоты возбуждающего света. И, наконец, в разд. 7 рассматривается влияние триплетного уровня на полный двухфотонный коррелятор, которое проявляется в группировании испускаемых фотонов в шкале времени и характеризуется английским термином «*photon bunching*».

2. ДВУХФОТОННЫЙ КОРРЕЛЯТОР, ИЗМЕРЯЕМЫЙ В РЕЖИМЕ «СТАРТ-СТОП»

Рассмотрим ситуацию, когда единственный атом непрерывно облучается монохроматическим светом лазера. В каждом элементарном акте атом поглощает и через некоторое время испускает только один фотон. Череда последовательно испущенных атомом фотонов будет лететь в пространстве со случайными интервалами, как показано на рис. 1. Эти фотоны, попадая на фотозлектронный умножитель (ФЭУ), дадут череду электрических импульсов, которые, на первый взгляд, будут распределены во времени случайно. Однако впечатление о случайности прихода фотонов является обманчивым. Существует все же определенная закономерность в моментах их прихода на ФЭУ. В этом мы убедимся, если поставим на пути фотонов два ФЭУ и будем регистрировать пары фотонов, летящих непосредственно друг за другом через определенный интервал

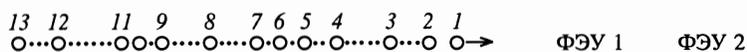


Рис. 1. Последовательность фотонов, испущенных атомом, который непрерывно облучается светом. Временной интервал между парами фотонов (2, 3), (4, 6) и (12, 13) одинаков

времени t_0 . Такой режим измерения называется режимом «старт-стоп». Например, если временной интервал между фотонами 2 и 3 на рис. 1 соответствует времени t_0 , то второе событие будет зарегистрировано только после прихода фотонов 12 и 13.

Если общее время опыта по измерению определенных пар невелико, то число таких событий будет сильно флуктуировать от опыта к опыту. Чем больше интервал измерения, тем меньше отношение величины флуктуаций к величине, описывающей среднее число благоприятных событий. Поэтому при достаточно длительном измерении отношение

$$\frac{N_2(t_0, t)}{N_2(t)} = S(t_0), \quad (1)$$

где в числителе стоит число благоприятных событий, измеренных за время t , а в знаменателе полное число пар, пришедших на ФЭУ за то же время, будет функцией t_0 и не будет зависеть от t .

Рассмотрим вероятности W_0 , W_1 и W_k , которые описывают вероятность найти атом невозбужденным, возбужденным и испустившим спонтанный фотон k соответственно. Рассмотрим, какая связь существует между отношением (1), которое, конечно, меньше единицы, и этими вероятностями. Момент регистрации фотоприемником первого испущенного фотона следует, очевидно, принять за $t = 0$. В этот момент $W_0 = 1$, т. е. атом находится в основном состоянии. Остальные вероятности равны нулю. Если через время t_0 второй ФЭУ регистрирует фотон, спонтанно испущенный атомом, находившимся все это время под воздействием лазерного поля, то вероятность такого события равна сумме всех вероятностей W_k и, очевидно, она равна отношению (1), т. е.

$$\sum_k W_k(t_0) = S(t_0). \quad (2)$$

Обычно в опыте регистрируется не полное число благоприятных событий, а число их в единицу времени, т. е. скорость их счета. Эта скорость счета определяется следующим выражением:

$$s(t_0) = \dot{S}(t_0) = \frac{d}{dt_0} \sum_k W_k(t_0). \quad (3)$$

Приступим к вычислению этой вероятности.

Пусть H — гамильтониан замкнутой системы, например атом + электромагнитное поле, а $|m\rangle$ — функция, описывающая состояние этой системы в начальный момент времени. Это состояние будет изменяться со временем в соответствии с уравнением Шредингера, решением которого является

$$|m, t\rangle = \exp(-itH/\hbar)|m\rangle. \quad (4)$$

Новое состояние $|m, t\rangle$ в общем случае будет суперпозицией множества атомных состояний, среди которые имеется, например, состояние $|l\rangle$. Тогда интеграл $\langle l|m, t\rangle$ является амплитудой вероятности обнаружить по прошествии времени t нашу систему в l -ом состоянии, хотя она в начальный момент времени с вероятностью равной единице находилась в m -ом. Амплитуду вероятности будем обозначать так:

$$G_{lm}(t) = -i\langle l|m, t\rangle = -i\langle l|\exp(-itH/\hbar)|m\rangle. \quad (5)$$

Здесь множитель $-i$ введен ради удобства вычисления лапласовских компонент амплитуд вероятности. Он не играет принципиальной роли, так как наблюдаемая в опыте вероятность есть $|G_{lm}(t)|^2$.

Представляя гамильтониан H системы в виде суммы $H = H_0 + \Lambda$, где Λ описывает взаимодействие атома с поперечным электромагнитным полем, дифференцируя по времени обе части уравнения (5) и используя условие полноты для функций, находим уравнение для амплитуд

$$\dot{G}_{lm}(t) = -i\omega_{lm}G_{lm}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_s \Lambda_{ls} G_{sm}(t), \quad (6)$$

где частота выражается через собственные значения гамильтониана H_0 : $\omega_{lm} = (E_l - E_m)/\hbar$.

Пусть начальное состояние m описывается следующей функцией и энергией:

$$|m\rangle = |0\rangle|n\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix}, \quad E_m \equiv E_n = \hbar\omega_0 n + E_0, \quad (7)$$

где E_0 — энергия нулевых колебаний поля, а n — число фотонов в лазерной моде, возбуждающей атом. В начальный момент времени атом находится в основном состоянии, энергию которого мы приняли равной нулю. Это исходное состояние системы атом + поле не является стационарным. Под воздействием оператора возмущения Λ атом поглотит фотон лазерной моды и система перейдет в состояние $|1\rangle|n-1\rangle$ с энергией $E + \hbar\omega_0(n-1) + E_0$, где E — энергия возбуждения атома, и т.д. Цепочка состояний, связываемых оператором Λ , выглядит так:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ n-1 \end{pmatrix} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ n-1, \mathbf{k} \end{pmatrix} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ n-2, \mathbf{k} \end{pmatrix} \leftrightarrow \dots \quad (8)$$

Здесь и далее рассмотрение ведется в «резонансном» приближении, т.е. в операторе Λ учитывается только часть, сохраняющая полное число возбуждений.

Используя в уравнениях (6) квантовые состояния из цепочки (8) и опуская у амплитуд вероятности индекс начального состояния, приходим к следующей бесконечной цепочке зацепляющихся уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{G}_n^0(t) &= -i\Lambda^* G_{n-1}^1, \\ \dot{G}_{n-1}^1(t) &= -i\Delta G_{n-1}^1(t) - i \left[\Lambda G_n^0(t) + \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} G_{n-1, \mathbf{k}}^0(t) \right], \\ \dot{G}_{n-1, \mathbf{k}}^0(t) &= -i\Delta_{\mathbf{k}} G_{n-1, \mathbf{k}}^0(t) - i\lambda_{\mathbf{k}}^* G_{n-1}^1(t) + \dots, \\ &\dots \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\Delta = \Omega - \omega_0$, $\Delta_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}} - \omega_0$, Ω — частота электронного возбуждения, $\omega_{\mathbf{k}}$ — частота спонтанно испущенного фотона, ω_0 — частота лазерного кванта, а матричные элементы оператора Λ определяются следующими формулами:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{10}}{\hbar} = -i\Omega \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar\omega_0}} \mathbf{d}\mathbf{e}_0 \sqrt{\frac{n}{V}} = -i \frac{\mathbf{d}\mathbf{E}}{\hbar} = -i\chi, \quad \lambda_{\mathbf{k}} = -i\Omega \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{d}\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{1}{V}}, \quad (10)$$

где V — объем, занятый лазерным излучением, \mathbf{e} и n — вектор поляризации фотона и их число, \mathbf{d} — дипольный момент перехода в атоме, а \mathbf{E} и χ — вектор напряженности в лазерной волне и так называемая частота Раби.

Первые три уравнения системы (9) содержат именно те амплитуды вероятности, которые нам необходимы для рассмотрения режима «старт-стоп». Для вычисления

этих амплитуд ограничимся учетом в системе (9) только выписанных членов, отбросив остальные. Достаточно простым и убедительным аргументом в пользу такого приближения является то, что с его помощью, как мы убедимся позже, удастся вывести оптические уравнения Блоха. Более строгая аргументация приведена в Приложении.

Используя уравнения (9) и комплексно-сопряженные им, а также формулу

$$\frac{d}{dt} |G(t)|^2 = \dot{G}G^* + G\dot{G}^*, \quad (11)$$

мы легко найдем следующий закон сохранения:

$$\frac{d}{dt} \left(|G_n^0(t)|^2 + |G_{n-1}^1(t)|^2 + \sum_{\mathbf{k}} |G_{n-1\mathbf{k}}^0(t)|^2 \right) = 0. \quad (12)$$

Это — закон сохранения вероятности в режиме «старт-стоп», который доказывает, что сделав приближение, мы не нарушили унитарность приближенных амплитуд. Действительно, принимая во внимание, что эти амплитуды связаны с введенными ранее вероятностями соотношениями: $|G_n^0(t)|^2 = W_0$, $|G_{n-1}^1(t)|^2 = W_1$, $|G_{n-1\mathbf{k}}^0(t)|^2 = W_{\mathbf{k}}$ и что $W_0(0) = 1$, с учетом (12) находим

$$W_0(t) + W_1(t) + \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}}(t) = 1. \quad (13)$$

Эти вероятности являются диагональными элементами матрицы плотности по определению последней. Используя формулу (11) и уравнения (9), мы можем вывести также уравнения и для недиагональных элементов матрицы плотности. Действительно, используя формулу

$$\sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} G_{n-1\mathbf{k}}^0(t) = -\frac{i}{2T_1} G_{n-1}^1(t), \quad (14)$$

справедливость которой уже обсуждалась в [15] и где

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4d^2}{3\hbar} \left(\frac{\Omega}{c} \right)^3 \quad (15)$$

— скорость спонтанного излучения электронно-возбужденного атома, мы можем исключить из трех уравнений (9) амплитуды, зависящие от волнового вектора \mathbf{k} спонтанно испущенного фотона, и перейти к следующим двум уравнениям:

$$\begin{aligned} \dot{G}_n^0(t) &= -i\Lambda^* G_{n-1}^1, \\ \dot{G}_{n-1}^1(t) &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) G_{n-1}^1(t) - i\Lambda G_n^0(t). \end{aligned} \quad (16)$$

Используя эту пару уравнений и пару уравнений, комплексно-сопряженных ей, с помощью формулы (11) мы легко найдем следующую систему уравнений для элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{10} &= -i(\Delta - i\Gamma)W_{10} - \chi(W_0 - W_1), \\ \dot{W}_{01} &= i(\Delta + i\Gamma)W_{01} - \chi(W_0 - W_1), \\ \dot{W}_1 &= -\chi(W_{10} + W_{01}) - W_1/T_1, \\ \dot{W}_0 &= \chi(W_{10} + W_{01}), \end{aligned} \quad (17)$$

где $\Gamma = 1/2T_1$ и

$$W_{10}(t) = G_{n-1}^1(t)G_n^{*0}(t), \quad W_{01}(t) = W_{10}^*(t). \quad (18)$$

Эта система уравнений, хотя и напоминает систему оптических уравнений Блоха, имеет два важных отличия от нее. Во-первых, в уравнениях для недиагональных элементов вместо времени фазовой релаксации T_2 мы видим $2T_1$. Это отличие обусловлено тем, что мы не принимали пока во внимание электрон-фононное взаимодействие. Во-вторых, из уравнений (17) и (12) не вытекает закон сохранения $\dot{W}_0 + \dot{W}_1 = 0$, справедливый для уравнений Блоха, а следует уравнение

$$\dot{W}_0 + \dot{W}_1 = -\frac{W_1}{T_1} = -\sum_k \dot{W}_k. \quad (19)$$

Если принять во внимание формулу (3), то для двухфотонного коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп», находим очень простое выражение:

$$s(t) = W_1/T_1, \quad (20)$$

где зависящая от времени вероятность $W_1(t)$ должна вычисляться с помощью системы уравнений (17).

3. ПОЛНЫЙ ДВУХФОТОННЫЙ КОРРЕЛЯТОР

В режиме «старт-стоп» измеряется двухфотонный коррелятор при дополнительном условии, что два фотона непосредственно следуют друг за другом. Но можно измерять так называемый полный двухфотонный коррелятор, игнорируя вышеупомянутое дополнительное условие, и в качестве события регистрировать *все* пары фотонов, разделенные заданным временным интервалом t_0 . Поясним сказанное, обратившись снова к рис. 1. Если в режиме «старт-стоп» мы зарегистрируем, например, только пары (2, 3) и (12, 13), то при измерении полного двухфотонного коррелятора, отвечающего тому же временному интервалу t_0 , мы зарегистрируем дополнительно пару (4, 6). В промежутке времени между фотонами 4 и 6 атом испустил еще фотон 5. Двухфотонный коррелятор, принимающий во внимание все пары фотонов, разделенные заданным временным интервалом мы будем называть полным двухфотонным коррелятором. Скорость счета таких пар фотонов будем обозначать $p(t)$. Найдем математическое выражение для полного двухфотонного коррелятора.

Очевидно, что при подсчете всех пар фотонов, приходящих на два ФЭУ за единицу времени, мы измеряем вероятность

$$p(t) = \rho_{11}(t)/T_1, \quad (21)$$

где $\rho_{11}(t)$ — вероятность найти атом возбужденным. Из дальнейшего станет ясно, что такая вероятность может быть найдена из системы оптических уравнений типа оптических уравнений Блоха. Можно предложить также простые, качественные рассуждения в оправдание формулы (21). Рассмотрим сначала предельный случай, когда временной интервал достаточно велик и реализуется стационарный случай. Тогда мы найдем стационарную вероятность $\rho_{11}(\infty)$ обнаружить атом возбужденным. Умножая эту вероятность на общее число атомов N , найдем $N_1(\infty) = N\rho_{11}(\infty)$ — полное число возбужденных атомов. Атомы спонтанно испускают фотоны, переходя в основное состояние.

В стационарном режиме внешняя накачка постоянно компенсирует убыль возбужденных атомов, вызванную излучением фотонов. Поэтому поток испущенных фотонов стационарен и число фотонов, испущенных в единицу времени, равняется $N_1(\infty)/T_1$. Следовательно, вероятность испускания фотона в стационарном режиме одним атомом равняется

$$p(\infty) = \rho_{11}(\infty)/T_1. \quad (22)$$

Очевидно, что если населенность возбужденных атомов изменяется со временем, то и вероятность испускания фотона будет изменяться со временем в соответствии с формулой (21). Поэтому перед нами стоит задача вывода уравнений для определения новой вероятности ρ_{11} обнаружить атом возбужденным без ограничения на то, сколько раз, начиная с момента $t = 0$, он переходил в основное состояние. Очевидно, что числитель формулы (21) должен учитывать число всех пар фотонов, разделенных интервалом t_0 , а не только тех, которые летят непосредственно друг за другом, как это учитывается при измерении в режиме «старт-стоп». Чтобы найти такую вероятность, следует вновь вернуться к бесконечной цепочке уравнений для амплитуд (9), т.е. ко всему набору состояний, представленному в (8).

Рассмотрим уравнения (9) для амплитуд вероятности. Теперь мы не будем обрывать цепочку уравнений и выпишем также и последующие уравнения. Тогда имеем такую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{G}^0 &= -i\Lambda^* G^1, \\ \dot{G}^1 &= -i\Delta G^1 - i \left[\Lambda G^0 + \sum_k \lambda_k G_k^0 \right], \\ \dot{G}_k^0 &= -i\Delta_k G_k^0 - i \left[\lambda_k^* G^1 + \Lambda^{*'} G_k^1 \right], \\ \dot{G}_k^1 &= -i(\Delta + \Delta_k) G_k^1 - i \left[\Lambda'_k G_k^0 + \sum_{k'} \lambda_{k'} G_{kk'}^0 + \lambda_k \sqrt{2} \underline{G}_{2k}^0 \right], \\ \dot{\underline{G}}_{2k}^0 &= \dots, \\ \dot{G}_{kk'}^0 &= -i(\Delta_k + \Delta_{k'}) G_{kk'}^0 - i \left[\lambda_k^* G_{k'}^1 + \lambda_{k'}^* G_k^1 + \Lambda^{*''} G_{kk'}^1 \right], \\ \dot{G}_{kk'}^1 &= -i(\Delta + \Delta_k + \Delta_{k'}) G_{kk'}^1 - i \left[\lambda'' G_{kk'}^0 + \sum_{k'} \lambda_{k'} G_{kk'k''}^0 + \lambda_k \sqrt{2} \underline{G}_{2kk'}^0 + \lambda_{k'} \sqrt{2} \underline{G}_{k2k'}^0 \right], \\ &\dots \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь мы использовали упрощенные обозначения, отбросив у амплитуд лазерных мод индексы $n, n-1, n-2$ и т.д. Все остальные обозначения те же, что и в системе уравнений (9). Эта бесконечная цепочка уравнений учитывает все состояния, представленные в цепочке (8). Сделаем три приближения.

Первое приближение состоит в том, что мы пренебрежем состояниями, в которых волновые векторы k, k', k'', \dots спонтанно испущенных фотонов совпадают, т.е. пренебрежем состояниями с $k = k'$ и т.д. Поскольку переменная k является фактически непрерывной, количество отбрасываемых состояний исчезающе мало в сравнении с учитываемыми, и поэтому их вклад в суммы по k будет мал. Это приближение позволяет

отбросить в системе уравнений (23) все подчеркнутые и аналогичные им невыписанные члены.

Второе приближение касается матричных элементов $\Lambda = \sqrt{n} \lambda_0, \Lambda' = \sqrt{n-1} \lambda_0, \Lambda'' = \sqrt{n-2} \lambda_0, \dots$, содержащих число n лазерных фотонов. Поскольку это число велико, мы примем $\Lambda = \Lambda' = \Lambda'' = \dots$.

Третье приближение может быть математически сформулировано следующим образом:

$$\sum_k \lambda_k G_k^0 = -\frac{i}{2T_1} G^1, \quad \sum_{k'} \lambda_{k'} G_{kk'}^0 = -\frac{i}{2T_1} G_k^1, \quad \sum_{k''} \lambda_{k''} G_{kk'k''}^0 = -\frac{i}{2T_1} G_{kk'}^1, \dots \quad (24)$$

Мы уже использовали такое приближение (формула (14)), когда рассматривали оборванную цепочку уравнений (9). Точно так же обосновываются второе, третье и т.д. уравнения в (24). Приближение (24) является ключевым, для того чтобы бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений для амплитуд вероятности распалась на бесконечное число независимых пар уравнений. Итак, используя все три приближения, мы преобразуем систему уравнений (23) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \dot{G}^0 &= -i\Lambda^* G^1, \\ \dot{G}^1 &= -i\Delta G^1 - i \left[\Lambda G^0 - \frac{i}{2T_1} G^1 \right]; \\ \dot{G}_k^0 &= -i\Delta_k G_k^0 - i [\lambda_k^* G^1 + \Lambda^* G_k^1], \\ \dot{G}_k^1 &= -i(\Delta + \Delta_k) G_k^1 - i \left[\Lambda G_k^0 - \frac{i}{2T_1} G_k^1 \right]; \\ \dot{G}_{kk'}^0 &= -i(\Delta_k + \Delta_{k'}) G_{kk'}^0 - i [\lambda_k^* G_{k'}^1 + \lambda_{k'}^* G_k^1 + \Lambda^* G_{kk'}^1], \\ \dot{G}_{kk'}^1 &= -i(\Delta + \Delta_k + \Delta_{k'}) G_{kk'}^1 - i \left[\Lambda G_{kk'}^0 - \frac{i}{2T_1} G_{kk'}^1 \right]; \\ &\dots \end{aligned} \quad (25)$$

Первая пара уравнений описывает эволюцию амплитуд в присутствии фотона, зарегистрированного первым ФЭУ. Вторая пара уравнений — в присутствии лазерного поля и спонтанно испущенного атомом второго фотона с волновым вектором k . Третья пара уравнений — двух спонтанно испущенных фотонов k и k' и т.д. Рассматривая эволюцию вероятностей в режиме «старт-стоп», мы игнорировали все пары уравнений (25), кроме первой. Теперь мы найдем эволюцию вероятностей со временем с учетом всех пар уравнений системы (25).

Из первой пары уравнений системы (25) и комплексно-сопряженной ей пары мы в конце предыдущего раздела вывели систему четырех уравнений (17). Распространим этот процесс и на другие пары уравнений. Рассмотрим теперь вторую пару уравнений системы (25) и комплексно-сопряженную ей. Используя развитый выше метод, найдем

такие уравнения для элементов матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} - \chi \left(\sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^0|^2 - \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^1|^2 \right) + i \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*1}, \\ \frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^0 G_{\mathbf{k}}^{*1} &= \left(\frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} \right)^*, \\ \frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^1|^2 &= -\chi \sum_{\mathbf{k}} (G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} + G_{\mathbf{k}}^0 G_{\mathbf{k}}^{*1}) - \frac{1}{T_1} \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^1|^2, \\ \frac{d}{dt} \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^0|^2 &= \chi \sum_{\mathbf{k}} (G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} + G_{\mathbf{k}}^0 G_{\mathbf{k}}^{*1}) + \frac{1}{T_1} \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^1|^2. \end{aligned} \quad (26)$$

При получении этих уравнений мы использовали приближение (24). Можно показать, что справедливы также следующие соотношения:

$$\sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 \simeq \frac{i}{2T_1} \frac{\Lambda}{\Omega} G^1, \quad \sum_{\mathbf{k}'} \lambda_{\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 \simeq \frac{i}{2T_1} \frac{\Lambda}{\Omega} G_{\mathbf{k}}^1, \quad \sum_{\mathbf{k}''} \lambda_{\mathbf{k}''} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}^1 \simeq \frac{i}{2T_1} \frac{\Lambda}{\Omega} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1, \dots \quad (27)$$

Учитывая эти формулы и то, что $\Lambda \ll \Omega$, мы можем отбросить в первом уравнении системы (26) подчеркнутый член. Аналогичные отбрасывания, опираясь на соотношения (27), мы можем провести в уравнениях для матрицы плотности, полученных на основе третьей и всех последующих пар уравнений системы уравнений (25). В этом состоит **четвертое приближение**, которое мы используем в дополнение к сформулированным выше трем приближениям.

На основе третьей пары уравнений системы (25) с учетом только что сформулированного четвертого приближения придем к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} &= -i \left(\Delta - \frac{i}{2T_1} \right) \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} - \chi \left(\frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0|^2 - \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1|^2 \right), \\ \frac{d}{dt} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*1} &= \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} \right)^*, \\ \frac{d}{dt} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1|^2 &= -\chi \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} + G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*1}) - \frac{1}{T_1} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1|^2, \\ \frac{d}{dt} \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0|^2 &= \chi \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} + G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*1}) + \frac{1}{T_1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1|^2. \end{aligned} \quad (28)$$

На основе последующих пар уравнений системы (25) можно построить четверки уравнений, которые будут похожи на (28). Правила их построения ясны.

Введем в рассмотрение следующие бесконечные ряды:

$$\begin{aligned}
 \rho_{00} &= W_0 + \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^0|^2 + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0|^2 + \dots, \\
 \rho_{11} &= W_1 + \sum_{\mathbf{k}} |G_{\mathbf{k}}^1|^2 + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1|^2 + \dots, \\
 \rho_{10} &= W_{10} + \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^1 G_{\mathbf{k}}^{*0} + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^1 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*0} + \dots, \\
 \rho_{01} &= W_{01} + \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}^0 G_{\mathbf{k}}^{*1} + \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^0 G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{*1} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

Очевидно, что каждый из четырех новых элементов ρ_{00} , ρ_{11} , ρ_{10} , ρ_{01} является шпуром от элементов полной матрицы плотности системы атом + поле по квантовым числам спонтанно испущенных фотонов. Новые матричные элементы являются элементами атомной матрицы плотности. Они уже не зависят от индексов мод поля. С помощью элементов атомной матрицы плотности мы можем найти среднее значение от любого оператора, действующего на динамические переменные атома.

Найдем теперь уравнения, которым удовлетворяют бесконечные ряды (29). Для этого просуммируем по отдельности первые, вторые, третьи и четвертые уравнения систем (17), (26), (28) и т. д. После такого суммирования приходим к следующим четырем уравнениям для элементов атомной матрицы плотности:

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_{10} &= -i(\Delta - i\Gamma)\rho_{10} - \chi(\rho_0 - \rho_1), \\
 \dot{\rho}_{01} &= i(\Delta + i\Gamma)\rho_{01} - \chi(\rho_0 - \rho_1), \\
 \dot{\rho}_{11} &= -\chi(\rho_{10} + \rho_{01}) - \rho_{11}/T_1, \\
 \dot{\rho}_{00} &= \chi(\rho_{10} + \rho_{01}) + \rho_{11}/T_1,
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

где $\Gamma = 1/2T_1$. Это — система оптических уравнений Блоха для двухуровневого атома, которая учитывает спонтанное излучение света атомом, т.е. T_1 -процессы, но не принимает во внимание электрон-фононное взаимодействие. Последнее слагаемое в последнем уравнении и есть полный двухфотонный коррелятор. Для его нахождения надо решить систему уравнений (30).

4. ВЛИЯНИЕ ФОНОНОВ И ТУННЕЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НА УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯТОРОВ

Двухуровневый атом или молекула, находясь в твердой матрице, конечно, взаимодействуют с фононами. В полимерах и стеклах кроме фононов существуют и туннельные системы, для описания которых Андерсон, Гальперин, Варма [16] и Филипс [17] предложили использовать так называемые двухуровневые системы. Поэтому возникает естественный вопрос, как повлияет взаимодействие оптических электронов примесной молекулы с фононами и двухуровневыми системами на выведенные системы уравнений (17) и (30), с помощью которых мы и должны вычислять двухфотонные корреляторы обоих типов.

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим уравнение для матрицы плотности

$$\dot{\hat{\rho}} = \frac{1}{i\hbar} [H, \hat{\rho}], \quad (31)$$

в которое входит гамильтониан полной системы, включающей в себя электроны хромофора, фононы, возбуждения двухуровневых систем (туннелоны) и фотоны. Он может быть представлен в следующем виде:

$$H = H_{ch} + H_{\perp} + \Lambda, \quad (32)$$

где H_{\perp} — гамильтониан поперечного электромагнитного поля, а Λ — оператор взаимодействия хромофора с этим полем. Исходим из того, что нам известны решения уравнения Шредингера с гамильтонианом H_{ch} :

$$H_{ch}|0\rangle|a\rangle = \hbar\Omega_a|0\rangle|a\rangle, \quad H_{ch}|1\rangle|b\rangle = \hbar(\Omega + \Omega_b)|1\rangle|b\rangle, \quad (33)$$

где Ω — частота возбуждения хромофора, $|0\rangle$ и $|1\rangle$ — его электронные волновые функции, а $|a\rangle$ и $|b\rangle$ суть функции, описывающие состояние колебательной системы и двухуровневой системы при хромофоре в основном и возбужденном электронном состояниях соответственно. Собственные функции системы, состоящей из невзаимодействующих хромофора и электромагнитного поля, являются произведениями собственных функций хромофора и поля:

$$|a\rangle = |0\rangle|n\rangle|a\rangle, \quad |b\rangle = |1\rangle|n'\rangle|b\rangle, \quad (34)$$

где n обозначает число фотонов в моде возбуждающего хромофор лазера. Если пренебречь процессами спонтанного испускания света, то операторное уравнение (31) в базисе функций (34) выглядит так:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ba} &= -i\omega_{ba}\rho_{ba} - i \sum_{a'} \Lambda_{ba'}\rho_{a'a} + i \sum_{b'} \rho_{bb'}\Lambda_{b'a}, \\ \dot{\rho}_{ab} &= \dot{\rho}_{ba}^*, \\ \dot{\rho}_{bb'} &= -i\omega_{bb'}\rho_{bb'} - i \sum_a (\Lambda_{ba}\rho_{ab'} - \rho_{ba}\Lambda_{ab'}), \\ \dot{\rho}_{aa'} &= -i\omega_{aa'}\rho_{aa'} - i \sum_b (\Lambda_{ab}\rho_{ba'} - \rho_{ab}\Lambda_{ba'}), \end{aligned} \quad (35)$$

где частоты с двумя индексами суть разности соответствующих собственных частот невозмущенного гамильтониана. Видно, что учет взаимодействия с фононами и двухуровневыми системами с неизбежностью приводит нас к бесконечномерной системе уравнений. Если мы учтем спонтанное испускание света, то система уравнений (35) еще более усложнится. Такая система уравнений была выведена в работе автора [15]. Тем не менее эта бесконечномерная система может быть успешно использована для расчета конкретных эффектов, например формы спектральных провалов, выжженных в оптических полосах светом лазера, или сигнала фемтосекундного фотонного эха [18, 19]. В работе [15] было также показано, что если в реальной оптической полосе доминирует

бесфононная линия, то бесконечномерная система уравнений для такой системы сводится к четырем уравнениям Блоха (30), в которых

$$\Gamma \equiv \frac{1}{T_2} = \frac{\gamma(T)}{2} + \frac{1}{2T_1}. \quad (36)$$

Здесь зависящая от температуры полуширина $\gamma(T)$, называемая константой чистой дефазировки, целиком определяется квадратичными электрон-фононным и электрон-туннельным взаимодействиями. Поэтому, если мы примем, что константа Γ в уравнениях (17) и (30) определяется формулой (36), тем самым мы учтем влияние фононов и туннелюнов на бесфононную линию. Этот случай очень актуален для спектроскопии одиночных молекул, где обычно имеют дело именно с бесфононными линиями.

5. СВЯЗЬ МЕЖДУ ДВУМЯ ТИПАМИ КОРРЕЛЯТОРОВ

Найдем связь между двухфотонными корреляторами $p(t)$ и $s(t)$, измеряемыми в разных режимах. Они определены соответственно формулами $p(t) = \rho_{11}(t)/T_1$ и $s(t) = W_1(t)/T_1$, где $\rho_{11}(t)$ и $W_1(t)$ являются решениями уравнений (30) и (17) соответственно. Искомую связь найти проще для лапласовских компонент этих вероятностей. Рассмотрим сначала вероятность, которая соответствует полному двухфотонному коррелятору. Используя формулы

$$(G(t))_\omega = G(\omega) = \int_0^\infty G(t)e^{it(\omega+i0)}dt, \quad (37)$$

$$(\dot{G}(t))_\omega = -G(t=0) - i(\omega+i0)G(\omega), \quad (38)$$

вместо системы уравнений (30) для временных компонент найдем систему уравнений для лапласовских компонент матрицы плотности:

$$\begin{aligned} [i\omega - i(\Delta - i\Gamma)]\rho_{10} &= \chi(\rho_{00} - \rho_{11}), \\ [i\omega + i(\Delta + i\Gamma)]\rho_{01} &= \chi(\rho_{00} - \rho_{11}), \\ (i\omega - 1/T_1)\rho_{11} &= \chi(\rho_{10} + \rho_{01}), \\ i\omega\rho_{00} + (1/T_1)\rho_{11} &= -\chi(\rho_{10} + \rho_{01}) - \rho_{00}(0). \end{aligned} \quad (39)$$

Выражая недиагональные элементы матрицы плотности через диагональные, приходим к следующей системе уравнений для диагональных элементов:

$$\begin{aligned} (i\omega - 1/T_1 - k)\rho_{11} + k\rho_{00} &= 0, \\ (1/T_1 + k)\rho_{11} + (i\omega - k)\rho_{00} &= -1, \end{aligned} \quad (40)$$

где

$$k(\omega) = 2i\chi^2 \frac{\omega + i\Gamma}{(\omega + i\Gamma)^2 - \Delta^2}. \quad (41)$$

Решая систему уравнений (40) относительно ρ_{11} и принимая во внимание формулу $p(t) = \rho_{11}(t)/T_1$, находим

$$p(\omega) = \frac{\rho_{11}(\omega)}{T_1} = \frac{k}{T_1 D_p}, \quad (42)$$

где детерминант системы уравнений (40) определяется следующим выражением:

$$D_p = i\omega (i\omega - 1/T_1 - 2k). \quad (43)$$

Рассмотрим теперь вероятность, измеряемую в режиме «старт-стоп». Как уже упоминалось выше, она определяется формулой $s(t) = W_1(t)/T_1$, где $W_1(t)$ находится из системы уравнений (17). Проводя преобразование Лапласа этой системы, находим

$$\begin{aligned} [i\omega - i(\Delta - i\Gamma)] W_{10} &= \chi(W_0 - W_1), \\ [i\omega + i(\Delta + i\Gamma)] W_{01} &= \chi(W_0 - W_1), \\ (i\omega - 1/T_1) W_1 &= \chi(W_{10} + W_{01}), \\ i\omega W_0 &= -\chi(W_{10} + W_{01}) - W_0(0). \end{aligned} \quad (44)$$

Исключая из этой системы уравнений функции W_{10} и W_{01} , приходим к следующей системе:

$$\begin{aligned} (i\omega - 1/T_1 - k) W_1 + kW_0 &= 0, \\ kW_1 + (i\omega - k)W_0 &= -1. \end{aligned} \quad (45)$$

Решая эту систему уравнений, получаем

$$s(\omega) = \frac{k}{T_1 D_s}, \quad (46)$$

где

$$D_s = D_p + k/T_1. \quad (47)$$

Используя формулы (42), (43) и (46), (47), легко находим, что $p - s = ps$. Из этой связи вытекает следующее уравнение для лапласовского образа полного коррелятора:

$$p(\omega) = s(\omega) + s(\omega)p(\omega). \quad (48)$$

Принимая во внимание формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty} s(\omega)p(\omega)e^{-it\omega} \frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^t s(t-x)p(x)dx, \quad (49)$$

после обратного преобразования Лапласа обеих частей уравнения (48), легко получаем следующее уравнение, связывающее полный двухфотонный коррелятор $p(t)$ с коррелятором $s(t)$, измеряемым в режиме «старт-стоп»:

$$p(t) = s(t) + \int_0^t s(t-x)p(x)dx. \quad (50)$$

Решая это уравнение методом итераций, представим вероятность $p(t)$ в виде ряда по степеням коррелятора s . Такое разложение имеет простой физический смысл. Линейный член по s соответствует режиму «старт-стоп», когда в интервале времени t между двумя регистрируемыми фотонами атом не испускал фотонов. Член

$$p_1(t) = \int_0^t s(t-x)s(x)dx \quad (51)$$

описывает ситуацию, когда в интервале времени t между двумя зарегистрированными фотонами атом успел испустить один незарегистрированный фотон, т.е. фотон 5 между фотонами 4 и 6 на рис. 1. Кубичный по s член описывает ситуацию с двумя незарегистрированными в интервале t фотонами и т.д. Уравнения (50) и (48) определяют искомую связь между двумя типами двухфотонных корреляторов.

6. ЗАВИСИМОСТЬ ДВУХФОТОННЫХ КОРРЕЛЯТОРОВ ОТ ВРЕМЕНИ И ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

Рассмотрим сначала поведение во времени полного двухфотонного коррелятора. Подставляя формулу (43) в (42), приходим к такому выражению для лапласовского образа искомой вероятности:

$$p(\omega) = \frac{2i\chi^2}{T_1} \frac{\omega + i\Gamma}{Q_p(\omega)}, \quad (52)$$

где

$$Q_p(\omega) = \omega \{ 4\chi^2(\omega + i\Gamma) - (\omega + i/T_1) [(\omega + i\Gamma)^2 - \Delta^2] \} = (\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)(\omega - \omega_3)(\omega - \omega_4). \quad (53)$$

Здесь ω_j — корни уравнения $Q_p(\omega) = 0$. Эти четыре корня являются полюсами искомой функции, и поэтому она может быть представлена в виде суммы полюсных слагаемых:

$$p(\omega) = \sum_{j=1}^4 \frac{p_j}{\omega - \omega_j}, \quad (54)$$

где

$$p_j = [(\omega - \omega_j)p(\omega)]_{\omega=\omega_j}. \quad (55)$$

Обратное преобразование Лапласа формулы (54) дает такое выражение для полного двухфотонного коррелятора:

$$p(t) = -i \sum_{j=1}^4 p_j \exp(-i\omega_j t). \quad (56)$$

Один вывод относительно временного поведения этого коррелятора можно сделать уже с помощью общей формулы (56). Поскольку среди корней полинома $Q_p(\omega)$ имеется

нулевой корень, одно из слагаемых в сумме (56) не будет зависеть от времени. Следовательно, полный двухфотонный коррелятор в отличие от коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп», не стремится к нулю при бесконечном возрастании времени.

Выражение для зависящего от времени двухфотонного коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп», может быть найдено аналогично тому, как это было сделано выше для полного двухфотонного коррелятора. Подставляя формулу (41) в (46), приходим к такому выражению для лапласовского образа искомой вероятности:

$$s(\omega) = \frac{2i\chi^2}{T_1} \frac{\omega + i\Gamma}{Q_s(\omega)}, \quad (57)$$

где

$$\begin{aligned} Q_s(\omega) &= \left(\omega + \frac{i}{2T_1}\right) 4\chi^2(\omega + i\Gamma) - \omega \left(\omega + \frac{i}{T_1}\right) [(\omega + i\Gamma)^2 - \Delta^2] = \\ &= (\omega - \nu_1)(\omega - \nu_2)(\omega - \nu_3)(\omega - \nu_4). \end{aligned} \quad (58)$$

Здесь ν_j — корни уравнения $Q_s(\omega) = 0$. Двухфотонный коррелятор, измеряемый в режиме «старт-стоп», выражается через эти корни следующим образом:

$$s(t) = -i \sum_{j=1}^4 s_j \exp(-i\nu_j t), \quad (59)$$

где

$$s_j = [(\omega - \nu_j)s(\omega)]_{\omega=\nu_j}. \quad (60)$$

Формулы (55), (56) и (59), (60) позволяют рассчитать зависимость обоих корреляторов, во-первых, от интервала t между двумя регистрируемыми фотонами, во-вторых, от расстройки Δ и, в-третьих, от интенсивности накачки χ . Численные расчеты корреляторов можно провести при произвольных значениях релаксационных констант $1/T_1$ и Γ . Однако в двух частных случаях, при $\Delta = 0$ и при $\Gamma = 1/T_1 = \gamma$, для корреляторов получаются сравнительно простые аналитические выражения, удобные для анализа.

Зависимость коррелятора $p(t)$ от расстройки Δ позволяет найти форму линии поглощения одного атома для разных времен t . Рассмотрим эту зависимость для частного случая, когда $\Gamma = 1/T_1 = \gamma$. Нетрудно убедиться, что уравнение $Q_p(\omega) = 0$ в этом частном случае легко решается и имеет следующие четыре корня:

$$\omega_1 = -i0, \quad \omega_2 = -i\gamma, \quad \omega_3 = -i\gamma + Q, \quad \omega_4 = -i\gamma - Q, \quad (61)$$

где

$$Q = \sqrt{\Delta^2 + 4\chi^2}. \quad (62)$$

В этом случае с помощью формул (55) и (56) находим такое выражение для лапласовского образа полного двухфотонного коррелятора:

$$p(\omega) = \frac{2i\chi^2\gamma}{Q^2 + \gamma^2} \left[\frac{1}{\omega + i0} - \frac{1}{2} \left(1 - i\frac{\gamma}{Q}\right) \frac{1}{\omega + Q + i\gamma} - \frac{1}{2} \left(1 + i\frac{\gamma}{Q}\right) \frac{1}{\omega - Q + i\gamma} \right]. \quad (63)$$

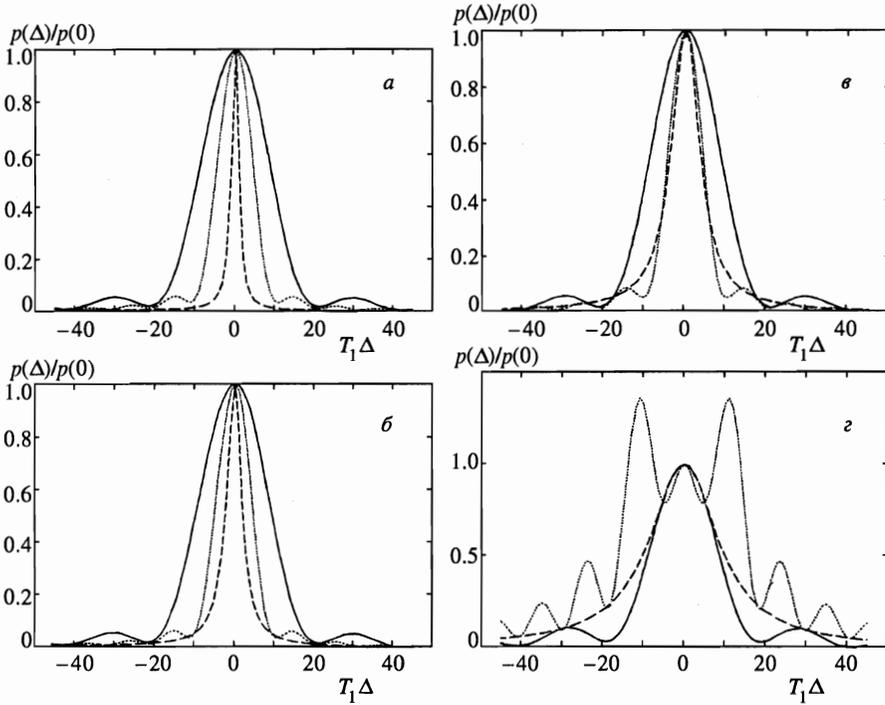


Рис. 2. Зависимости полного двухфотонного коррелятора от расстройки $T_1\Delta$ при разных интенсивностях накачки $\chi T_1 = 0.1$ (а), 1 (б), 2 (в), 5 (г) и разных временах $t/T_1 = 0.3$ (сплошная линия), 0.6 (пунктирная) и 5 (штриховая)

При обратном лапласовском преобразовании полюс каждой дроби переходит в показатель экспоненты. Поэтому для полного двухфотонного коррелятора получаем выражение

$$p(t) = \frac{2\chi^2\gamma}{Q^2 + \gamma^2} \left[1 - \exp(-t\gamma) \left(\cos(Qt) + \frac{\gamma}{Q} \sin(Qt) \right) \right]. \tag{64}$$

В отличие от коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп», который при стремлении времени к бесконечности стремится к нулю, полный двухфотонный коррелятор стремится к функции

$$p(\Delta) = \frac{2\chi^2\gamma}{\Delta^2 + 4\chi^2 + \gamma^2}, \tag{65}$$

которая как функция расстройки описывает форму линии поглощения. Эта линия имеет лоренцевскую форму с полушириной

$$\Delta\omega_{1/2} = 2\sqrt{4\chi^2 + \gamma^2}, \tag{66}$$

зависящей от интенсивности накачки χ^2 .

Двухфотонный коррелятор позволяет изучать форму линии поглощения при малых временах t . Здесь мы сталкиваемся с зависимостью формы линии от времени. Этот

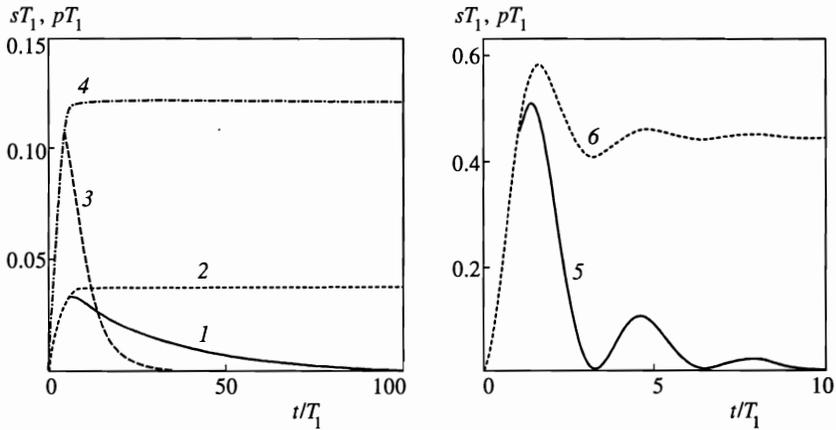


Рис. 3. Зависимости двухфотонных корреляторов $s(t)$ (кривые 1, 3, 5) и $p(t)$ (2, 4, 6) от времени, разделяющего приход двух фотонов на ФЭУ; $\Delta = 0$; $\chi T_1 = 0.1$ (1, 2), 0.2 (3, 4), 1 (5, 6)

эффект иллюстрирует рис. 2. Три кривые на каждом рисунке демонстрируют трансформацию оптической линии со временем. Она изменяется от линии сложной формы с центральным пиком квазигaussianной формы (при малых временах) к лоренциану (при больших временах). Однако последнее верно только при сравнительно малых накачках. Переходя от рис. 2а к рис. 2г, мы видим, каким образом на форму линии влияет возрастание интенсивности накачки. При большой накачке происходит штарковское расщепление лоренцевской линии под влиянием электрического поля электромагнитной волны.

Рассмотрим теперь зависимость от времени полного двухфотонного коррелятора и сравним ее с зависимостью от времени двухфотонного коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп». Временную зависимость найдем для случая точного резонанса, когда $\Delta = 0$ и $\Gamma = 1/2T_1 = \gamma/2$. В этом случае набор корней выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \nu_{1,2} &= -i\frac{\gamma}{2}, \quad \nu_{3,4} = -i\frac{\gamma}{2} \pm R_s, \quad R_s = \sqrt{4\chi^2 - \frac{\gamma^2}{4}}, \\ \omega_1 &= -i0, \quad \omega_2 = -i\frac{\gamma}{2}, \quad \omega_{3,4} = -i\frac{3\gamma}{2} \pm R_p, \quad R_p = \sqrt{4\chi^2 - \frac{\gamma^2}{16}}. \end{aligned} \tag{67}$$

Интенсивность накачки χ , при которой функции R из мнимых становятся действительными, различна для корреляторов s и p . Следовательно, критерий слабости накачки для обоих корреляторов несколько различается. Это связано с тем, что системы уравнений (39) и (44) имеют различные релаксационные матрицы.

Набор корней ν_j позволяет найти формулу для коррелятора, измеряемого в режиме «старт-стоп». Подставляя в формулы (59) и (60) этот набор корней, легко найдем следующую формулу для искомого коррелятора:

$$s(t) = \frac{2\chi^2\gamma}{R_s^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t\right) [1 - \cos(R_s t)]. \tag{68}$$

Набор корней ω_j (67) позволяет найти полный двухфотонный коррелятор для рассматриваемого частного случая. Подставляя этот набор корней в формулы (55) и (56), находим формулу для искомого коррелятора:

$$p(t) = \frac{2\chi^2\gamma}{R_p^2 + \gamma_p^2} \left[1 - \exp(-\gamma_p t) \left(\cos(R_p t) + \frac{\gamma_p}{R_p} \sin(R_p t) \right) \right], \quad (69)$$

где $\gamma_p = 3\gamma/2$. Эта формула для коррелятора весьма напоминает формулу (64), выведенную ранее для другого частного случая. На рис. 3 представлены временные зависимости коррелятора, измеренного в режиме «старт-стоп», и полного двухфотонного коррелятора. Чем интенсивней накачка, тем быстрее нарастает величина коррелятора. Спад двухфотонного коррелятора $s(t)$ при больших временах тоже определяется интенсивностью накачки.

7. ВЛИЯНИЕ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ НА ПОЛНЫЙ ДВУХФОТОННЫЙ КОРРЕЛЯТОР

Практически каждая сложная органическая молекула кроме синглетных электронных уровней имеет целый набор и триплетных уровней. Основное электронное состояние подавляющего числа органических молекул имеет спин нуль, т. е. является синглетным, а самый нижний триплетный уровень, как правило, расположен ниже первого возбужденного синглетного уровня, как показано на рис. 4.

Хотя прямые переходы с поглощением и испусканием света между синглетными и триплетными уровнями практически запрещены, триплетный уровень будет все же сильно влиять на синглетный переход 0–1, так как существует заметная вероятность безизлучательной интеркомбинационной конверсии, т. е. перехода с уровня 1 на уровень 2. Константа Γ_{TS} , описывающая скорость такого перехода, в очень многих молекулах сравнима с константой $1/T_1$ и даже больше ее. Поэтому при непрерывном облучении ансамбля молекул на частоте синглетного перехода значительная доля молекул будет без излучения переходить на триплетный уровень 2. Переход же с триплетного уровня 2 на основной синглетный уровень 0 весьма затруднен. Поэтому значительная доля молекул будет накапливаться на триплетном уровне и «выйдет из игры», т. е. перестанет поглощать свет. Типичные значения скоростных констант, представленных на рис. 4, таковы:

$$1/T_1 \simeq 10^9\text{--}10^8 \text{ с}^{-1}, \quad \Gamma_{TS} \simeq 10^{11}\text{--}10^{10} \text{ с}^{-1}, \quad \gamma_{ST} \simeq 10^6\text{--}10^0 \text{ с}^{-1}. \quad (70)$$

Как нетрудно заметить, большими и малыми буквами обозначены скоростные константы, имеющие сравнительно большую и малую величины. В спектроскопии одиночных

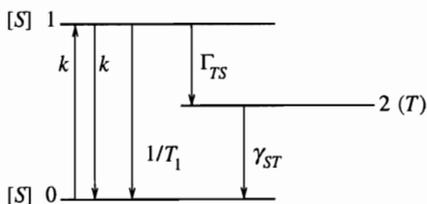


Рис. 4. Типичная схема самых нижних электронных уровней хромофора и константы скоростей перехода

молекул триплетный уровень кардинально изменяет временную и частотную зависимости двухфотонного коррелятора. Эти изменения и являются предметом нашего рассмотрения в данном разделе.

Поскольку триплетный уровень является оптически неактивным, выведенную выше систему оптических уравнений Блоха весьма несложно обобщить так, чтобы она его учитывала:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{10} &= -i(\Delta - i/T_2)\rho_{10} - \chi(\rho_0 - \rho_1), \\ \dot{\rho}_{01} &= \dot{\rho}_{10}^*, \\ \dot{\rho}_1 &= -(1/T_1 + \Gamma_{TS})\rho_1 - \chi(\rho_{10} + \rho_{01}), \\ \dot{\rho}_0 &= \rho_1/T_1 + \chi(\rho_{10} + \rho_{01}) + \gamma_{ST}\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2.\end{aligned}\quad (71)$$

Здесь мы для скорости дефазировки ввели более привычное обозначение, заменив Γ на $1/T_2$. Новое, пятое, уравнение учитывает кинетику триплетного состояния, а третье и четвертое уравнения учитывают каналы ухода на триплетный уровень и прихода с него.

Детерминант этой системы имеет пять корней, и поэтому ее решение возможно только численными методами. Однако при накачке слабой относительно скорости дефазировки $1/T_2$ мы можем в уравнениях для недиагональных элементов положить $\dot{\rho}_{01} = \dot{\rho}_{10} = 0$. В этом случае уравнения Блоха переходят в балансные уравнения, которые решаются существенно проще, а их решения близки к точным. Поэтому мы, используя то же приближение, перейдем от системы уравнений (71) к следующей системе балансных уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -(\Gamma + k)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= (1/T_1 + k)\rho_1 - k\rho_0 + \gamma_{ST}\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2,\end{aligned}\quad (72)$$

где

$$k = 2\chi^2 \frac{1/T_2}{\Delta^2 + (1/T_2)^2}, \quad \Gamma = \frac{1}{T_1} + \Gamma_{TS}.\quad (73)$$

Система этих трех балансных уравнений может быть решена точно. Совершив преобразование Лапласа левой и правой частей. Используя формулу $(\dot{\rho}(t))_\omega = -\rho(t=0) - i(\omega + i0)\rho(\omega)$, получим следующую систему алгебраических уравнений для лапласовских образов:

$$\begin{aligned}(i\omega - \Gamma - k)\rho_1 + k\rho_0 &= 0, \\ (1/T_1 + k)\rho_1 + (i\omega - k)\rho_0 + \gamma_{ST}\rho_2 &= -1, \\ \Gamma_{TS}\rho_1 + (i\omega - \gamma_{ST})\rho_2 &= 0.\end{aligned}\quad (74)$$

Детерминант этой системы может быть выражен через его корни. Он имеет вид

$$\text{Det} = -i(\omega + i0)(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2),\quad (75)$$

где

$$\omega_{1,2} = -i(\gamma_0 \mp R), \quad \gamma_0 = \frac{\Gamma + 2k + \gamma_{ST}}{2}, \quad R = \sqrt{\left(\frac{\Gamma + 2k - \gamma_{ST}}{2}\right)^2 - \Gamma_{TS}k}. \quad (76)$$

Решая систему уравнений (74), находим следующее выражение для лапласовской компоненты полного двухфотонного коррелятора:

$$\begin{aligned} p(\omega) &= \frac{\rho_1(\omega)}{T_1} = \frac{ik}{T_1} \frac{i\omega - \gamma_{ST}}{(\omega + i0)(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)} = \\ &= \frac{ik}{T_1} \left[-\frac{\gamma_{ST}}{\omega_1\omega_2} \frac{1}{\omega + i0} + \frac{i\omega_1 - \gamma_{ST}}{\omega_1(\omega_1 - \omega_2)} \frac{1}{\omega - \omega_1} - \frac{i\omega_2 - \gamma_{ST}}{\omega_2(\omega_1 - \omega_2)} \frac{1}{\omega - \omega_2} \right]. \end{aligned} \quad (77)$$

Переход от лапласовской компоненты к временной осуществляется заменой каждого полюсного слагаемого экспонентой, в показателе которой появляется соответствующий полюс. Учитывая, что $\omega_{1,2} = -i(\gamma_0 \mp R)$, находим окончательное выражение для полного двухфотонного коррелятора:

$$p(t) = \frac{k}{T_1} \left[\frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0^2 - R^2} + \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0 - R}\right) \frac{\exp[-(\gamma_0 - R)t]}{2R} - \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0 + R}\right) \frac{\exp[-(\gamma_0 + R)t]}{2R} \right]. \quad (78)$$

Если $\Gamma_{TS} = 0$, то при облучении светом триплетный уровень не будет заселяться. Нетрудно проверить, что в этом случае первая круглая скобка в формуле (78) обращается в нуль.

Временное поведение коррелятора. Если $\Gamma_{TS} \neq 0$, то возможен переход молекулы на триплетный уровень. В этом случае временное поведение коррелятора кардинально изменяется. Рассмотрим случай, когда

$$\Gamma \gg k \gg \gamma_{ST}. \quad (79)$$

Поскольку $\gamma_0 + R \sim \Gamma$, а $\gamma_0 - R \sim k$, временное поведение коррелятора можно легко предсказать. Коррелятор, равный нулю при $t = 0$, с ростом времени будет нарастать, а потом начнет убывать, стремясь к постоянному значению. Такое поведение двухфотонного коррелятора можно видеть на рис. 5. Нарастание коррелятора определяется быстрым уменьшением члена с $\exp[-(\gamma_0 + R)t]$. Нарастание практически не зависит от накачки k . Убывание коррелятора определяется медленным стремлением к нулю члена с $\exp[-(\gamma_0 - R)t]$. Это убывание замедляется с уменьшением накачки k . Это четко видно на рис. 5, где по оси абсцисс отложены *порядки* времен. Поэтому смещение спада в кривой коррелятора по оси абсцисс вправо (в сторону больших времен) показывает уменьшение на порядки скорости перехода с синглетного уровня 1 на триплетный уровень 2. Постоянный уровень, к которому стремится коррелятор при больших временах, уменьшается с ростом накачки. Этот факт легко понять, если учесть, что с возрастанием накачки возрастает и заселение триплета, а следовательно, уменьшается вероятность обнаружить молекулу в синглетном состоянии и, в частности, на уровне 1. Кривые на рис. 5 рассчитаны для случая точного резонанса, т.е. при $\Delta = 0$. В нерезонансном случае картина качественно сохраняется.

Триплетный уровень сильно изменяет вид распределения во времени спонтанно испущенных фотонов. Рассмотрим сначала распределение во времени фотонов, испущенных молекулой без триплетного уровня. Согласно рис. 3, полный двухфотонный

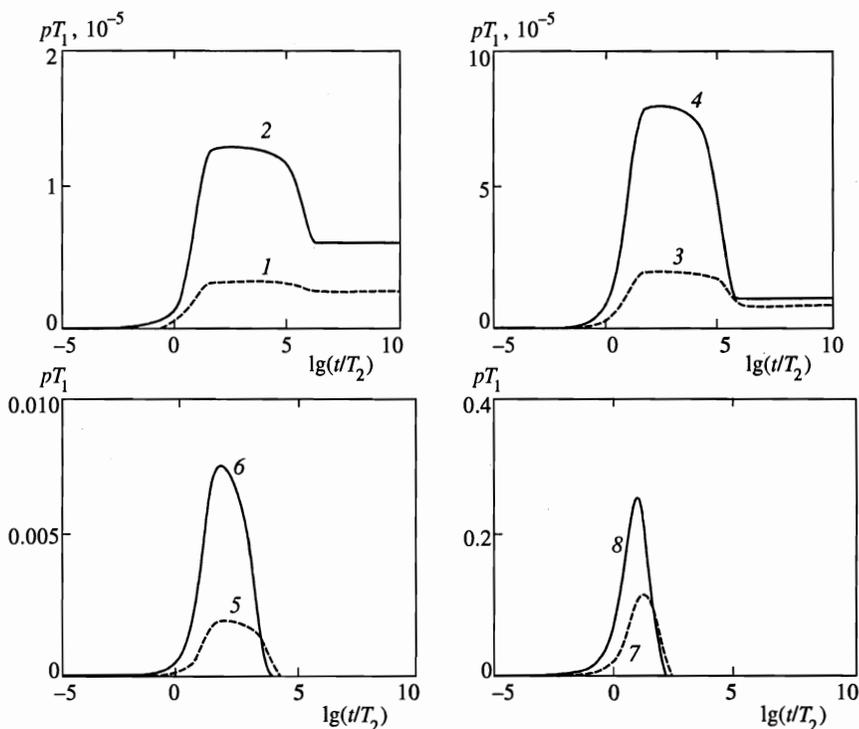


Рис. 5. Временное поведение полного двухфотонного коррелятора хромофора с триплетным уровнем. Расчет проводился по формуле (78) при следующих значениях параметров: $T_2/T_1 = 10^{-2}$, $\gamma_{ST}T_2 = 10^{-6}$, $\Gamma_{TS}T_1 = 9$ и $\chi T_2 = 10^{-4}$ (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2), 10^{-3} (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4), 10^{-2} (5), $2 \cdot 10^{-2}$ (6), 10^{-1} (7), $2 \cdot 10^{-1}$ (8)



Рис. 6. Спонтанное испускание фотонов группами молекулой, имеющей триплетный уровень и непрерывно облучаемой светом (photon bunching)

коррелятор при больших временах достигает максимума и остается постоянным при увеличении времени t между регистрируемыми фотонами. Это означает, что два акта испускания фотона, разделенные большим временным интервалом, не скоррелированы друг с другом, т. е. происходят независимо друг от друга. При малых временах t , наоборот, имеется весьма сильная корреляция, а именно: в потоке испущенных фотонов мы практически не найдем ни одной пары, разделенной очень малым интервалом времени. Поэтому последовательность фотонов, испущенных молекулой без триплетного уровня, будет *квазиравномерной*, т. е. без тенденции к группировке.

Иная картина испускания фотонов возникает, если молекула имеет триплетный уровень. Кривые 5–8 на рис. 5 демонстрируют, что наши фотоприемники покажут практически полное отсутствие пар фотонов, разделенных большими интервалами t_1 , которым отвечает $p(t_1) = 0$. Это означает, что испущенные фотоны будут собраны в группы с большими временными расстояниями между группами. Тенденция фотонов собирать-

ся в группы получило название *photon bunching*. Эта ситуация изображена на рис. 6, где черточка схематически обозначает летящий фотон. Если средний «размер» группы равняется t_0 , а среднее «расстояние» между группами равно t_1 , причем $t_0 \ll t_1$, то вероятность обнаружить пару фотонов, разделенную интервалом t_1 и более, будет очень мала, что и демонстрирует рис. 5.

Эффект группирования фотонов качественно можно объяснить так. При непрерывном облучении светом единственного хромофора он в течение времени t_0 случайным образом совершает переходы между основным и возбужденным синглетным уровнем. Эти процессы отражает группа фотонов на рис. 6. Однако после случайного перехода хромофора в триплетное состояние он перестает поглощать свет и, следовательно, излучать. В этот период времени t_1 фотоны не испускаются, что и демонстрирует рис. 6. Эффект группировки фотонов неоднократно наблюдался в экспериментах с одиночными молекулами [20].

Зависимость двухфотонного коррелятора от частоты. Формула (78) позволяет рассмотреть полный двухфотонный коррелятор как функцию частоты при фиксированном «расстоянии» t между регистрируемыми фотонами. Рассмотрим сначала коррелятор при малых временах. Разлагая в ряд по времени экспоненты в формуле (78), приходим к простому результату:

$$p(\Delta, t) \simeq \frac{t}{T_1} k = \frac{t}{T_1} \frac{2\chi^2/T_2}{\Delta^2 + 1/T_2^2}, \quad (80)$$

т. е. коррелятор пропорционален вероятности поглощения света в единицу времени. Эта вероятность описывается лоренцианом с полушириной

$$\Delta_{1/2} = 2/T_2. \quad (81)$$

Рассмотрим теперь зависимость коррелятора от частоты при большом времени, при котором коррелятор уже от времени не зависит. Этот коррелятор $p(\Delta, t = \infty)$, хотя и мал, но, согласно рис. 4, может быть все же измерен. Этот коррелятор описывается следующим выражением:

$$p(\Delta, \infty) = \frac{k}{T_1} \frac{\gamma_{ST}}{\gamma_0^2 - R^2}. \quad (82)$$

Подставив в (82) k , γ_0 и R , описываемые формулами (73) и (76), придем к выражению

$$p(\Delta, \infty) = \frac{1}{T_1 \Gamma} \frac{2\chi^2/T_2}{\Delta^2 + (1/T_2^2)(1 + 2\chi^2\eta T_2 \tau_T)}, \quad (83)$$

где

$$\eta = \frac{\gamma_{ST} + \Gamma_{TS}}{\Gamma} \approx \frac{\Gamma_{TS}}{\Gamma}, \quad \tau_T = \frac{1}{\gamma_{ST}} \quad (84)$$

— квантовый выход интеркомбинационной конверсии и время жизни триплетного уровня соответственно. Формула (83) для двухфотонного коррелятора представляет собой лоренциан с полушириной

$$\Delta_{1/2} = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + 2\chi^2\eta T_2 \tau_T}, \quad (85)$$

зависящей от интенсивности накачки. Сравнивая (85) с известной формулой

$$\Delta_{1/2} = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + 4\chi^2 T_1 T_2}$$

для двухуровневого хромофора, находим, что существование триплетного уровня привело к следующей замене в формуле для полуширины:

$$2T_1 \rightarrow \tau_T, \quad \chi^2 \rightarrow \chi^2 \eta. \quad (86)$$

Эта замена привела к тому, что полуширина лоренциана при наличии триплетного уровня начинает зависеть от частоты Раби при ее значениях, которые на несколько порядков меньше, чем в случае отсутствия триплетного уровня.

Подытоживая предыдущие результаты, мы можем написать три неравенства, содержащие накачку, т. е. частоту Раби:

$$4\chi T_2 \geq 1, \quad 2\chi\sqrt{T_2 T_1} \geq 1, \quad \chi\sqrt{2\eta T_2 \tau_T} \geq 1. \quad (87)$$

При выполнении первого неравенства, означающего, что имеет место сильная накачка, два остальных неравенства выполняются автоматически. В этом случае уравнения Блоха нельзя заменять балансными уравнениями. Все рассмотрение данного раздела основывалось на предположении, что выполнено обратное неравенство

$$4\chi T_2 < 1. \quad (88)$$

Поскольку время оптической дефазировки T_2 на один-два порядка меньше времени энергетической релаксации T_1 , последнее неравенство (88) вполне может быть совмещено со вторым и третьим неравенствами (87). Эти два неравенства показывают, при какой накачке полуширина лоренциана, описывающего двухфотонный коррелятор при больших временах, начинает зависеть от интенсивности накачки. Второе неравенство отвечает случаю, когда по тем или иным причинам отсутствуют переходы на триплетный уровень и его можно не учитывать. Третье неравенство отвечает случаю, когда весьма вероятны переходы с возбужденного синглетного уровня на лежащий ниже триплетный уровень.

Формула (78) позволяет рассмотреть и промежуточные времена, при которых происходит переход от формулы малых времен к формуле больших времен. Численный расчет дает результаты, представленные на рис. 7. Мы видим, что уширение лоренциана происходит при больших временах, т. е. когда его величина уменьшается, стремясь к постоянной величине, хорошо видной на верхней части рис. 5.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным результатом данной работы следует считать вывод систем уравнений (17) и (30) и обоснование того, что двухфотонный коррелятор для режима «старт-стоп» и полный двухфотонный коррелятор вычисляются с помощью этих уравнений. Проведенные численные расчеты корреляторов обоих типов позволили наглядно продемонстрировать, каким образом с помощью корреляторов можно исследовать различные релаксационные процессы имеющие место в *одиночном* молекулярном примесном центре. Развитый подход к расчету двухфотонных корреляторов открывает широкие возможности

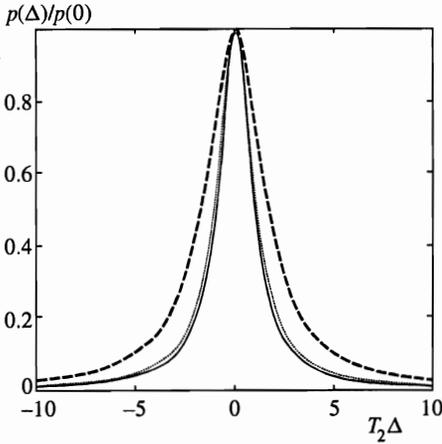


Рис. 7. Изменение со временем функции формы полного двухфотонного коррелятора; $t/T_2 = 10^{-5}$ (штриховая линия), 10^5 (сплошная) и 10^7 (пунктирная)

для дальнейшего обобщения, например на случай медленных релаксаций в полимерах и стеклах, вызывающих так называемую спектральную диффузию [21, 22]. Эта проблема не была затронута здесь, так как она заслуживает отдельного рассмотрения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-17285) и программы «Университеты России».

ПРИЛОЖЕНИЕ

Если в системе уравнений (9) перейти к лапласовским компонентам, то получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 G_n^0 &= \frac{1}{\omega + i0} + \frac{1}{\omega + i0} \Lambda^* G_{n-1}^1, \\
 G_{n-1}^1 &= \frac{1}{\omega - \Delta + i0} \left[\Lambda G_n^0 + \sum_k \lambda_k G_{n-1k}^0 \right], \\
 G_{n-1k}^0 &= \frac{1}{\omega - \Delta_k + i0} \left[\lambda_k^* G_{n-1}^1 + \Lambda'^* G_{n-2k}^1 \right], \\
 G_{n-2k}^1 &= \frac{1}{\omega - \Delta - \Delta_k + i0} \left[\Lambda' G_{n-1k}^0 + \sum_{k'} \lambda_{k'} G_{n-2kk'}^0 \right], \\
 &\dots
 \end{aligned}
 \tag{П.1}$$

Здесь использованы обозначения

$$\Delta = \Omega - \omega_0, \quad \Delta_k = \omega_k - \omega_0, \quad \Lambda = \lambda_0 \sqrt{n}, \quad \Lambda' = \lambda_0 \sqrt{n-1},
 \tag{П.2}$$

где

$$\lambda_0 = -i\Omega \sqrt{\frac{4\pi}{\hbar\omega_0 V}} \mathbf{e}_0 \mathbf{d}
 \tag{П.3}$$

получается из формулы (10) заменой индекса спонтанной моды k на индекс лазерной моды 0.

Решение системы (П.1) можно представить в виде бесконечных цепных дробей. Например,

$$G_{n-1}^1 = \frac{\Lambda G_n^0}{\omega - \Delta - \sum_k \frac{|\lambda_k|^2}{\omega - \Delta_k - \frac{|\Lambda'|^2}{\omega - \Delta - \Delta_k - \sum_{k'} \dots}}} \quad (\text{П.4})$$

Матричные элементы λ_k , не содержащие чисел фотонов, малы, так как они определяют силу электромагнитного взаимодействия, которое может быть рассмотрено по теории малых возмущений. Матричные элементы Λ и Λ' , наоборот, велики, поскольку включают в себя, согласно (П.2), корень из числа лазерных фотонов, которое велико. В цепной дроби (П.4) большие и малые матричные элементы чередуются. Очевидно, что влияние большого матричного элемента Λ' будет «гаситься» малым матричным элементом λ_k . Поэтому бесконечную систему уравнений (П.1) можно превратить в конечную, положив $\Lambda' = 0$. Тогда система уравнений (П.1) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} G_n^0 &= \frac{1}{\omega + i0} + \frac{1}{\omega + i0} \Lambda^* G_{n-1}^1, \\ G_{n-1}^1 &= \frac{1}{\omega - \Delta + i0} \left[\Lambda G_n^0 + \sum_k \lambda_k G_{n-1k}^0 \right], \\ G_{n-1k}^0 &= \frac{1}{\omega - \Delta_k + i0} \lambda_k^* G_{n-1}^1. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

Обратное преобразование Лапласа этой системы уравнений приводит к системе уравнений (9), где отброшены все невыписанные члены.

Литература

1. *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, ed. by V. Agranovich and R. Hochstrasser, North Holland, Amsterdam (1983). (Русск. перевод: *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*, под ред. В. Аграновича и Р. Хохштрассера, Наука, Москва (1987).)
2. G. J. Small, in [1], p. 515.
3. R. I. Personov, in [1], p. 555.
4. W. E. Moerner and L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535 (1989).
5. M. Orrit and J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716 (1990).
6. W. E. Moerner and Th. Basche, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* **32**, 457 (1993).
7. *Progress in Optics*, Vol. 35, ed. by E. Wolf, Elsevier (1996).
8. W. P. Ambrose, Th. Basche, and W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **95**, 7150 (1991).
9. L. Fleury, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, and M. Orrit, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 87 (1995).
10. J. Kohler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, and W. E. Moerner, *Nature* **363**, 242 (1993).

11. J. Wachtrup, C. V. Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, and R. Brown, *Nature* **363**, 244 (1993).
12. U. Wild, M. Croci, F. Guttler, M. Pirotta, and A. Renn, *J. Lumin.* **60–61**, 1003 (1994).
13. Ph. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, M. Orrit, S. Kummer, R. Kettner, S. Mais, and Th. Basche, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1514 (1995).
14. L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, and J. Bernard, *J. Lumin.* **56**, 15 (1993).
15. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **98**, 1045 (1990).
16. P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972).
17. W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
18. I. S. Osad'ko and S. N. Gladenkova, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 531 (1992).
19. И. С. Осадько, М. В. Сташек, *ЖЭТФ* **106**, 535 (1994).
20. J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **98**, 850 (1993).
21. I. S. Osad'ko and N. N. Zaitsev, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 82 (1996).
22. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **109**, 805 (1996).