

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Гладуш Максим Геннадьевич

**Теория оптических спектров резонансных квантовых
излучателей в диэлектрической среде на основе кинетических
уравнений в формализме матрицы плотности**

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук
Наумов Андрей Витальевич

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Полуклассическое описание спектральных зависимостей	27
1.1 Введение	27
1.2 Метод пробного поля	31
1.3 Вычисление оптических спектров.....	37
1.4 Основные результаты.....	43
Глава 2. ББГКИ для задач квантовой оптики.....	44
2.1 Введение	44
2.2 Общий метод ББГКИ	44
2.3 ББГКИ для корреляционных матриц и приближения обрыва цепочки .	47
2.4 ББГКИ для излучателей и квантованного электромагнитного поля	55
2.5 Основные результаты.....	60
Глава 3. Квантово-кинетическая теория спектров фотолюминесценции	61
3.1 Введение	61
3.2 Основное кинетическое уравнение.....	66
3.3 Стационарные спектры испускания и поглощения	76
3.4 Нестационарные спектральные зависимости	79
3.5 Основные результаты.....	82
Глава 4. Радиационная релаксация в диэлектрической среде	84
4.1 Введение	84
4.2 Модель и ББГКИ	94
4.3 Основное управляющее уравнение.....	99
4.4 Сравнение с экспериментом.....	110
4.5 Микрорефрактометрия.....	117
4.6 Основные результаты.....	129
Глава 5. Кооперативные оптические явления в больших ансамблях частиц ...	131
5.1 Введение	131

5.2	Внутренняя оптическая бистабильность ансамбля излучателей.....	134
5.3	Уравнения движения, приводящие к оптической бистабильности.....	138
5.4	Перестройка оптических спектров	143
5.5	Динамические неустойчивости	153
5.6	Основные результаты.....	164
Глава 6. Модель кооперативного ансамбля КИ и «странная» фотолюминесценция микрокристалла алмаза с центрами окраски.....		
6.1	Введение	166
6.2	Фотолюминесценции микрокристалла алмаза	169
6.3	Кооперативный ансамбль примесных излучателей.....	174
6.4	Переключения и переходные процессы	183
6.5	Основные результаты.....	187
Глава 7. Кооперативные оптические явления в ансамбле двух излучателей ...		
7.1	Введение	189
7.2	Спектр возбуждения фотолюминесценции двух идентичных излучателей.....	192
7.3	Спектр возбуждения фотолюминесценции двух неидентичных излучателей.....	202
7.4	Спектры испускания кооперативной фотолюминесценции	209
7.5	Основные результаты.....	214
Заключение		216
Благодарности.....		220
Основные публикации по теме диссертации		222
Список цитированной литературы.....		230

Введение

В работе развито новое научное направление и получены значимые результаты в области теории фотолюминесценции квантовых излучателей (КИ) в диэлектрической среде на основе построения и решения систем квантово-кинетических уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для одиночных КИ и их ансамблей, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля.

Актуальность темы исследования. Явление фотолюминесценции, несмотря на свою долгую историю в науке, остается важным источником знаний о составе и свойствах вещества, а также способом получения световых сигналов с полезными характеристиками. Отдельным направлением в этой области является фотолюминесценция примесных квантовых излучателей внутри прозрачных твердотельных матриц. В этом случае положения излучающих центров фиксированы, а их степени свободы сводятся к минимуму. Однако пространство между ними заполнено веществом, в котором неизбежно происходят процессы, влияющие как на свойства излучателей, так и на электромагнитное поле. Это влияет на характер фотолюминесценции как процесса обмена энергией между полем и частицами. Свойства фотолюминесценции примесных излучателей определяются на основе анализа данных нескольких видов экспериментальных измерений: полной интенсивности свечения, статистики фотонов и разнообразных зависимостей, получаемых методами оптической спектроскопии поглощения и испускания. Для анализа оптических спектров влияние матрицы имеет особую важность. Пространство вокруг излучателя может рассматриваться как структурированное окружение или как сплошная среда. При конечной температуре наличие структуры, как правило, приводит к уширению спектральных линий и, в целом, к снижению возможности их анализа. Прежде всего это обусловлено

взаимодействием излучателя с колебательными степенями свободы элементов матрицы. Влияние таких эффектов иногда снижается и даже сводится к незначительному уровню, когда эксперименты проводятся в условиях низких температур. Для некоторых систем в спектрах испускания и поглощения представляется возможным регистрировать узкие спектральные линии. Такие линии формируются квантовыми переходами примесных центров, которые происходят без участия фононов матрицы. Они известны как бесфононные спектральные линии и могут наблюдаться при удачных сочетаниях в системе матрица-излучатель [1–4]. При этом для отдельных комбинаций их наблюдение возможно при температурах вплоть до комнатных [5,6,A2]. Здесь также важно наличие макроскопических и локальных полей, которые образуются в кристаллических и неупорядоченных средах из-за их атомарного или молекулярного строения. Действуя на квантовый излучатель, эти поля изменяют свойства его радиационных переходов. Это обстоятельство часто может быть обобщено и учитываться в теориях как наличие эффективных индивидуальных свойств у одиночного излучателя. Для ансамбля излучателей это, в частности, приводит к появлению неоднородного контура поглощения.

Для случая, если среду допустимо считать сплошной, влияние на возбуждение и релаксацию примесных частиц будет обусловлено ее макроскопическими характеристиками. В процессе фотолюминесценции сплошная среда формирует свой собственный отклик на внешнее оптическое возмущение и тем самым создает эффективное поле возбуждения в области локализации одиночной примеси [7,8]. Кроме этого скорость радиационной релаксации примеси также определяется состоянием электромагнитного поля внутри вещества. Из теории излучения напрямую следует, что вероятность испускания фотона определяется амплитудами состояний электромагнитного поля и их плотностью [9–12]. Более того, комбинация нерезонансной поляризуемой среды с системой резонансных примесей может приводить к перепутыванию их откликов и формированию локальных полей сложной структуры. Начиная с пионерских работ [13,14], к настоящему времени

накоплено большое количество экспериментальных зависимостей времени жизни возбужденного состояния примесных излучателей от показателя преломления среды. Практически все подобные измерения согласуются с концепцией влияния локального поля на динамику радиационной релаксации.

В качестве примесных квантовых излучателей могут выступать атомы, ионы, молекулы, полупроводниковые нанокристаллы и центры окраски макро- и микрокристаллов. Для большинства подобных квантовых систем возможно подобрать экспериментальные условия, при которых взаимодействие со светом будет резонансным [15–20]. Это соответствует ситуации, когда непрерывное лазерное возбуждение и испускание фотолюминесценции происходят на одних и тех же переходах квантового излучателя. При интенсивном резонансном взаимодействии спектры испускания могут приобретать сложную структуру с числом линий, превосходящим число переходов [21,22]. Это происходит за счет динамического эффекта Штарка, который можно описать как образование квази-энергетических состояний, общих для собственных состояний частицы и лазерных фотонов. Спектр возбуждения отдельных частиц при этом остается прежним. Однако для сильно скоррелированного ансамбля излучателей в процессе возбуждения могут возникать дополнительные резонансы. Это происходит за счет квантового спутывания частиц во внешнем поле и возникновения коллективных возбужденных состояний [23,24]. Все дополнительные особенности спектральных зависимостей чувствительны к влиянию среды и даже образуются при ее участии. В связи с этим можно ожидать, что сложные спектральные картины интенсивного взаимодействия будут демонстрировать более специфические признаки эффектов среды и коллективного поведения излучателей.

Среди наиболее часто используемых методов оптической спектроскопии испускания можно выделить два основных. Первый – регистрация спектров возбуждения фотолюминесценции как зависимости полной интенсивности вторичного свечения от частоты (длины волны) возбуждения. Второй – регистрация спектров испускания фотолюминесценции как зависимости

интенсивности люминесцентного излучения от частоты (длины волны) испускаемого света. Среди методов оптической спектроскопии поглощения наиболее актуальным для данной области представляется регистрация спектра поглощения слабого пробного сигнала, проходящего через возбуждаемую примесную среду. Моделирование этих зависимостей важно для планирования экспериментов и интерпретации их результатов. Расчет оптических спектров включает два этапа. Первым является построение и решение уравнений для величин, описывающих источники испускаемого света. Наиболее универсальным подходом для описания релаксирующих или незамкнутых систем считается использование формализма матрицы плотности. Нахождение матрицы плотности излучающей системы требует построения уравнения движения, соответствующего частным экспериментальным условиям. Этот формализм имеет очевидное преимущество – в его рамках искомые уравнения для незамкнутой системы можно получать разными методами. Релаксационные процессы часто удается ввести через феноменологические процедуры. Учесть релаксацию возможно также путем строгого вывода уравнений через редукцию многокомпонентной матрицы плотности большой замкнутой системы, включающей излучатели. Для описания явления фотолюминесценции минимальная консервативная система представляет набор квантовых излучателей и мод квантованного электромагнитного поля. Уравнение для матрицы плотности полной замкнутой системы, известное как уравнение фон Неймана, является фундаментальным и записывается для конкретной системы известным способом. В этом подходе соответствие теории экспериментальным условиям определяется путем записи оператора полной энергии системы излучателей, электромагнитного поля и прочих необходимых объектов. Второй этап расчетов заключается в вычислении самих спектров испускания и поглощения на основе решений, полученных на первом этапе. Здесь наиболее часто пользуются методом, основанном на теоремах Винера-Хинчина и Лакса. Теорема Винера-Хинчина определяет спектр мощности стационарного случайного процесса через его автокорреляционную функцию, а теорема Лакса

– способ вычисления автокорреляционной функции [21,22]. Можно идти другим путем. Все виды спектров могут быть получены в рамках формализма многокомпонентной матрицы плотности, то есть вместе с получением уравнения движения для источника [25–27]. Оба базовых подхода в теоретической спектроскопии имеют методические преимущества и недостатки относительно друг друга. В первом случае спектры и уравнения для источника получаются отдельно, а во втором случае требуют строгой согласованности. При этом первый способ имеет набор фундаментальных ограничений, главным из которых следует считать стационарность процесса. Существуют и другие методы расчета спектров, среди которых можно выделить работы [28–31]. Большинство из них влекут за собой математические сложности при учете эффектов среды и сильных корреляций в ансамбле излучателей.

Кроме исследовательского интереса дальнейшее развитие теории оптических спектров резонансных квантовых излучателей в твердотельной среде имеет большие практические перспективы. Твердотельные среды, выполненные в виде тонких пленок, микро- и наночастиц, волокон и др., обеспечивают стабильную пространственную конфигурацию ансамбля излучателей. В настоящее время успешно развиваются технологические возможности создания желаемых конфигураций излучателей «по требованию». Такие системы позволяют изменять свойства фотолюминесцентного сигнала путем перестройки частоты, изменения мощности и поляризационного состава возбуждающего лазерного пучка, а также через приложение внешних возмущений к среде. Изменения характера свечения могут выражаться в перестройке спектрального профиля испускания (конверсия частот) и диаграммы направленности, фотонной статистике (переключение между группировкой и антигруппировкой фотонов) [23,24,32], рождении коллективных возбуждений с короткими и длинными временами жизни (сверх- и субизлучение), скачках или колебаниях интенсивности и др. Возможности такого управления преобразованием световых сигналов критически важны для квантовых оптических технологий и методов

дистанционной и неинвазивной диагностики материалов и биологических тканей.

Таким образом, современные возможности экспериментальных методов спектроскопии и оптических квантовых технологий обуславливают необходимость совершенствования теоретических подходов для оценки перспективных преобразований световых полей, что определяет **актуальность** данной работы.

Цель и задачи работы. Целью работы являлось развитие теории оптических спектров резонансных квантовых излучателей в диэлектрических средах на основе кинетических уравнений в формализме матрицы плотности, которая позволяет изучать влияние окружения частиц на их оптические свойства и релаксационную динамику их возбужденных состояний. Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Создание универсальной схемы вывода главного управляющего уравнения (уравнения движения) для матрицы плотности излучающей системы с задаваемой конфигурацией собственных энергетических состояний и с релаксационными операторами, получающимися как результат взаимодействий излучателей с резервуаром вакуумных полевых мод и другими объектами, образующими окружающую излучатели среду.
2. Построение теоретического описания релаксационной динамики возбужденных состояний излучающей системы в окружении диэлектрической среды в поле непрерывного лазерного возбуждения.
3. Расчет спектра возбуждения фотолюминесценции системы квантовых излучателей в среде как зависимости полной интенсивности люминесцентного излучения от частоты (длины волны) внешнего поля возбуждения.
4. Расчет спектра испускания фотолюминесценции системы квантовых излучателей в среде как зависимости интенсивности люминесцентного излучения от частоты (длины волны) испускаемого света.

5. Расчет спектра поглощения/усиления слабого пробного сигнала, проходящего через возбуждаемую примесную среду.
6. Описание кооперативных ансамблей большого числа неподвижных квантовых излучателей, распределённых в диэлектрической среде, в условиях, допускающих развитие нелинейной динамики радиационной релаксации.
7. Описание кооперативных ансамблей квантовых излучателей из двух частиц с диполь-дипольным взаимодействием и формированием кооперативной, сверх- и субизлучательной фотолюминесценции.

Научная новизна работы. Все результаты исследований автора диссертации, представленные в работе, являются новыми и оригинальными. Новизна большинства полученных результатов основывается на разработанных автором методах получения управляющего уравнения для матрицы плотности излучающей системы в диэлектрической среде и расчета спектра возбуждения фотолюминесценции, спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала. Развитые методы основаны на построении и решении систем квантово-кинетических уравнений ББГКИ для одиночных квантовых излучателей и их ансамблей, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля в присутствии частиц среды. При этом формализм многокомпонентных матриц плотности и метод ББГКИ были оригинальным образом адаптированы к решению задач квантовой оптики. В рамках развитого оригинального подхода были получены следующие новые теоретические результаты:

1. Впервые получена система квантовых кинетических уравнений ББГКИ для описания динамики ансамбля неподвижных излучателей в диэлектрической среде. В системе уравнений учитывается влияние на излучатели локальных свойств и состояний окружающей их среды и влияние излучателей друг на друга. Коэффициенты уравнений определяют эффективные скорости процессов, связанных с радиационным затуханием, и величину эффективного

управляющего внешнего поля (частоты Раби), которые находятся в функциональной зависимости от значения комплексной диэлектрической проницаемости среды на частоте излучения. Выражения для всех коэффициентов кинетических уравнений являются новыми и дополняют собой набор известных в научной литературе средств для учета эффектов сплошной среды в процессах радиационной релаксации примесных излучателей. При этом полученные новые выражения для эффективной скорости радиационной релаксации находятся в согласии с экспериментальными данными о временах жизни возбужденных состояний различных типов квантовых излучателей (редкоземельных ионов, полупроводниковых квантовых точек, органических молекул) в средах с разными показателями преломления.

2. Разработаны новые способы расчетов полной интенсивности фотолюминесценции квантового излучателя путем вычисления корреляционного тензора поля излучения, определяемого в структуре квантовых кинетических уравнений цепочки ББГКИ

3. Разработаны новые способы расчетов стационарных спектров испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала через нахождение действительной части матричного элемента неэрмитовой корреляционной матрицы для излучателя и моды поля, также присутствующей в структуре ББГКИ.

4. Создан оригинальный способ расчета изменяющегося во времени распределения фотонов фотолюминесценции по полевым модам, с помощью системы квантовых уравнений ББГКИ, которые учитывают затухание полевой моды в присутствии модельного спектрально селективного счетчика фотонов.

5. Впервые получены аналитические выражения для стационарного спектра фотолюминесценции и стационарного спектра поглощения/усиления пробного поля кооперативного ансамбля двухуровневых излучателей в диэлектрической среде для нескольких механизмов формирования внутренней оптической бистабильности. Показаны специфические особенности спектральных

профилей, позволяющие идентифицировать динамические процессы, формирующие бистабильный отклик системы квантовых излучателей.

6. Впервые описана возможность возникновения внутренней оптической бистабильности и автоколебательного режима фотолюминесценции в ансамбле трехуровневых квантовых излучателей с V-типом конфигурации энергетических состояний, связанных близким диполь-дипольным взаимодействием.

7. Создана оригинальная модель динамики возбужденных состояний и полной интенсивности фотолюминесценции, заключающейся в квазипериодическом изменении интенсивности свечения во времени на масштабах, сильно превышающих время жизни возбужденных состояний отдельных излучателей. Показано согласие модели с результатами уникальных экспериментов по наблюдению стохастических вспышек фотолюминесценции в микрокристалле алмаза с центрами окраски.

8. Сформулированы теоретические основы способа картирования параметров локальных полей и материальных характеристик (показатель преломления, диэлектрическая проницаемость) в тонкопленочной диэлектрической среде по измерению бесфононных линий органических молекул в условиях, позволяющих определение спектральных ширин, ограниченных естественным временем жизни возбужденного электронного состояния молекулы.

9. Впервые получено аналитическое выражение для спектра возбуждения фотолюминесценции двух идентичных двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным спутыванием для частной геометрии взаимодействия, в которой не формируется субизлучательный (долгоживущий) канал кооперативной релаксации.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты работы имеют непосредственное отношение к широкому кругу научных задач в областях квантовой оптики, оптической спектроскопии, флуоресцентной микро- и наноскопии, а также к формированию научных основ квантовых оптических

технологий. Для перечисленных направлений работа имеет общенаучное значение. Развитые в работе методы моделирования динамики излучения и оптических спектральных зависимостей важны для практического применения. Полученная схема вывода управляющего уравнения для матрицы плотности квантовой излучающей системы позволяет производить расчеты динамики возбужденных состояний и оптического отклика квантовых излучателей, расположенных в сплошной среде. Эта же схема позволяет вычислять поправки к константам связи во взаимодействии квантовых излучателей с внешними полями, к скоростям релаксационных процессов и к сдвигам резонансных частот в процессе излучения. Здесь обеспечивается прямой учет изменения характера радиационной релаксации за счет изменения плотности мод электромагнитного поля в среде и формируемых откликом среды локальных полей. Также обеспечена возможность описания сильно скоррелированных излучающих систем, проявляющих состояния квантовой запутанности. Во всех случаях развитые в работе подходы делают возможным не прибегать к феноменологическим процедурам в задачах взаимодействия большого числа объектов со светом, что актуально при любом рассмотрении примесных квантовых излучателей.

В работе описаны новые схемы расчета спектров возбуждения фотолюминесценции, спектров испускания фотолюминесценции и спектров поглощения/усиления пробного сигнала на основе матричных уравнений, сцепленных с уравнениями для матрицы плотности одиночного квантового излучателя или системы квантовых излучателей. Расчетные схемы содержат меньшее число математических операций, по сравнению с другими практикуемыми методами, и удобны для реализации в численных расчетах, включая расчеты с использованием стандартных систем численных вычислений и компьютерной математики.

Создан метод расчета изменяющегося во времени распределения фотонов фотолюминесценции квантовых излучателей по полевым модам. Это необходимо для описания излучения, сопровождающего нестационарные и

переходные процессы в ансамблях квантовых излучателей. Стандартное определение спектра испускания как спектра мощности стационарного случайного процесса делает невозможным теоретическое описание состава флуоресцентного свечения при динамических изменениях состояний излучающей системы. В данной работе эта «трудность» была преодолена путем описания изменения спектрального состава излучения через затухание моды поля, вызванное присутствием модельного спектрально-селективного счетчика фотонов.

Показаны возможные механизмы формирования условий для внутренней оптической бистабильности коллективных ансамблей резонансных излучателей в диэлектрической среде. Продемонстрированы характерные и специфичные изменения в профилях стационарных оптических спектров для устойчивых состояний ансамбля излучателей в режиме бистабильности. Показана возможность возникновения динамических неустойчивостей и автоколебательных режимов фотолюминесценции в ансамблях многоуровневых квантовых излучателей как процессов, происходящих на фоне би- и мультистабильности. Созданы алгоритмы для численных расчетов и моделирования эволюции спектральных оптических профилей в переходных процессах переключений между устойчивыми состояниями и в автоколебательном режиме. Данные результаты позволят определять характер кооперативных процессов в ансамблях примесных излучателей по анализу данных оптической спектроскопии.

Сформулированы теоретические основы картирования параметров локальных полей и материальных характеристик (показатель преломления, диэлектрическая проницаемость) в тонкопленочной диэлектрической среде по измерению бесфононных линий органических молекул в условиях, позволяющих определение спектральных ширин, ограниченных естественным временем жизни возбужденного электронного состояния молекулы.

Построено полное теоретическое описание кооперативной фотолюминесценции двух квантово-спутанных неидентичных частиц. Этот

результат позволит производить планирование дальнейших экспериментов по наблюдению кооперативной фотолюминесценции диполь-дипольно спутанных органических молекул в органических матрицах при криогенных температурах. Такие системы квантовых излучателей могут представлять интерес в сфере квантовых оптических технологий для преобразования спектрального состава и статистических свойств свечения в зависимости от параметров управляющего светового пучка.

Методология и методы исследования. Результаты диссертационной работы получены путем аналитических вычислений и реализации численных схем решения систем дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений. При решении поставленных научных задач применялись общие методы теоретической и математической физики, операторный формализм квантовой механики, методы и выводы квантовой электродинамики и классической теории поля. В работе использовался подход к решению задач, связанных с системами многих взаимодействующих частиц, основанный на построении систем квантово-кинетических уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона, известные также как Боголюбовские цепочки или ББГКИ. Для проведения численных расчетов использовались стандартные математические пакеты и системы компьютерной математики. Анализ экспериментальных данных производился на основе знаний о методах спектроскопии и флуоресцентной наноскопии одиночных квантовых излучателей.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие положения:

1. Система кинетических уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для неподвижных частиц - одиночных квантовых излучателей и их ансамблей (КИ) и мод квантованного электромагнитного поля, сконструированная для редуцированных (однокомпонентных) матриц плотности отдельных частиц и полевых мод, а также многокомпонентных неэрмитовых корреляционных матриц для всех

возможных комбинаций числа частиц и мод, самодостаточным образом описывает явление фотолюминесценции частиц с учетом всех возможных комбинаций взаимодействия между ними через поле излучения.

2. Полная (интегральная) интенсивность фотолюминесценции КИ вычисляется через корреляционный тензор поля излучения, определяемый в структуре квантовых кинетических уравнений цепочки БГКИ.
3. Стационарные спектры испускания фотолюминесценции КИ и спектры поглощения/усиления пробного сигнала вычисляются путем нахождения действительной части матричного элемента неэрмитовой корреляционной матрицы КИ и моды квантованного поля, подчиняющейся уравнению квантовой цепочки БГКИ.
4. Расчет изменяющегося во времени распределения фотонов фотолюминесценции КИ по полевым модам при нестационарных и переходных процессах в ансамблях КИ требует решения системы квантовых кинетических уравнений БГКИ, учитывающих взаимодействие полевых мод с модельным спектрально селективным счетчиком фотонов, приводящее к затуханию соответствующей полевой моды.
5. Система кинетических уравнений БГКИ для КИ, нерезонансных частиц диэлектрической матрицы и континуума мод квантованного электромагнитного поля (сконструированная для редуцированных матриц плотности и многокомпонентных неэрмитовых корреляционных матриц для всех возможных комбинаций отдельных частиц и мод) описывает фотолюминесценцию КИ в сплошной среде, отвечающей модели Лоренца, с учетом обобщенного влияния на релаксационную динамику возбужденных состояний КИ эффекта Парсела и эффекта локального поля.
6. Полученные с использованием развитой теории поправки к скорости радиационной релаксации КИ в диэлектрической среде объясняют

экспериментальные данные о временах жизни КИ в различных конденсированных средах: примесных редкоземельных ионов (Eu, Tb) в кристаллах и стеклах, полупроводниковых коллоидных квантовых точек (CdSe, CdTe) в жидкостях и полимерах, а также органических молекул (террилен) в полимерах и молекулярных поликристаллах при криогенных температурах.

7. Развитая теория описывает обнаруженный в эксперименте значительный разброс значений (среднеквадратичное отклонение 12,6 МГц при среднем значении 42 МГц при температуре 1,5 К) ширины бесфононных линий одиночных молекул террилена в поликристаллическом n-гексадекане (ограниченных только естественным временем жизни возбужденного электронного состояния молекулы), что вместе с возможностями техники флуоресцентной наноскопии закладывает теоретические основы метода картирования параметров локальных полей и материальных характеристик тонкопленочной диэлектрической матрицы (показатель преломления, диэлектрическая проницаемость).
8. Численное моделирование в рамках разработанного теоретического подхода эволюции кооперативной фотолюминесценции ансамбля двухуровневых и трехуровневых КИ в диэлектрической среде с учетом эффектов локальных взаимодействий, влияния светоиндуцированных локальных полей и коллективного затухания предсказывает возможность возникновения оптической бистабильности, проявляющейся как переключение между различными спектральными состояниями (с разной интенсивностью и/или спектром фотолюминесценции).
9. Теоретический анализ на устойчивость стационарного режима фотолюминесценции идентичных трехуровневых КИ с V-типом конфигурации собственных энергетических состояний в составе ансамбля излучателей, связанных коллективным близким диполь-дипольным взаимодействием, доказывает возможность возникновения бифуркации

Пуанкаре–Андронов–Хопфа и колебательной неустойчивости возбужденного состояния ансамбля КИ.

10. Разработанная теоретическая модель равномерно распределенных в пространстве КИ в слабопоглощающей диэлектрической среде и проведенное численное моделирование нелинейной динамики возбужденных состояний и полной интенсивности фотолюминесценции ансамбля КИ предсказывает повторяющееся изменение интенсивности фотолюминесценции на временных масштабах, существенно превышающих (в $10^4 - 10^9$ раз) времена жизни возбужденных состояний отдельных КИ, что позволило объяснить результаты уникального экспериментального наблюдения стохастических вспышек (усиления на порядок величины и более) фотолюминесценции микрокристалла алмаза с центрами окраски типа Ge-вакансия.
11. Разработанный теоретический подход дает аналитическое выражение для спектра возбуждения фотолюминесценции двух идентичных двухуровневых КИ с диполь-дипольным спутыванием в частной геометрии взаимодействия, где отсутствует вклад субизлучательного кооперативного канала релаксации.
12. Численное моделирование в рамках модели двухуровневых КИ с различными параметрами квантовых переходов описывает полученные в эксперименте кооперативные трехпиковые спектры возбуждения фотолюминесценции диполь-дипольно спутанных органических молекул террилена и дибензоантатрена в органических полимерных и поликристаллических матрицах при криогенных температурах.

Достоверность полученных результатов. Достоверность и обоснованность научных результатов автора обеспечивается тем, что развитая им теория основана на известных фундаментальных физических законах и дополнительных соотношениях, выполняющихся в исследуемых системах. При построении теории использовались строгие аналитические методы и физически

обоснованные приближения, большинство из которых образуют стандартную методологию квантовой оптики. Развитые автором подходы к выводу управляющего уравнения для матрицы плотности квантовой излучающей системы и схемы расчета оптических спектров основаны на использовании метода Боголюбовских цепочек, который успешно применяется во многих областях физики. Показано согласие полученных расчетно-теоретических результатов и предсказаний с современными экспериментальными данными. Показана сводимость результатов в частных случаях к ранее установленным теоретическим, известным из научной литературы. Некоторые из полученных результатов уже используются и обретают свое дальнейшее развитие в работах других ученых.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на научных семинарах следующих организаций: ТРИНИТИ, ИСАН, ФИАН, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, МФТИ, ИФТИС МПГУ, СПбПУ Петра Великого, ФИЦ КазНЦ РАН, РГПУ им. А.И. Герцена, Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

Результаты работы докладывались на ключевых по теме диссертации международных научных конференциях: VII International Conference on Quantum Technologies (ICQT 2023), XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (2022), Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2020), Conference on Lasers and Electro-Optics Europe/European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC 2019), International Conference on Quantum Optics and Quantum Information (ICQOQI 2019, 2017, 2015, 2010, 2008), Picoquant Single Molecule Workshop (2019), Международные чтения по квантовой оптике (IWQO 2019, 2015, 2010), XIII International conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM 2018), 5th International conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2018), The annual International Laser Physics Workshop (LPHYS 2018, 2011), The International

Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications and Technologies (ICONO/LAT 2016, 2010), International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 2016), Single-Molecule Microscopy and Spectroscopy: Faraday Discussions of the Royal Chemical Society (2015), 15th International Conference on Laser Optics (ICLO 2012), 15th Central European Workshop on Quantum Optics (CEWQO 2008).

Результаты работы также многократно апробировались на отечественных научных мероприятиях: Международном симпозиуме по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС), Международной конференции «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства» (СННП, ВлГУ), Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (ФИАН), Молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (КООС, КФУ), Международной конференции по фотонике и информационной оптике (МИФИ), Съезде по спектроскопии и других.

Публикации. Результаты, описанные в диссертации, представлены в 25-и работах в научных рецензируемых журналах [A1-A25], рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и индексируемых базами данных Web of Science (19), Scopus (25) и РИНЦ (25), и в 23-х публикациях в тезисах и трудах конференций [B1-B23].

Личный вклад автора. В диссертации описаны и систематизированы результаты расчетно-теоретических работ автора, которые были выполнены за период с 2008 по 2023 год. Все научные результаты, вошедшие в диссертацию и отраженные в защищаемых положениях, получены автором лично или под его руководством и при его непосредственном участии. Представленные в диссертации оригинальные экспериментальные результаты сопровождаются указаниями их авторства. Также указывается авторство некоторых алгоритмов численного моделирования, созданных под руководством автора. Подготовка

материалов к публикации проведена автором лично или в тесном сотрудничестве с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, содержит 249 страниц, 46 иллюстраций, список литературы из 183 наименований и список основных публикаций автора по материалам диссертации.

Во **Введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована ее актуальность, описано состояние исследований по теме диссертации, указаны цель и задачи, решаемые в работе, перечислены ее научная новизна, практическая ценность, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов, приведена информация о публикациях автора, его личном вкладе и апробации научных результатов.

В **первой главе** диссертации представлено полуклассическое описание фотолюминесценции ансамбля независимых резонансных частиц. Модифицирована и доработана полуклассическая теория оптических спектров, основанная на анализе феноменологического уравнения движения для матрицы плотности квантового излучателя. Получено точное аналитическое решение задачи о резонансной фотолюминесценции ансамбля независимых двухуровневых излучателей. Проведен расчет спектра возбуждения фотолюминесценции, спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала в среде двухуровневых излучателей. Сформулированы основные понятия, термины и алгоритм расчетно-теоретического анализа фотолюминесценции систем квантовых излучателей, которые используются в следующих главах диссертации.

Во **второй главе** описан метод цепочек уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) в применении к формализму матриц плотности многокомпонентных систем. Представлена схема построения цепочек квантово-кинетических уравнений ББГКИ для ансамблей частиц с различными

фотофизическими свойствами, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля. Показано, как общий метод ББГКИ для редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц может быть адаптирован для решения задач квантовой оптики и фотоники. Описан пример построения цепочек кинетических уравнений для матриц плотности одиночных элементарных подсистем и неэрмитовых матриц корреляций между подсистемами внутри полного замкнутого ансамбля квантовых объектов. Приведен обзор приближений обрыва цепочек уравнений ББГКИ. Указаны варианты применения укороченных цепочек кинетических уравнений для решения задач взаимодействия излучения с веществом и моделирования оптических спектров одиночных квантовых излучателей, люминесцентных сред и материалов.

В **третьей главе** описаны примеры использования кинетических уравнений ББГКИ. Определены подходы к выводу основного кинетического уравнения для матрицы плотности излучающей системы, уравнений для расчета полной интенсивности фотолюминесценции и спектров испускания фотолюминесценции и поглощения/усиления пробного сигнала.

Получены уравнения движения для матрицы плотности трех конфигураций энергетических состояний квантового излучателя: двухуровневый излучатель, трехуровневый излучатель Λ -типа и трехуровневый излучатель V -типа. Получено общая система уравнений для квантового излучателя в окружении ансамбля квантовых излучателей и нерезонансных поляризуемых частиц в поле непрерывного лазерного возбуждения. Получено уравнение движения для матрицы плотности кооперативной пары неподвижных двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием в поле непрерывного лазерного возбуждения.

Описаны методы расчета интегральной интенсивности фотолюминесценции, стационарного спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала, основанных на нахождении решений кинетических уравнений квантовой цепочки ББГКИ для

редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц. Описан метод расчета зависящего от времени распределения фотонов фотолюминесценции по полевым модам при нестационарной динамике релаксационных процессов в ансамбле квантовых излучателей.

Четвертая глава посвящена описанию особенностей фотолюминесценции примесных квантовых излучателей. Представлен вывод основного управляющего уравнения для матрицы плотности КИ в сплошной диэлектрической среде, характеризуемой комплексной диэлектрической проницаемостью. Получены аналитические выражения для скорости радиационной релаксации и самосогласованного поля возбуждения примесного КИ. Показано, что значения параметров зависят от комплексной диэлектрической проницаемости среды на частоте излучения. Показано согласие полученных выражений с экспериментальными данными о временах жизни возбужденных состояний различных типов квантовых излучателей в средах с разными показателями преломления. Построены теоретические основы картирования параметров локальных полей и показателя преломления тонкопленочной диэлектрической среды по данным измерений бесфононных спектральных линий одиночных примесных органических молекул, распределённых в тонкой пленке.

В пятой главе описано исследование кооперативных взаимодействий в больших ансамблях КИ. Описаны модели ансамблей большого числа квантовых излучателей, которые приводят либо ко внутренней оптической бистабильности, либо к колебательным неустойчивостям для некоторых диапазонов значений интенсивности непрерывного лазерного возбуждения. Показаны механизмы возникновения обратной связи в процессе внешнего оптического возбуждения в сосредоточенных и макроскопических ансамблях частиц. Проведен анализ устойчивости по Ляпунову для стационарных решений уравнений для элементов матрицы плотности квантовых излучателей. Для ансамбля двухуровневых КИ показана возможность формирования оптической бистабильности и отсутствие динамических неустойчивостей. Для ансамбля трехуровневых излучателей с V-

конфигурацией собственных состояний показана возможность возникновения как бистабильности, так и колебательных неустойчивостей. Показано, что динамическая неустойчивость состояний излучателя может наблюдаться в виде периодических колебаний полной интенсивности фотолюминесценции с периодом порядка радиационного времени жизни.

Проанализировано явление внутренней оптической бистабильности с точки зрения перестройки оптических спектров. Получены аналитические выражения для стационарного спектра испускания фотолюминесценции и стационарного спектра поглощения/усиления пробного поля кооперативного ансамбля двухуровневых излучателей. Проведено сравнение с другими моделями внутренней бистабильности, известными из литературы, без обсуждения их корректности. Определены специфические особенности спектральных профилей, позволяющие идентифицировать физические механизмы, формирующие бистабильный отклик ансамбля квантовых излучателей. Проведено численное моделирование эволюции спектрального состава свечения кооперативного ансамбля КИ, которая может развиваться при оптической бистабильности в течение времени переходного процесса между двумя устойчивыми стационарными состояниями. Для кооперативного ансамбля трехуровневых излучателей показана возможность динамической перестройки частотного состава фотолюминесценции внутри полосы частот, ограниченной шириной стационарного мультиплета резонансной фотолюминесценции.

В **шестой главе** описана модель кооперативного ансамбля КИ, равномерно распределённых в среде, характеризуемой комплектной диэлектрической проницаемостью, для которой реализуется временная динамика фотолюминесценции с квазипериодическими возрастаниями интенсивности свечения. Показано, что созданная модель качественно согласуется с результатами экспериментального наблюдения стохастических вспышек фотолюминесценции в микрокристалле алмаза с центрами окраски германий-вакансия. В главе описано экспериментальное наблюдение явления скачков интенсивности фотолюминесценции. Эффект был обнаружен для одного

образца из десятков исследованных микроалмазов. Вспышки возникали стохастически при непрерывном лазерном возбуждении при фиксированных длине волны и мощности. Каждая вспышка выглядела как длительное яркое свечение с быстрым (секунды) нарастанием, установившейся яркой фазой (до десятков секунд) и медленным (десятки секунд) спадом. Предложена теоретическая модель, качественно описывающая временные профили вспышек и учитывающая неустойчивости в ансамбле излучателей. Модель описывает внутренний механизм переключений, который заключается в образовании сильных корреляций между КИ через самосогласованное поле. Переключения происходят из-за изменения скоростей процессов, определяющих динамику возбужденных состояний КИ, объединенных в ансамбль диэлектрической средой. Анализ экспериментальных данных и расчетного моделирования позволяет сделать выводы, что аномальная динамика фотолюминесценции – редкий наблюдаемый случай, что согласуется с предположением о возникновении кооперативной внутренней бистабильности ансамбля КИ, требующей определенного сочетания значений параметров.

Седьмая глава посвящена исследованию кооперативной фотолюминесценции двух квантовых излучателей. Получены стационарные решения системы кинетических уравнений для матрицы плотности коллективной излучающей системы и неэрмитовых корреляционных матриц излучателей и фотонных мод. Для кооперативного ансамбля, состоящего из двух невырожденных двухуровневых частиц, получено приближенное аналитическое выражение для спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции. Описана зависимость полной интенсивности фотолюминесценции от лазерной частоты, определены выражения для оценки спектрального положения максимумов, их высот и ширин.

Проведено численное моделирование спектров возбуждения фотолюминесценции и спектров испускания фотолюминесценции кооперативной пары неидентичных двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием при изменении мощности, поляризации и

частоты монохроматического пучка непрерывного возбуждения, частот и дипольных моментов переходов каждого из излучателей, расстояния между частицами в ансамбле, их расположения в пространстве относительно распространения лазерного пучка и фотодетектора. Показана возможность применения модели двухуровневых квантовых излучателей с неодинаковыми фотофизическими параметрами для описания полученных в эксперименте кооперативных трехпиковых спектров возбуждения фотолюминесценции квантово-спутанных органических молекул в органических матрицах при криогенных температурах.

В **Заключении** приведены основные результаты работы.

Глава 1.

Полуклассическое описание спектральных зависимостей

1.1 Введение

В современных исследованиях и приложениях свет может служить источником информации об испускающем его объекте и, наоборот, быть инструментом целевого или селективного воздействия на объект. В обоих случаях необходимо учитывать светозависимые процессы, развивающиеся на макро-, микро- и наномасштабах. Поглощение света отдельными частицами и их ансамблями с последующим испусканием вторичного излучения (фотолюминесценции) объединяет эти вопросы в рамках одной задачи. При этом отдельный интерес представляют излучатели-примеси. Внедрение фотоактивных частиц в прозрачный материал, как минимум, обеспечивает стабильное и неограниченное во времени пространственное распределение квантовых излучателей и, как следствие, определенный характер производимой ими фотолюминесценции. При этом известно, что характеристики вторичного излучения определяются комбинацией свойств среды-носителя и самих частиц. Некоторые типы излучателей-примесей могут демонстрировать явление резонансной флуоресценции, то есть ситуации, когда фотолюминесценция обеспечивается всего двумя состояниями квантового излучателя. В качестве двухуровневых излучателей могут безусловно выступать атомы в поле лазерной волны, близкой по частоте к отдельному атомному переходу. Резонансная флуоресценция независимых одиночных частиц должна демонстрировать яркие отличительные свойства, среди которых, в первую очередь, эффекты антигруппировки фотонов и трехпиковый спектр испускания. Именно эти признаки также многократно наблюдались для некоторых органических молекул, полупроводниковых

квантовых точек и центров окраски в алмазах. Таким образом, резонансная флуоресценция присуща многим другим КИ, но при соблюдении дополнительных специфических условий. При этом важно отметить, что все указанные альтернативные природным атомам квантовые частицы могут взаимодействовать со светом в режиме двухуровневого излучателя именно в условиях, когда излучатель находится внутри среды-носителя. Современные технологии позволяют зафиксировать частицы в твердотельных матрицах или на поверхностях твердых тел тем или иным способом. Однако расположение отдельных частиц внутри среды делает их неодинаковыми по одному или нескольким параметрам за счет неоднородностей носителя и наличие локальных условий. Поэтому каждое расположение излучателя оригинально в том, какой свет он излучает. Это с одной стороны делает ансамбли излучателей неоднородными, а с другой позволяет использовать такие излучатели в качестве сенсоров, детектирующих различные явления и состояния среды на разных масштабах. Последнюю задачу можно решить с помощью анализа данных, полученных методами оптической спектроскопии. При этом оптическая спектроскопия позволяет изучать свойства квантовых систем, а для некоторых структур материалов может быть единственным доступным типом измерений. В данной работе представлен расчетно-теоретический анализ спектров резонансной флуоресценции и спектров поглощения пробного поля для различных двухуровневых излучателей с разными каналами взаимодействия между собой и средой. В данном исследовании рассматриваются спектры для независимого набора одиночных двухуровневых излучателей, коллективного ансамбля взаимодействующих двухуровневых излучателей, независимого набора одиночных модельных квантовых точек с учетом электрон-фононного взаимодействия, а также ансамбль таких модельных квантовых точек.

Явление резонансной флуоресценции имеет обобщения на более сложные случаи, то есть может быть актуальным для излучателей с системой многих уровней и наличием более одного резонансного. Вместе с этим спектр резонансной флуоресценции всегда специфичен, что используется для

определения наличия самого явления. В пределе «сильного поля», то есть в условиях насыщения переходов или близко к нему, наблюдатель будет фиксировать наличие дополнительных максимумов относительно спектра поглощения или естественного контура испускания. Это явление также известно как динамический эффект Штарка и формирование «одетых атомных состояний». Таким образом неупругая компонента резонансной флуоресценции двухуровневого излучателя имеет трёхпиковую структуру, известную как триплет Апанасевича-Моллоу. В триплете присутствуют центральный пик на частоте возбуждающего лазера (рэлеевской компоненты рассеяния) и два сателлита, отстроенных в области меньших и больших частот. Частотные расстояния между пиками, отношения их высот и ширин определяются эффективными значениями параметров перехода излучателя, возбуждающего света, процессами дефазировки и энергетического обмена с матрицей носителя. Специфические спектры резонансной флуоресценции впервые наблюдались в эксперименте с коллимированным пучком атомов натрия. За этим наблюдением последовали многочисленные эксперименты с атомарными газами, которые полностью подтвердили более ранние теоретические описания и подтвердили, что атомы могут вести себя как «идеальные» двухуровневые излучатели, включая проявление эффекта антигруппировки фотонов. Потребовалось несколько десятилетий, чтобы сделать возможным наблюдение резонансной флуоресценции с излучателями иных типов. В настоящее время резонансная флуоресценция в видимом диапазоне успешно наблюдается на одиночных молекулах и полупроводниковых квантовых точках. Органические молекулы также могут взаимодействовать друг с другом как двухуровневые системы. Это наблюдается в экспериментах по регистрации фотолюминесценции от пары близко расположенных молекул с диполь-дипольным взаимодействием. В таком случае спутанная кооперативная система будет обладать четырьмя энергетическими состояниями и сложным спектром флуоресценции. При этом спектр возбуждения фотолюминесценции будет отражать факт возбуждения трех коллективных состояний и образовывать кооперативный триплет.

Аналогично анализу триплета Моллоу, состояние излучателей и их окружения можно восстанавливать по характеристикам трех максимумов в спектральной зависимости. При этом необходимо отметить, что триплет фотолюминесценции двухуровневой частицы и триплет возбуждения фотолюминесценции кооперативной пары двухуровневых частиц объединяет спектральная эквидистантность максимумов и наличие закономерностей, определяющих соотношения их высот и ширин.

Помимо регистрации спектров испускания и возбуждения фотолюминесценции или определения статистики фотонов от двухуровневых излучателей, также может оказаться полезным изучить эффективную двухуровневую среду под воздействием двух перестраиваемых лазеров. В этом случае один из лазеров будет обеспечивать накачку излучателей с регулируемой мощностью и задаваемой отстройкой от резонанса. Вторым лучом представляет сканирующий пробный сигнал от перестраиваемой лазерной системы малой мощности. Лазер накачки создает "одетую" систему света и двухуровневой системы для определенной мощности и расстройки. Затем производится измерение поглощения или усиления пробного сигнала в зависимости от его частоты (длины волны). Данная функция обеспечит информацию о структуре одетых состояний, созданных лазером накачки. На частотах, соответствующих положению сателлитов триплета Моллоу, пробный сигнал будет или максимально поглощаться, или усиливаться, в зависимости от знака отстройки накачки от "атомного" перехода. Усиление пробного поля происходит за счет энергии лазера накачки. Положение полос поглощения и усиления, в свою очередь, можно регулировать, изменяя мощность накачки. Комбинации данных спектроскопических техник предлагаются в этой статье в качестве инструментов для определения двухуровневого поведения реальных излучателей и изучения влияния релаксационных процессов, кооперативных эффектов и взаимодействий с фононным резервуаром на их абсорбционные и эмиссионные свойства. Метод спектроскопии поглощения пробного поля будет реализован теоретически для вычисления спектров поглощения слабого пробного сигнала и спектров

резонансной флуоресценции. Данный метод расчетов спектральных характеристик излучения относится к полностью полуклассическим подходам при наличии известного управляющего уравнения для матрицы плотности излучателя.

1.2 Метод пробного поля

Несмотря на то, что процесс излучения представляет собой обмен энергией между квантовыми системами – излучателями и модами электромагнитного поля, некоторые типы оптических спектральных зависимостей могут быть рассчитаны точно в рамках полуклассического подхода. Это, в частности, возможно, если речь идет о фотолюминесценции, когда излучающая среда образована ансамблем квантовых частиц, а первичное поле возбуждения описывается как непрерывная классическая волна. Квантованное поле при этом не рассматривается. При такой постановке задачи приходится опираться только на анализ отклика среды на заданное внешнее воздействие. Вариант анализа, который позволяет сделать выводы о структуре вторичного свечения, можно провести, например, используя модель реалистичной ситуации воздействия двух внешних полей. При этом одно поле должно выполнять роль управляющего и создавать отклик среды, а второе выполнять роль слабого пробного сигнала с перестраиваемой частотой. Если пробным источником является перестраиваемый лазер, то можно наблюдать за ослаблением или усилением его пучка при прохождении сквозь среду, подготовленную управляющим полем. Регистрация зависимости ослабления и усиления прошедшего сигнала пробного лазера от его частоты (длины волны) выполняет роль «сканирования» состояний излучателей, создаваемых управляющим полем. Далее, регистрируемая зависимость пересчитывается в спектр испускания. Такая техника может быть продемонстрирована на примере упрощенной модели взаимодействия среды с двумя монохроматическими волнами в рамках электрического дипольного приближения.

В постановке общей задачи необходимо определить ансамбль КИ, помещенный внутри материала, который прозрачен для падающего излучения. В настоящем разделе влияние материала-носителя на свойства КИ и излучения не обсуждается. Наличие материала или твердотельной среды указывается в качестве обоснования неподвижности КИ. Для описания основных общих закономерностей достаточно считать, что ансамбль однороден и вместе с материалом-носителем образует изотропную среду. Также предполагается, что условия применимости дипольного взаимодействия между КИ и световой волной выполнены. Взаимодействующие с КИ световые волны удобно представить следующим образом:

$$\mathbf{E}_d(t) = \mathbf{e}_d E_d(t) = \mathbf{e}_d \mathcal{E}_d \operatorname{Re}\{\exp(i\omega_d t)\}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{E}_p(t) = \mathbf{e}_p E_p(t) = \mathbf{e}_p \mathcal{E}_p \operatorname{Im}\{\exp(i\omega_p t)\}, \quad (1.2)$$

где $\mathbf{E}_d(t)$ – управляющее поле, $\mathbf{E}_p(t)$ – пробное поле, \mathbf{e}_d и \mathbf{e}_p – единичные вектора (поляризации), \mathcal{E}_d и \mathcal{E}_p – действительные амплитуды, ω_d и ω_p – частоты.

Полный отклик среды представляется поляризацией $\mathbf{P}(t)$, индуцированной действием внешних полей $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_d(t) + \mathbf{E}_p(t)$. В такой модели каждый излучатель может описываться одной и той же матрицей плотности ϱ . В этом случае справедливо $\mathbf{P}(t) = N\langle \hat{\mathbf{d}} \rangle \equiv N\operatorname{Tr}(\varrho \hat{\mathbf{d}})$, где $N = n_A/\mathcal{V}$ – концентрация частиц-излучателей, n_A – их число, \mathcal{V} – занимаемый ими объем, $\hat{\mathbf{d}}$ – оператор дипольного момента одной частицы, $\langle \dots \rangle$ обозначает квантовомеханическое среднее оператора, а Tr операцию взятия следа матрицы. Матрица плотности может быть найдена из известного производящего уравнения движения:

$$i \frac{d}{dt} \varrho = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}_0 + \hat{V}_d(t) + \hat{V}_p(t), \varrho] + i\hat{\mathcal{R}}[\varrho], \quad (1.3)$$

в котором $[\dots, \dots]$ – коммутатор операторов, \hat{H}_0 – оператор энергии свободной частицы, операторы $\hat{V}_d(t)$ и $\hat{V}_p(t)$ представляют взаимодействия частицы с полями, а $\hat{\mathcal{R}}[\varrho]$ – матрица, представляющая релаксационные процессы.

Разумеется, в рамках данного метода уравнение (1.3) понимается как феноменологическое.

Теперь можно представить, что пробное поле выключено и среда сформировала отклик исключительно за счет действия управляющей волны $\mathbf{P}_d(t) = N\text{Tr}(\rho\hat{\mathbf{d}})$, где матрица плотности ρ отвечает производящему уравнению

$$i\frac{d}{dt}\rho = \frac{1}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{V}_d(t), \rho] + i\hat{\mathcal{R}}[\varrho], \quad (1.4)$$

В силу того, что предполагается всегда удовлетворять условию $\mathcal{E}_p \ll \mathcal{E}_d$, матрицу плотности в уравнении (1.3) можно искать в виде

$$\varrho = \rho + p, \quad (1.5)$$

где p представляет некоторую «поправочную» матрицу. Иными словами, допускается, что отклик среды в основном сформирован управляющим полем и описывается матрицей плотности ρ . Подстановка $\varrho = \rho + p$ в (1.3), вычитание из (1.3) уравнения (1.4) и пренебрежение слагаемым $[\hat{V}_p(t), p]$ как малым следующего порядка дает уравнение для поправочной матрицы p :

$$i\frac{d}{dt}p = \frac{1}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{V}_d(t), p] + i\hat{\mathcal{R}}[p] + \frac{1}{\hbar}[\hat{V}_p(t), \rho]. \quad (1.6)$$

Уравнения (1.4) и (1.6) оказываются связанными и образуют замкнутую систему. При этом уравнение (1.4) является независимым, тогда как (1.6) содержит неоднородное слагаемое $[\hat{V}_p(t), \rho]$ в качестве «источника». Необходимо отметить, что матрицы плотности удовлетворяют фундаментальному свойству $\text{Tr}(\varrho) = \text{Tr}(\rho) = 1$, из чего следует, что $\text{Tr}(p) = 0$ и матрица p сама по себе уже не является матрицей плотности. Более того, не представляет труда показать, что матрица p не является эрмитовой.

Вклад в отклик среды полей (1.1) и (1.2) можно формально объединить и получить выражение для индуцированной полями макроскопической поляризации примесной среды:

$$\mathbf{P}(t) = N\text{Tr}(\rho \hat{\mathbf{d}}). \quad (1.7)$$

Работа пробного поля, совершаемая над средой, интерпретируется как малая поправка в отклик. Из уравнений Максвелла следует, что объемная плотность мощности поля $\mathbf{E}(t)$, которая тратится на создание электрической поляризации среды $\mathbf{P}(t)$, равна $\langle \mathbf{E} \cdot \partial \mathbf{P} / \partial t \rangle_t$, где $\langle \dots \rangle_t$ обозначает усреднение по времени. С другой стороны, эта же величина есть удельная работа поля над средой. Удельная работа W , произведенная в единицу времени, может быть также определена как изменение интенсивности сигнала I на единицу длины вдоль оси распространения z , а именно

$$\frac{dW}{dt} = \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right\rangle_t = -\frac{dI}{dz} = \alpha I, \quad (1.8)$$

$$I = c \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi}. \quad (1.9)$$

где последнее равенство в (1.8) отражает справедливость закона Бугера-Ламберта-Бера с коэффициентом затухания α . Для вычисления α необходимо найти решение для матрицы плотности КИ. Пример подобного вычисления можно привести, используя модель двухуровневой системы для излучателей. В этом случае фотолюминесценцию нужно рассматривать как явление резонансной флуоресценции [21].

Операторы, связанные с квантовой частицей, выражаются через стандартные проекционные операторы $\hat{\sigma}^+$ и $\hat{\sigma}^-$ для которых справедливы коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}^+, \hat{\sigma}^-] &= \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- - \hat{\sigma}^- \hat{\sigma}^+ = 2\hat{\sigma}_z, \\ [\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}^\pm] &= \pm \hat{\sigma}^\pm, \\ [\hat{\sigma}^+, \hat{\sigma}^-]_+ &= \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- + \hat{\sigma}^- \hat{\sigma}^+ = 1. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Операторы энергии в уравнениях (1.3), (1.4) и (1.6) записываются стандартным способом:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \hbar\omega\hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^-, \\
\hat{\mathbf{d}} &= \mathbf{d}\hat{\sigma}^+ + \mathbf{d}^*\hat{\sigma}^-, \\
\hat{V}_d(t) &= -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_d(t), \\
\hat{V}_p(t) &= -\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_p(t).
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Здесь ω – частота перехода КИ, \mathbf{d} – матричный элемент дипольного перехода. Релаксационную матрицу удобно записать в виде двух матриц:

$$\hat{\mathcal{R}}[\rho] = \frac{\gamma_{\parallel}}{2}\hat{\mathcal{L}}[\rho] + \gamma_{\perp}\hat{D}[\rho], \tag{1.12}$$

где первое слагаемое представлено оператором Линдблада и отвечает за радиационную релаксацию

$$\hat{\mathcal{L}}[o] = 2\hat{\sigma}^-o\hat{\sigma}^+ - \hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^-o - o\hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^-, \tag{1.13}$$

а второе слагаемое за процессы дефазировки:

$$\hat{D}[o] = 2\hat{\sigma}_zo\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_zo - o\hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_z, \tag{1.14}$$

Константы γ_{\parallel} и γ_{\perp} представляют скорости этих процессов. Подстановка операторов (1.11)-(1.14) в (1.4) и (1.6) позволяет записать кинетические уравнения для матричных элементов ρ_{kl} и p_{mn} , где индексы k, l, m, n принимают значения 1 или 2. Согласно (1.7) матричные элементы необходимы для вычисления отклика $\mathbf{P}(t)$. Для получения решений уравнений, производимых (1.4) и (1.6), последние следует привести к уравнениям с параметрами, не зависящими от времени. Для этого осуществляются подстановки

$$\rho_{21} = r_{21}e^{-i\omega at}, \quad \rho_{12} = r_{12}e^{i\omega at}, \quad \rho_{11} = r_{11}, \quad \rho_{22} = r_{22}, \tag{1.15}$$

которые, если пренебречь слагаемыми с двойными частотами, приводят (1.4) к известному управляющему уравнению, соответствующему системе оптических уравнений Блоха. Для уравнения (1.6) необходимы следующие замены:

$$p_{21} = \phi_{21}e^{-i\omega_p t}, \quad p_{12} = \phi_{12}e^{i(2\omega - \omega_p)t}, \tag{1.16}$$

$$p_{11} = \phi_{11} e^{i(\omega_d - \omega_p)t}, \quad p_{22} = \phi_{22} e^{i(\omega_d - \omega_p)t}.$$

После подстановки (1.16) в (1.6) также опускаются высокочастотные слагаемые. По сути, данные замены приводят к использованию приближения вращающейся волны (ПВВ). Итоговые производящие уравнения движения в приближении ПВВ принимают вид:

$$i \frac{d}{dt} r = [\Delta \sigma_z, r] - [\Omega_d \sigma^- + \Omega_d^* \sigma^+, r] + i \hat{\mathcal{R}}[r], \quad (1.17)$$

$$i \frac{d}{dt} \phi = \nu \phi + [\Delta \sigma_z, \phi] - [\Omega_d \sigma^- + \Omega_d^* \sigma^+, \phi] + i \hat{\mathcal{R}}[\phi] - i \lambda_p [\sigma^+, r], \quad (1.18)$$

где $\Delta = \omega_0 - \omega_d$ есть отстройка частоты управляющего поля от частоты перехода, $\nu = \omega_d - \omega_p$ обозначает частоту пробного поля, отсчитываемую от ω_d . Влияние внешних полей учитывается через частоты Ω_d и λ_p , где $\Omega_d = \mu \mathcal{E}_d / 2\hbar$ – константа связи с управляющим полем («полуклассическая» частота Раби), а $\lambda_p = \mu \mathcal{E}_p / 2\hbar$ – константа связи с пробным полем. В некоторых случаях удобнее пользоваться компактной матричной формой уравнений:

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}_d, r] + i \hat{\mathcal{R}}[r], \quad (1.19)$$

$$i \frac{d}{dt} \phi = \nu \phi + \left[\hat{H}_0 + \hat{V}_d, i \frac{d}{dt} r \phi \right] + i \hat{\mathcal{R}}[\phi] - i \hat{S}_p[r], \quad (1.20)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix}, & \hat{V}_d &= - \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega^* & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\mathcal{R}}[o] &= -\frac{\gamma_{\parallel}}{2} \begin{pmatrix} -2o_{22} & o_{12} \\ o_{21} & 2o_{22} \end{pmatrix} - \gamma_{\perp} \begin{pmatrix} 0 & o_{12} \\ o_{21} & 0 \end{pmatrix}, & (1.21) \\ \hat{S}_p[r] &= \lambda_F \begin{pmatrix} -r_{12} & 0 \\ r_{11} - r_{22} & r_{12} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Альтернативная матричная форма может быть записана для векторов

$$\mathcal{P} = \{r_{21}, r_{11}, r_{12}\}^T, \quad (1.22)$$

$$\boldsymbol{\Phi} = \{\phi_{21}, \phi_{11}, \phi_{12}\}^T. \quad (1.23)$$

Тогда при $r_{11} = 1 - r_{22}$ и $\phi_{22} = -\phi_{11}$ пара уравнений представляется в виде

$$i \frac{d}{dt} \mathcal{P} = m(\Delta) \mathcal{P} - i\boldsymbol{\Omega}, \quad (1.24)$$

$$i \frac{d}{dt} \boldsymbol{\Phi} = M(\nu) \boldsymbol{\Phi} - i\mathbf{S}_p, \quad (1.25)$$

где

$$m(\Delta) = \begin{pmatrix} (\Delta - i\gamma_2) & 2i\Omega & 0 \\ -\Omega & -i\gamma_{\parallel} & \Omega^* \\ 0 & -2i\Omega^* & -(\Delta + i\gamma_2) \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = - \begin{pmatrix} \Omega \\ 0 \\ -\Omega^* \end{pmatrix},$$

и

$$M(\nu) = \begin{pmatrix} \nu + \Delta - i\gamma_2 & -2\Omega_d^* & 0 \\ \Omega_d & \nu - i\gamma_{\parallel} & -\Omega_d^* \\ 0 & 2\Omega_d & \nu - \Delta - i\gamma_2 \end{pmatrix}, \quad (1.27)$$

$$\mathbf{S}_p = \lambda_p \begin{bmatrix} r_{11} - r_{22} \\ r_{12} \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Здесь скорость релаксации γ_2 обозначает либо скорость дефазировки $\gamma_2 = \gamma_{\perp}$, либо $\gamma_2 = \gamma_{\parallel}/2$ в случае только радиационной релаксации. Уравнения для матрицы плотности КИ и матрицы $\boldsymbol{\Phi}$ в виде (1.17)-(1.20) будут использоваться в следующих главах.

1.3 Вычисление оптических спектров

Индукцированная полями (1.1) и (1.2) поляризация двухуровневой среды с учетом операторов (1.11) и фундаментального свойства матрицы плотности ρ определяется выражением

$$\mathbf{P}(t) = N\langle \hat{\mathbf{d}} \rangle = N(\mathbf{d}\varrho_{12} + \mathbf{d}^*\varrho_{21}) = 2N\text{Re}(\mathbf{d}^*\hat{\sigma}^- \varrho), \quad (1.28)$$

Для определения поляризации в стационарном режиме можно использовать приближенное решение $\varrho = \rho + p$. В этом случае вклад пробного поля составляет

$$\mathbf{P}_p(t) = N\langle \hat{\mathbf{d}} \rangle_p = \mathbf{e}_p 2N\text{Re}(\mu^* \phi_{21} e^{-i\omega_p t}). \quad (1.29)$$

Из соотношений (1.8) и (1.9) удельная работы пробного поля определяется как

$$\frac{dW_p}{dt} = \left\langle \mathbf{E}_p \cdot \frac{\partial \mathbf{P}_p}{\partial t} \right\rangle_t = -\varepsilon_p N \omega_p \text{Re}(\mu^* \phi_{21}(\nu)) = \alpha_p \frac{c \varepsilon_p^2}{8\pi}. \quad (1.30)$$

Отсюда следует зависимость коэффициента поглощения пробного поля от частоты ν :

$$\alpha_p(\nu) = -\frac{4\pi}{\hbar} N |\mu|^2 \frac{\omega_p}{c} \text{Re} \left(\frac{\lambda_p^*}{|\lambda_p|^2} \phi_{21}(\nu) \right). \quad (1.31)$$

В стационарном режиме согласно (1.25) функция $\phi_{21}(\nu)$ находится из решения системы линейных уравнений:

$$\mathbf{M}(\nu) \boldsymbol{\Phi} = i \mathbf{S}_p. \quad (1.32)$$

Таким образом коэффициент поглощения (1.31) определяется выражением

$$\alpha_p(\nu) = -\frac{4\pi}{\hbar} N |\mu|^2 \frac{\omega_p}{c} \text{Re} \left(\frac{\lambda_p^*}{|\lambda_p|^2} \mathbf{M}^{-1}(\nu) \mathbf{S}_p \right)_1, \quad (1.33)$$

где индекс «1» указывает на первый элемент вектора $\boldsymbol{\Phi}$. В правую часть (1.32) нужно подставить решения $r_{11} - r_{22}$ и r_{12} , получаемые из уравнения

$$\mathbf{m}(\Delta) \mathcal{P} = i \boldsymbol{\Omega}. \quad (1.34)$$

Решение (1.34) подробно разобрана в большом количестве монографий, например в [21,22,25]. Для иллюстрации применения метода «пробного поля» можно ограничиться случаем радиационной релаксации, когда $\gamma_{\perp} = 0$. Если ввести вспомогательную величину

$$Q^2 = \Delta^2 + (\gamma/2)^2 + 2|\Omega_d|^2, \quad (1.35)$$

то стационарные решения для элементов матрицы плотности двухуровневого КИ записываются в виде

$$\begin{aligned} r_{22} &= \frac{1}{Q^2} |\Omega_d|^2, \\ r_{21} &= \frac{\Delta - i\frac{\gamma}{2}}{Q^2} \Omega_d^* \end{aligned} \quad (1.36)$$

Также необходимо использовать некоторые инвариантные соотношения между элементами матрицы плотности двухуровневого КИ:

$$\begin{aligned} r_{21} &= \frac{\Delta - i\gamma/2}{\Omega_d} r_{22}, \\ r_{11} - r_{22} &= R = \frac{\Delta^2 + (\gamma/2)^2}{|\Omega_d|^2} r_{22}, \\ |r_{21}|^2 &= R r_{22}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Таким образом, для модели двухуровневого КИ может быть найдено точное аналитическое решение для функции $\alpha_p(\nu)$. Подстановка (1.36) и (1.37) в (1.33) приводит к отношению полиномов четвертой и шестой степени относительно частоты ν :

$$\alpha_p(\nu) = -\frac{2\pi}{\hbar} N |\mu|^2 \gamma \frac{\omega_p a_4 \nu^4 + a_3 \nu^3 + a_2 \nu^2 + a_1 \gamma + a_0}{c \nu^6 + b_4 \nu^4 + b_2 \nu^2 + b_0}. \quad (1.38)$$

Если ввести величину

$$q^2 = Q^2 + 2|\Omega_d|^2 + \gamma_{\parallel}^2, \quad (1.39)$$

то коэффициенты многочленов записываются в виде:

$$\begin{aligned} a_4 &= -1, \\ a_3(R) &= 2\Delta(R - 2), \\ a_2(R) &= q^2 - 4(q^2 + 2|\Omega_d|^2)R, \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$a_1(R) = 2\Delta(Q^2 - q^2R),$$

$$a_0(R) = \gamma_{\parallel}^2 Q^2 R,$$

и

$$b_4 = 4\gamma_{\parallel}^2 - 2q^2,$$

$$b_2 = 4(2|\Omega_d|^2)Q^2 + (\Delta^2 - 3\gamma_{\parallel}^2/4)^2, \quad (1.41)$$

$$b_0 = \gamma_{\parallel}^2 Q^4.$$

Здесь необходимо отметить, что числитель функции (1.38) зависит от разницы населенностей примесной среды R , а знаменатель определяется только частотами, характеризующими КИ.

На основе полученного результата также возможно провести расчет стационарного спектра испускания фотолюминесценции. Для этого требуется принять некоторые допущения и на их основе произвести ряд феноменологических и эвристических процедур. При рассмотрении неоднородного слагаемого $\lambda_p[\sigma^+, r]$ в (1.18) видна роль всех состояний КИ в формировании отклика. Если «исключить» из неоднородности роль основного состояния путем замены $\lambda_p[\sigma^+, r] \rightarrow \lambda_p r \sigma^+$, то мощность, расходуемая пробным полем в единице объема среды, требует иной интерпретации. Будучи величиной, взятой с обратным знаком, о ней следует говорить как о мощности, выделяемой из объёма среды и передаваемой полю от излучателей. Необходимой на практике величиной следует считать мощность излучения $A = -\mathcal{V} \partial W_p / \partial t$ от n_A частиц:

$$A = -\mathcal{V} \left\langle \mathbf{E}_p \cdot \frac{\partial \mathbf{P}_p}{\partial t} \right\rangle_t = \varepsilon_p n_A \omega_p \operatorname{Re}(\mu^* \phi_{21}(v)) = 2n_A \hbar \omega_p \operatorname{Re}(\lambda_p^* \phi_{21}(v)) \quad (1.42)$$

Здесь необходимо провести еще одну модификацию неоднородной части уравнения (1.18). Из эмпирического анализа фотолюминесценции известно о существовании упругой рэлеевской компоненты рассеяния света. Это также следует из теоретических работ [21,27,33]. Однако, если поставлена задача вычисления только неупругой компоненты вторичного излучения, то будет

удобно заранее вычесть упругую компоненту из полной мощности испускания (1.42). Упругая компонента рассеяния не исчезает в классическом пределе, а это означает, что можно изменить неоднородное слагаемое в (1.18), записав вместо оператора $\hat{\sigma}^+$ его разность с его квантовомеханическим средним $i\lambda_p r \hat{\sigma}^+ \rightarrow i\lambda_p r (\hat{\sigma}^+ - \langle \hat{\sigma}^+ \rangle)$. После всех изменений итоговое уравнение (1.32) для нахождения матричного элемента ϕ_{21} остается прежним и требуется лишь использовать вместо неоднородного вектора \mathbf{S}_p новый вектор

$$\mathbf{S}_{\text{изл}} = -\lambda_p \begin{pmatrix} r_{22} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \lambda_p r_{12} \begin{pmatrix} r_{21} \\ r_{22} \\ r_{12} \end{pmatrix}, \quad (1.43)$$

в котором первое слагаемое описывает источник свечения, а второе «вычитает» рэлеевскую сингулярность.

Таким образом, спектр поглощения пробного сигнала и спектр испускания флуоресценции определяются матричным элементом ϕ_{21} , который находится из решения уравнения (1.32) с разными векторами в правой части. Практическое выражение для вычисления спектральной зависимости испускания записывается следующим образом

$$A(\nu) = 2n_A \hbar \omega_p \text{Re}(\lambda_p^* \mathbf{M}^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{\text{изл}})_1. \quad (1.44)$$

С учетом (1.36) и (1.41) выражение для спектра испускания имеет вид [A23]:

$$A(\nu) = 4n_A \gamma_{\parallel} \hbar \omega_F r_{22} |\lambda_p|^2 |\Omega_d|^2 \frac{\nu^2 + 2|\Omega_d|^2 + \gamma^2}{\nu^6 + b_4 \nu^4 + b_2 \nu^2 + b_0}. \quad (1.45)$$

Вид функций (1.38) и (1.45) показывает, что они имеют одинаковый знаменатель. Многочлен шестой степени в знаменателе можно представить в виде трех положительных слагаемых. Одно из слагаемых представляется произведением трех сомножителей [A23]:

$$\nu^6 + b_4 \nu^4 + b_2 \nu^2 + b_0 = \nu^2 (\nu - \nu')^2 (\nu + \nu')^2 + 8|\Omega_d|^2 \gamma^2 \nu^2 + b_0, \quad (1.46)$$

где

$$\nu' = \sqrt{4|\Omega_d|^2 + \Delta^2 - \frac{3}{4}\gamma_{\parallel}^2}. \quad (1.47)$$

В силу структуры числителя в (1.45) можно сделать однозначный вывод, что спектр излучения при $4|\Omega_d|^2 + \Delta^2 - 3\gamma_{\parallel}^2/4 > 0$ состоит из трех максимумов. Один максимум будет на частоте $\nu = 0$, а два других на частотах $\nu = \pm\nu'$. Действительно, при $(\nu \pm \nu')^2 = 0$ зависимость достигает локальных максимумов, а выражение (1.47) определяет их положение. Таким образом, спектр резонансной фотолюминесценции имеет выраженную трехпиковую структуру, если значения $\pm\nu'$ оказываются достаточно далеко от начала координат, чтобы выходить за пределы ширины центрального спектрального пика при $\nu = 0$. Это достижимо в пределе «сильного поля», то есть при значительных значениях частоты Раби Ω . В случае слабого возбуждения, когда $4|\Omega_d|^2 + \Delta^2 - 3\gamma_{\parallel}^2/4 < 0$, спектр испускания состоит из единственной линии с максимумом при $\nu = 0$.

Похожие выводы можно сделать относительно поведения спектра поглощения пробного поля на частотах $\pm\nu'$. Там спектральный контур также будет проходить через локальные минимумы или максимумы при $\Delta \neq 0$. Большинство коэффициентов, которые определяют числитель в функции спектра поглощения пробного поля, зависят от разности населенностей R . Соответственно, в случае насыщения, $|\Omega_d| \rightarrow \infty$, зависимость упрощается, так как $R \approx 0$. Кроме этого, можно сделать вывод, что для точного резонанса, $\Delta = 0$, имеет место особый случай. Он показателен тем, что демонстрирует изменение знака кривой и, следовательно, возможность поглощения и усиления пробного поля на разных частотах в управляемой среде. Более показательный анализ таких спектральных картин и их более полная физическая интерпретация возможны при полностью квантовомеханическом решении задачи. В частности, в терминах структуры эффективных состояний среды используется базис одетых состояний, что подробно разобрано в монографиях [21].

Спектр возбуждения флуоресценции может быть получен путем интегрирования (1.45) по частоте или из общих соображений как полная мощность испускания, определяемая населённостью возбужденного состояния $P(\Delta) \sim \gamma r_{22}$. Таким образом

$$P(\Delta) = n_A \hbar \omega_p \gamma_{\parallel} \frac{|\Omega_d|^2}{\Delta^2 + 2|\Omega_d|^2 + \frac{\gamma_{\parallel}^2}{4}} \quad (1.48)$$

Из (1.48) видно, что спектр возбуждения представляет Лоренцев контур, подверженный эффекту полевого уширения. В случае малых значений $|\Omega_d| \rightarrow 0$ ширина контура возбуждения определяется скоростью радиационной релаксации γ_{\parallel} . Пространственная диаграмма фотолюминесценции будет приведена в Главе 3. Обсуждение спектров фотолюминесценции в виде асимптотических формул по величине $|\Omega_d|$ подробно излагается в оригинальных статьях и в монографиях.

1.4 Основные результаты

В этой главе было представлено полуклассическое описание фотолюминесценции ансамбля независимых резонансных частиц. Модифицирована и доработана полуклассическая теория оптических спектров, основанная на анализе феноменологического уравнения движения для матрицы плотности квантового излучателя. Получено точное аналитическое решение задачи о резонансной фотолюминесценции ансамбля независимых двухуровневых излучателей. Проведен расчет спектра возбуждения фотолюминесценции, спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала в среде двухуровневых излучателей. Сформулированы основные понятия, термины и алгоритм расчетно-теоретического анализа фотолюминесценции систем квантовых излучателей, которые используются в следующих главах диссертации.

Глава 2.

ББГКИ для задач квантовой оптики

2.1 Введение

Метод цепочки уравнений ББГКИ является наиболее полным и последовательным подходом к изучению систем многих частиц. Развитие метода и его основное применение было связано с решением задач газовой кинетики, физики плазмы и твердого тела [53–56]. Главным его преимуществом является возможность изучения свойств отдельных частиц под влиянием самосогласованного поля, создаваемого всей системой, и столкновений с другими частицами. Из ББГКИ следуют уравнения Власова [54] и Больцмана [53,54]. В задачах взаимодействия излучения с веществом метод ББГКИ также применялся для вычислений процессов атомной релаксации [57, 58]. Успешным применением квантово-кинетического подхода стало вычисление спектров рассеянного излучения [59, 60].

2.2 Общий метод ББГКИ

Описание фотолюминесценции неподвижных одиночных квантовых излучателей и их ансамблей, расположенных внутри неупорядоченной сплошной среды-носителя, можно построить, используя модель системы, которая включает материальные частицы и моды электромагнитного поля. Система должна быть замкнутой и состоять из набора подсистем, между которыми происходит обмен энергией. Модель определяется оператором полной энергии

$$\hat{H} = \sum \hat{H}_0 + \sum \hat{V}, \quad (2.1)$$

где \hat{H}_0 – энергия свободной подсистемы, а \hat{V} – взаимодействие между двумя подсистемами. Также необходимо определить начальные условия. Для анализа

фотолюминесценции необходимо, как минимум, наличие частиц-излучателей и мод квантованного поля. Однако, как излучатели, так и электромагнитное поле в реальных условиях находятся под тем или иным влиянием материальной среды. Они также могут взаимодействовать с другими объектами внутри или за пределами среды, которые выполняют для них роль термостатов. Чтобы учитывать все условия, модель замкнутой системы должна содержать значительное число элементарных подсистем, которые делятся на группы по принципу общих физических свойств. Каждый объект или частица внутри группы считается элементарной подсистемой.

Основные характеристики фотолюминесцентного свечения включают полную (интегральную) интенсивность и спектральный состав. Обе характеристики фотолюминесценции примесных КИ могут быть вычислены, если рассматривать трёхкомпонентную систему – замкнутый ансамбль, в котором элементарные подсистемы разделены на три группы квантово-механических объектов. Кроме КИ и квантованного электромагнитного поля необходимо определить, как минимум, еще одну подсистему, представляющую, например, среду-носитель, полевой резервуар и т. п. Динамика и свойства полной системы определяются матрицей плотности $\varrho(t)$ и уравнением Лиувилля – фон Неймана

$$i\hbar \frac{d}{dt} \varrho - [\hat{H}, \varrho] = 0 \quad (2.2)$$

с начальным условием

$$\varrho(0) = \varrho_0. \quad (2.3)$$

Момент начала «наблюдения» за системой удобно выбрать таким образом, чтобы в течение времени $t \leq 0$ никакие подсистемы не взаимодействовали друг с другом. В этом случае начальная матрица плотности может быть факторизована:

$$\varrho_0 = \prod_A \rho_A(0) \sum_B \rho_B(0) \sum_F \rho_F(0). \quad (2.4)$$

Индексы A , B и F обозначают принадлежность элементарных подсистем к трем разным группам квантовых объектов. Из общего начального условия удобно определять начальные условия для элементарных подсистем.

На практике интерес представляет лишь какая-то часть полной системы – незамкнутый ансамбль, состоящий из наборов элементарных подсистем $\{A\}$, $\{B\}$ и $\{F\}$. При этом наборы подсистем $\{A'\}$, $\{B'\}$ и $\{F'\}$ остаются вне интереса «наблюдателя», но дополняют систему до полной. Матрица плотности неполной системы, получается путем взятия частичного следа по степеням свободы (операторам) той части системы, которая остается вне наблюдения:

$$\begin{aligned}\rho_{\{A\}\{B\}\{F\}} &= \text{Tr}_{\{A'\}\{B'\}\{F'\}}\rho, \\ \text{Tr}_{\{A+A'\}\{B+B'\}\{F+F'\}}\rho &= 1, \\ \text{Tr}_{\{A\}\{B\}\{F\}}\rho_{\{A\}\{B\}\{F\}} &= 1.\end{aligned}\tag{2.5}$$

Здесь используется нормировка редуцированных матриц плотности, которая может быть другой (см., например [34]). Несмотря на разделение по группам (типам элементарных подсистем), каждая элементарная подсистема формально является отдельным объектом. Число возможных состояний одной элементарной квантово-механической подсистемы в объеме, занимаемом полной системой, не зависит от состояний полной системы. Отдельные КИ могут быть химически идентичными частицами, но при этом либо формально считаться различимыми, либо быть различимыми по своим фотофизическим свойствам. Каждая фотонная мода представляет отдельную элементарную подсистему. Такой же подход применяется для третьей группы элементарных подсистем.

Для трехкомпонентной системы важно рассмотреть случай, когда две группы подсистем не взаимодействуют между собой напрямую, но каждая них взаимодействует с третьей группой. Это, например, описывает две группы частиц в поле световой волны. В этом случае операторы $\hat{V}_{AA'} = \hat{V}_{BB'} = \hat{V}_{FF'} = \hat{V}_{AB} = 0$, а \hat{V}_{AF} и \hat{V}_{BF} требуют определения. Используя определения (2.5) уравнение Лиувилля – фон Неймана (2.2) заменяется системой зацепляющихся уравнений для всех возможных редуцированных матриц плотности

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}} - [\hat{H}_{\{A\}\{B\}\{F\}}, \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}}] \\
= \sum_F \sum_{A'} \text{Tr}_{A'} [\hat{V}_{A'F}, \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}A'}] \\
+ \sum_A \sum_{F'} \text{Tr}_{F'} [\hat{V}_{AF'}, \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}F'}] \\
+ \sum_F \sum_{B'} \text{Tr}_{B'} [\hat{V}_{B'F}, \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}B'}] \\
+ \sum_B \sum_{F'} \text{Tr}_{A'} [\hat{V}_{BF'}, \rho_{\{A\}\{B\}\{F\}F'}].
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Запись всех вариантов уравнений (2.6), начиная с элементарных матриц $\rho_A(t)$, $\rho_B(t)$ и $\rho_F(t)$, представляет собой цепочку зацепляющихся уравнений, которая описывает замкнутую систему. При этом левые части уравнений цепочки представляют структуру уравнения (2.2), но с операторами Гамильтона для меньшего числа элементарных подсистем. Правые части определяют связи выделенной подсистемы с полной системой через соответствующие операторы парных взаимодействий и матрицы плотности с меньшим порядком редукции. Редуцированные матрицы плотности в правых частях учитывают на одну подсистему больше, чем матрица плотности в левой части. Цепочка уравнений (2.6) представляет иерархическую связь всех возможных редуцированных матриц плотности. В литературе системы уравнений, подобные (2.6), называются цепочками уравнений Боголюбова или цепочками ББГКИ. Вместе с тем иерархия уравнений движения для матриц плотности (2.6) может быть представлена в несколько иной форме, которая способствует решению задач взаимодействия многих частиц разных типов и физической природы. В частности, многие задачи квантовой оптики удобно решать в рамках допущений о корреляциях между отдельными подсистемами.

2.3 ББГКИ для корреляционных матриц и приближения обрыва цепочки

Решения для редуцированных матриц плотности можно искать в виде:

$$\rho_{xy} = \rho_x \rho_y + g_{xy},$$

$$\rho_{xyz} = \rho_x \rho_y \rho_z + g_{xy} \rho_z + g_{xz} \rho_y + g_{yz} \rho_x + g_{xyz},$$

(2.7)

$$\rho_{xyzk} = \rho_x \rho_y \rho_z \rho_k + g_{xyz} \rho_k + \dots + g_{xy} \rho_z \rho_k + \dots + g_{xy} g_{zk} + g_{xyzk},$$

.....

Матрицы плотности двух и более элементарных подсистем представляются в виде суммы полностью факторизованных, частично факторизованных и нефакторизованных слагаемых. Множители в слагаемых (2.7) с более чем одним индексом называются корреляционными матрицами. Запись иерархии матриц плотности (2.7) отражает принцип ослабления корреляций в замкнутой системе многих частиц. Также в работах, использующих метод Боголюбова, такую замену для матриц плотности нередко называют кластерным или корреляционным разложением многочастичных функций распределения. Например, матрица плотности двух подсистем представляется в виде суммы полностью факторизованного слагаемого и корреляционной матрицы. Матрица плотности трех подсистем складывается из двух крайних вариантов – не коррелирующих и максимально коррелирующих подсистем, а также всех промежуточных вариантов частичных корреляций между ними. По этому же принципу записывают разложения для редуцированных матриц плотности всех высоких порядков. Согласно (2.5) корреляционные матрицы должны удовлетворять условию, что след по степеням свободы любой из коррелирующих подсистем строго равен нулю:

$$\text{Tr}_x g_{\{\dots x \dots\}} = 0. \quad (2.8)$$

Выполнение этого условия делает корреляционную матрицу g неэрмитовой и, соответственно, не определяющей наблюдаемое среднее. Вместе с тем использование БГКИ в форме корреляционного разложения имеет много преимуществ при решении некоторых задач. В задачах квантовой оптики важным преимуществом является сокращение числа этапов вычислений спектральных зависимостей фотолюминесценции [A17,A23].

Используя разложения (2.7) можно записать три типа уравнений для матриц плотности элементарных подсистем:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_A - [\widehat{H}_A, \rho_A] = \sum_F \text{Tr}_F [\widehat{V}_{AF}, g_{AF}], \quad (2.9)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_B - [\widehat{H}_B, \rho_B] = \sum_F \text{Tr}_F [\widehat{V}_{BF}, g_{BF}], \quad (2.10)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_F - [\widehat{H}_F, \rho_F] = \sum_A \text{Tr}_A [\widehat{V}_{AF}, g_{AF}] + \sum_B \text{Tr}_B [\widehat{V}_{BF}, g_{BF}], \quad (2.11)$$

где в левых частях уравнений появляются эффективные операторы энергии:

$$\widehat{H}_A = \widehat{H}_A^0 + \sum_F \text{Tr}_F (\widehat{V}_{AF} \rho_F), \quad (2.12)$$

$$\widehat{H}_B = \widehat{H}_B^0 + \sum_F \text{Tr}_F (\widehat{V}_{BF} \rho_F), \quad (2.13)$$

$$\widehat{H}_F = \widehat{H}_F^0 + \sum_A \text{Tr}_A (\widehat{V}_{AF} \rho_A) + \sum_B \text{Tr}_B (\widehat{V}_{BF} \rho_B). \quad (2.14)$$

Эффективные энергии состоят из оператора энергии соответствующей свободной подсистемы и частично средних операторов ее взаимодействия с другими элементарными подсистемами. Взаимодействия, усредненные по квантово-механическим степеням свободы одной из взаимодействующих частиц, известны как потенциалы Хартри или «самосогласованные поля». Правые части уравнений описывают связи элементарных подсистем со всеми другими через суммы парных корреляций с подсистемами, с которыми возможны прямые взаимодействия. Уравнения для корреляционных матриц двух подсистем обладают общей структурой, которую удобно представить на примере уравнения

$$i\hbar \frac{d}{dt} g_{AF} - [\widehat{H}_A + \widehat{H}_F, g_{AF}] = \widehat{I}_{AF} + \widehat{L}_{AF} - \widehat{M}_{AF} + \widehat{P}_{AF} + \widehat{C}_{AF}, \quad (2.15)$$

где операторы в правой части представляют иерархию корреляционного разложения:

$$\hat{I}_{AF} = [\hat{V}_{AF}, \rho_A \rho_F], \quad (2.16)$$

$$\hat{L}_{AF} = [\hat{V}_{AF}, g_{AF}], \quad (2.17)$$

$$\hat{M}_{AF} = \rho_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}, g_{AF}] + \rho_A \text{Tr}_A [\hat{V}_{AF}, g_{AF}], \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}_{AF} = & \sum_{F' \neq F} \text{Tr}_{F'} [\hat{V}_{AF'}, g_{FF'} \rho_A] + \sum_{A' \neq A} \text{Tr}_{A'} [\hat{V}_{A'F}, g_{AA'} \rho_F] + \\ & + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF}, g_{AB} \rho_F], \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_{AF} = & \sum_{F' \neq F} \text{Tr}_{F'} [\hat{V}_{AF'}, g_{AFF'}] + \sum_{A' \neq A} \text{Tr}_{A'} [\hat{V}_{A'F}, g_{AA'F}] + \\ & + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF}, g_{ABF}]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

В операторах \hat{I}_{AF} и \hat{L}_{AF} присутствуют потенциалы Хартри:

$$\hat{V}_{AF} = \hat{V}_{AF} - \text{Tr}_F (\hat{V}_{AF} \rho_F) - \text{Tr}_A (\hat{V}_{AF} \rho_A). \quad (2.21)$$

Правая часть уравнения (2.15) для корреляции вместе с оператором \hat{L}_{AF} в (2.16) сохраняет структуру уравнения Лиувилля – фон Неймана. Оператор \hat{I}_{AF} является полностью неоднородным слагаемым, содержащим только матрицы плотности. Сумма операторов в $\hat{\Pi}_{AF}$ содержит корреляционные матрицы того же порядка, что g_{AF} , но они учитывают корреляции между одним из элементов g_{AF} и другими подсистемами: $g_{FF'}$, $g_{AA'}$ и g_{AB} . Слагаемые, объединенные в \hat{C}_{AF} , описывают связь корреляции g_{AF} с корреляционными матрицами следующего порядка. Следующий порядок включает корреляции между тремя элементарными подсистемами. Корреляции трех подсистем связаны с корреляциями четырех подсистем и т.д. Слагаемые \hat{M}_{AF} появляются вследствие особенностей конструкции БГКИ и исчезают при учете следующих порядков корреляционных матриц.

Уравнения для корреляционных матриц g_{BF} получаются заменой индексов $A \leftrightarrow B$ и $A' \rightarrow B'$ в уравнении (2.15) и операторах согласно отличию в индексах между уравнениями (2.9) и (2.10). Уравнения для матриц $g_{FF'}$, $g_{AA'}$ и g_{AB} не содержат в своей структуре слагаемых \hat{I} , \hat{L} и \hat{M} в силу отсутствия для таких корреляций взаимодействий $\hat{V}_{AA'} = \hat{V}_{BB'} = \hat{V}_{FF'} = \hat{V}_{AB} = 0$. При этом в этих уравнениях остаются операторы $\hat{\Pi}$ и \hat{C} , но они принимают структуру сообразную коррелирующим подсистемам:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AA'} - [\hat{H}_A + \hat{H}_{A'}, g_{AA'}] &= \hat{\Pi}_{AA'} + \hat{C}_{AA'}, \\
\hat{\Pi}_{AA'} &= \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}, \rho_A g_{A'F}] + \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{A'F}, g_{AF} \rho_{A'}], \\
\hat{C}_{AA'} &= \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF} + \hat{V}_{A'F}, g_{AA'F}].
\end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{FF'} - [\hat{H}_F + \hat{H}_{F'}, g_{FF'}] &= \hat{\Pi}_{FF'} + \hat{C}_{FF'}, \\
\hat{\Pi}_{FF'} &= \sum_A \text{Tr}_A [\hat{V}_{AF}, g_{AF'} \rho_F] + \sum_A \text{Tr}_A [\hat{V}_{AF'}, g_{AF} \rho_{F'}] + \\
&\quad \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF}, \rho_F g_{BF'}] + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF'}, g_{BF} \rho_{F'}], \\
\hat{C}_{FF'} &= \sum_A \text{Tr}_A [\hat{V}_{AF} + \hat{V}_{AF'}, g_{AFF'}] + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF} + \hat{V}_{BF'}, g_{BFF'}].
\end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AB} - [\hat{H}_A + \hat{H}_B, g_{AB}] &= \hat{\Pi}_{AB} + \hat{C}_{AB}, \\
\hat{\Pi}_{AB} &= \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}, \rho_A g_{BF}] + \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{BF}, g_{AF} \rho_B], \\
\hat{C}_{AB} &= \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF} + \hat{V}_{BF}, g_{ABF}].
\end{aligned} \tag{2.24}$$

Уравнение для корреляции $g_{BB'}$ получается заменой индексов $A \rightarrow B$ и $A' \rightarrow B'$ в уравнении (2.22). Связь уравнений с полной системой осуществляется через корреляции трех подсистем g_{ABF} , $g_{AFF'}$, $g_{BFF'}$, $g_{AA'F}$ и $g_{BB'F}$. Уравнения для этих матриц содержат до четырех десятков слагаемых, которые также можно упорядочить по группам:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{ABF} - [\widehat{H}_A + \widehat{H}_B + \widehat{H}_F, g_{ABF}] &= \widehat{I}_{ABF} + \widehat{L}_{ABF} + \widehat{\Pi}_{ABF} + \widehat{C}_{ABF}, \\
\widehat{I}_{ABF} &= [\widehat{V}_{AF}, \rho_A g_{BF}] + [\widehat{V}_{BF}, \rho_B g_{AF}] + [\widehat{V}_{AF} + \widehat{V}_{BF}, \rho_F g_{AB}], \\
\widehat{L}_{ABF} &= [\widehat{V}_{AF} + \widehat{V}_{BF}, g_{ABF}], \\
\widehat{\Pi}_{AA'} &= \dots, \\
\widehat{C}_{AA'} &= \dots.
\end{aligned} \tag{2.25}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AFF'} - [\widehat{H}_A + \widehat{H}_F + \widehat{H}_{F'}, g_{AFF'}] &= \widehat{I}_{AFF'} + \widehat{L}_{AFF'} + \widehat{\Pi}_{AFF'} + \widehat{C}_{AFF'}, \\
\widehat{I}_{AFF'} &= [\widehat{V}_{AF}, \rho_F g_{AF'}] + [\widehat{V}_{AF'}, g_{AF} \rho_{F'}] + [\widehat{V}_{AF} + \widehat{V}_{AF'}, \rho_A g_{FF'}], \\
\widehat{L}_{AFF'} &= [\widehat{V}_{AF} + \widehat{V}_{AF'}, g_{AFF'}] \\
\widehat{\Pi}_{FF'} &= \dots, \\
\widehat{C}_{FF'} &= \dots.
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Слагаемые $\widehat{\Pi}_{ABF}$, \widehat{C}_{ABF} , $\widehat{\Pi}_{AFF'}$, $\widehat{C}_{AFF'}$ и другие операторы высоких порядков не будут использованы в расчетах в данной работе, а их явные выражения не приводятся в виду громоздкости полной записи уравнений (2.25) и (2.26).

Из структуры (2.9)-(2.26) следует, что иерархия ББГКИ содержит матрицы плотности только элементарных подсистем, а все возможные сочетания влияний подсистем друг на друга, определяются через корреляционные матрицы всех возможных порядков. Полная цепочка уравнений ББГКИ может быть бесконечной. Например, бесконечная цепочка соответствует задаче с полным

набором мод квантованного электромагнитного поля. При этом цепочка БГКИ полностью эквивалентна уравнению (2.2). Из этого следует, что использование метода БГКИ является эффективным расчетным средством, если интересующее явление может быть описано с помощью небольшого числа матриц из разложения (2.7). Это соответствует ситуации, когда корреляции между подсистемами, начиная с некоторого порядка, могут считаться пренебрежимо малыми. Технически это реализуется как обрыв цепочки уравнений. Корреляционная матрица, на которой реализуется обрыв, принимается равной функционалу от матриц более низких порядков. В этом случае уравнения (2.9)-(2.11) вместе с неполными уравнениями для необходимых корреляционных матриц образуют замкнутую систему уравнений. Тем не менее, составленная таким образом кинетическая модель может оказаться избыточной для решения поставленной задачи. В структуре оборванной цепочки БГКИ как правило остаются операторы, которые представляют процессы, несущественные в условиях описываемого эксперимента. Например, учет эффектов, обусловленных многократным рассеянием фотонов, для некоторых схем взаимодействия излучения с КИ или примесной средой может быть несущественным. Адаптация операторов энергии (2.1) к условиям эксперимента не решает этой проблемы, так как построенная цепочка БГКИ содержит в себе все возможные взаимодействия и корреляции независимо от их масштабов относительно друг друга. Таким образом, расцепление цепочки БГКИ является важным этапом исследования и требует применения ряда допущений, имеющих разные обоснования.

Отказ от рассмотрения ряда корреляций, включая матрицы выше определенного порядка, может производиться на тех же принципах, что и теория возмущений. Это возможно при наличии удобных внутренних параметров, таких как малая потенциальная энергия взаимодействия между подсистемами. В случае применимости электрического дипольного взаимодействия или взаимодействия с термостатом разложение в ряд по степеням \hat{V}_{AF} и \hat{V}_{BF} и удержание слагаемых вплоть до определенной степени дает такую возможность.

Последовательная подстановка общих формальных решений уравнений движения для корреляций в уравнение для матрицы плотности произведет в последнем ряду слагаемых с растущими степенями операторов взаимодействия. Однако, этот подход нельзя считать исчерпывающим. Из анализа операторов (2.11) можно видеть, что многие слагаемые относятся к одному порядку по степени взаимодействия, но при этом отвечают разным комбинациям сильных и слабых корреляций. Это означает, что выбор в пользу необходимых слагаемых при решении конкретной задачи приходится реализовывать исходя из критериев, отличных от принципов теории возмущений. Здесь необходимо осуществлять «дистраивание» модели путем эвристических предположений о формировании корреляций между подсистемами, исходя, например, из оценки степени локальности того или иного процесса. Кроме того, существуют системы, для которых оператор $\hat{V}_{AB} \neq 0$, а представляет иное, возможно кулоновское, взаимодействие. Это явно усложняет разложение в ряд и выбор приближения. Также некоторые явления в принципе не описываются в рамках теории возмущений. Таким образом, выбор приближения для обрыва ББГКИ осуществляется путем комбинирования пертурбативных и непертурбативных подходов. Это также включает обоснованное изменение принципа ослабления корреляций и записи эффективных разложений матриц плотности по корреляциям, альтернативных разложению (2.7).

При предположении о малости всех корреляций цепочка уравнений сводится к уравнениям (2.9)-(2.11) без правых частей. При этом связь между подсистемами сохраняется через потенциалы самосогласованных полей. Если рассматривать случай, когда $g_{AF} = 0$ и $g_{BF} \neq 0$ в отсутствие прочих корреляций, то такое приближение соответствует задаче о когерентном взаимодействии материальной подсистемы с полем с учетом эффектов диссипации, вносимыми третьей подсистемой. Описание явления фотолюминесценции требует более высоких порядков обрыва ББГКИ, так как включает передачу энергии от квантовых излучателей полевым модам и, следовательно, возникновение между

ними корреляций. В этом случае уравнения (2.9)-(2.11) всегда остаются полными.

2.4 ББККИ для излучателей и квантованного электромагнитного поля

Для перехода к частной задаче необходимо конкретизировать Гамильтониан (2.1). Общим обязательным этапом в этом случае является определение операторов, связанных с квантовыми излучателями и полем. Операторы, связанные с излучателями, можно задавать, используя проекционные операторы

$$\hat{S}_{\xi\xi'}^{(i)} = |\xi_i\rangle\langle\xi'_i|, \quad (2.27)$$

где $\xi = aJM$ и $\xi' = a'J'M'$ символизируют наборы квантовых чисел, характеризующих состояния излучателя с энергиями $E_{\xi}^{(i)}$ и $E_{\xi'}^{(i)}$, а i – индекс, которым формально нумеруются частицы. Для этих операторов выполняются коммутационные соотношения

$$[\hat{S}_{\xi\xi'}^{(i)}, \hat{S}_{\zeta\zeta'}^{(i')}] = \delta_{ii'} (\hat{S}_{\xi\zeta'}^{(i)} \delta_{\zeta\xi'} - \hat{S}_{\zeta\xi'}^{(i)} \delta_{\xi\zeta'}), \quad (2.28)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера. Операторы энергии невозмущенных КИ представляются в виде

$$\hat{H}_i^0 = \sum_{\xi} E_{\xi}^{(i)} \hat{S}_{\xi\xi}^{(i)}. \quad (2.29)$$

Для описания взаимодействия неподвижного КИ с электромагнитным полем в рамках электрического дипольного приближения необходимо использовать оператор дипольного момента КИ:

$$\hat{\mathbf{d}}_i = \left(\sum_{\xi, \xi'} \mathbf{d}_{\xi\xi'}^{(i)} \hat{S}_{\xi\xi'}^{(i)} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.30)$$

где $\mathbf{d}_{\xi\xi'}^{(i)}$ – матричный элемент электрического дипольного момента, для которого $\mathbf{d}_{\xi\xi}^{(i)} = 0$, \mathbf{r} – радиус-вектор, \mathbf{r}_i – положение излучателя, $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функция Дирака. Матричные элементы $\mathbf{d}_{\xi\xi'}^{(i)} \neq 0$ при $\xi \neq \xi'$ определяют структуру квантовых переходов КИ.

Редукция матрицы плотности, связанной с подсистемой КИ, может проводиться по-разному и зависит от условий задачи. Необходимость выбора порядка редукции матрицы плотности одной из подсистем возникает, когда рассматривается ансамбль КИ. В случае, когда излучатель один или когда КИ образуют ансамбль, в котором взаимосвязи или корреляции между частицами слабые, то редукцию можно проводить до минимального порядка – матрицы плотности одиночного КИ. Тогда в цепочке ББГКИ число уравнений для матрицы плотности КИ будет равно числу частиц в излучающем ансамбле. Если конфигурация ансамбля КИ такова, что возможно предполагать значительные межчастичные корреляции, то возможна редукция матрицы плотности до подсистемы, включающей все излучатели. В этом случае вся совокупность КИ считается одной элементарной подсистемой. Выбор процедуры редуцирования влияет на структуру и число уравнений в цепочке ББГКИ. Построение корреляционного разложения (2.7) проводится исходя из набора элементарных подсистем в полной замкнутой системе. Итоговая цепочка квантово-кинетических уравнений зависит от набора матриц плотности и корреляционных матриц.

Если КИ объединены в единый ансамбль и описываются одной матрицей плотности, то в этом случае можно определить коллективные операторы:

$$\hat{H}_{\text{кооп}}^0 = \sum_{\xi} E_{\xi}^{(i)} \hat{S}_{\xi\xi}^{(i)}, \quad (2.31)$$

$$\hat{\mathbf{d}}_{\text{кооп}} = \sum_i \hat{\mathbf{d}}_i, \quad (2.32)$$

где оператор дипольного момента $\hat{\mathbf{d}}_i$ для каждого КИ в кооперативном ансамбле определен в (2.30). Аналогичный подход используется для определения матриц плотности, связанных с другими квантово-механическими объектами. Материальные частицы, которые входят в общую систему и не являются излучателями, могут быть представлены операторами, аналогичными (2.29)-(2.32), но с другим спектром собственных значений $E_{\zeta}^{(j)}$.

Для фотонных мод свободного поля операторы энергии записываются стандартным образом:

$$\hat{H}_{\mathbf{k},s} = \hbar\omega_k \left(\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2} \right), \quad (2.33)$$

где $\hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger$ и $\hat{a}_{\mathbf{k},s}$ – стандартные операторы рождения и уничтожения фотонов частоты $\omega_k = kc$ с волновым вектором \mathbf{k} , $k = |\mathbf{k}|$, и с компонентой поляризации s , удовлетворяющие коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_{\mathbf{k},s}, \hat{a}_{\mathbf{k},s}] &= [\hat{a}_{\mathbf{k}',s'}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}',s'}^\dagger] = 0, \\ [\hat{a}_{\mathbf{k},s}, \hat{a}_{\mathbf{k}',s'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k},s,\mathbf{k}',s'}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Оператор напряженности электрического поля для одной моды

$$\hat{\mathbf{E}}_{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) = i\mathcal{E}_{\mathbf{k},s} \mathbf{e}_{\mathbf{k},s} (\hat{a}_{\mathbf{k},s} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k},s}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}), \quad (2.35)$$

где

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k},s} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{v}}, \quad (2.36)$$

v – объем квантования и $\mathbf{e}_{\mathbf{k},s}$ – единичный вектор поляризации.

Для решения задач квантовой оптики и описания фотолюминесценции индексы A и F ассоциируются с излучателями (A) и полевыми модами (F). При этом индекс A ассоциируется либо с одиночным КИ, $A \equiv i$, либо с ансамблем КИ. Индекс F объединяет характеристики одной полевой моды $F \equiv (\mathbf{k}, s)$. Взаимодействие между КИ и полем в выбранном приближении записывается в виде оператора

$$\hat{V}_{AF} = -\hat{\mathbf{d}}_A \cdot \hat{\mathbf{E}}_F. \quad (2.37)$$

Потенциалы Хартри самосогласованных полей в (2.12)-(2.14) и (2.21) равны

$$\text{Tr}_F(\hat{V}_{AF}\rho_F) = -\hat{\mathbf{d}}_A \cdot \langle \hat{\mathbf{E}}_F \rangle, \quad (2.38)$$

$$\text{Tr}_A(\hat{V}_{AF}\rho_A) = -\langle \hat{\mathbf{d}}_A \rangle \cdot \hat{\mathbf{E}}_F. \quad (2.39)$$

Из этой записи следует, что матрица плотности КИ зависит от самосогласованного электрического поля, которое формируется с участием всех КИ в замкнутой системе.

Компоненты системы с индексом B могут быть частицами, описывающими среду, заполняющую пространство между излучателями, или резервуаром, вызывающим затухание полевых мод. В первом случае операторы Гамильтона могут быть аналогичными операторам излучателей, но с частотами переходов, сильно отстроенными от частоты возбуждения. Во втором случае можно использовать модель взаимодействия мод резервуара с модой квантованного поля [21]. В этом случае моды резервуара представляются аналогично (2.33)-(2.34) с операторами рождения и уничтожения $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ и $\hat{b}_{\mathbf{k}}$ и частотами $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$, $\mathbf{k} = |\mathbf{k}|$. Взаимодействие определяется эффективным Гамильтонианом

$$\hat{V}_{BF} = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} (\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k},s} + \hat{a}_{\mathbf{k},s}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}}), \quad (2.40)$$

где $\lambda_{\mathbf{k}}$ – константа связи моды резервуара с модой квантованного поля.

Корреляционное разложение многокомпонентных матриц плотности для набора КИ и фотонных мод записывается в виде

$$\begin{aligned} \rho_{AF} &= \rho_A \rho_F + \mathcal{G}_{AF}, & \rho_{AA'} &= \rho_A \rho_{A'} + \mathcal{G}_{AA'}, \\ \rho_{FF'} &= \rho_F \rho_{F'} + \mathcal{G}_{FF'}, \\ \rho_{AFF'} &= \rho_A \rho_F \rho_{F'} + \mathcal{G}_{AF'} \rho_F + \mathcal{G}_{FF'} \rho_A + \mathcal{G}_{AF} \rho_{F'} + \mathcal{G}_{AFF'}, \\ \rho_{AA'F} &= \rho_A \rho_{A'} \rho_F + \mathcal{G}_{AA'} \rho_F + \mathcal{G}_{A'F} \rho_A + \mathcal{G}_{AF} \rho_{A'} + \mathcal{G}_{AA'F}, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2.41)$$

Из этого разложения получается цепочка БГКИ, начинающаяся с уравнений

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_A - [\hat{H}_A^0, \rho_A] - \sum_F [\text{Tr}_F(\hat{V}_{AF} \rho_F), \rho_A] = \sum_F \text{Tr}_F[\hat{V}_{AF}, \mathcal{G}_{AF}], \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \rho_F - [\hat{H}_F^0, \rho_F] - \sum_A [\text{Tr}_A(\hat{V}_{AF} \rho_A), \rho_F] &= \sum_A \text{Tr}_A [V_{AF}, g_{AF}], \\
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AF} - [\hat{H}_A^0 + \hat{H}_F^0, g_{AF}] - \\
- \sum_{F' \neq F} [\text{Tr}_{F'}(\hat{V}_{AF'} \rho_{F'}), g_{AF}] - \sum_{A' \neq A} [\text{Tr}_{A'}(\hat{V}_{A'F} \rho_{A'}), g_{AF}] &= \\
= [\hat{V}_{AF} - \text{Tr}_F(\hat{V}_{AF} \rho_F) - \text{Tr}_A(\hat{V}_{AF} \rho_A), \rho_A \rho_F] + \dots \\
\dots + \sum_{F' \neq F} \text{Tr}_{F'} [V_{AF'}, g_{AFF'}].
\end{aligned}$$

Полная правая часть уравнения для корреляции g_{AF} записывается согласно структуре общего уравнения (2.15).

Корреляционное разложение многокомпонентных матриц плотности для кооперативного ансамбля КИ и фотонных мод записывается в виде:

$$\begin{aligned}
\rho_{AF} &= \rho_A \rho_F + g_{AF}, \quad \rho_{FF'} = \rho_F \rho_{F'} + g_{FF'}, \\
\rho_{AFF'} &= \rho_A \rho_F \rho_{F'} + g_{AF'} \rho_F + g_{FF'} \rho_A + g_{AF} \rho_{F'} + g_{AFF'}, \\
&\dots\dots\dots
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Для такого варианта разложения получается цепочка ББГКИ, начинающаяся с уравнений

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \rho_A - \sum_{i=1,2} [\hat{H}_i^0, \rho_A] - \sum_F \text{Tr}_F \left[\sum_{i=1,2} (\hat{V}_{A_i F} \rho_F), \rho_A \right] &= \\
= \sum_F \text{Tr}_F \left[\sum_{i=1,2} \hat{V}_{A_i F}, g_{AF} \right], & \\
i\hbar \frac{d}{dt} \rho_F - [\hat{H}_F^0, \rho_F] - \sum_{i=1,2} [\text{Tr}_{A_i}(\hat{V}_{A_i F} \rho_A), \rho_F] &= \sum_{i=1,2} \text{Tr}_{A_i} [\hat{V}_{A_i F}, g_{AF}], \\
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AF} - \sum_{i=1,2} [\hat{H}_i^0, g_{AF}] - [\hat{H}_F^0, g_{AF}] - &
\end{aligned} \tag{2.44}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{F' \neq F} \text{Tr}_{F'} \left[\sum_{i=1,2} \text{Tr}_{A_i} (\hat{V}_{AF'} \rho_{F'}), g_{AF} \right] = \\
& = \sum_{i=1,2} [\hat{V}_{A_i F} - \text{Tr}_F (\hat{V}_{A_i F} \rho_F) - \text{Tr}_{A_i} (\hat{V}_{A_i F} \rho_A), \rho_A \rho_F] + \dots
\end{aligned}$$

Слагаемые в правой части, не записанные в явном виде, определяются согласно структуре общего уравнения (2.15). Матрицы плотности, связанные с подсистемой B и соответствующие корреляционные матрицы вводятся аналогичным образом.

2.5 Основные результаты

В главе описан метод цепочек уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) в применении к формализму матриц плотности многокомпонентных систем. Представлена схема построения цепочек квантово-кинетических уравнений ББГКИ для ансамблей частиц с различными фотофизическими свойствами, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля. Показано, как общий метод ББГКИ для редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц может быть адаптирован для решения задач квантовой оптики и фотоники. Описан пример построения цепочек кинетических уравнений для матриц плотности одиночных элементарных подсистем и неэрмитовых матриц корреляций между подсистемами внутри полного замкнутого ансамбля квантовых объектов. Приведен обзор приближений обрыва цепочек уравнений ББГКИ. Указаны варианты применения укороченных цепочек кинетических уравнений для решения задач взаимодействия излучения с веществом и моделирования оптических спектров одиночных квантовых излучателей и люминесцентных сред и материалов.

Глава 3.

Квантово-кинетическая теория спектров фотолюминесценции

3.1 Введение

При интенсивном резонансном взаимодействии спектры фотолюминесценции примесных центров могут приобретать сложную структуру с числом линий, превосходящим число квантовых переходов в КИ. Для одиночных КИ это объясняется смещением фотонов возбуждения с собственными состояниями отдельных частиц и формированием квази-состояний. В ансамблях КИ это происходит также за счет квантового спутывания группы частиц во внешнем поле и формирования коллективных возбуждений. Оба случая можно объединить в общую картину в терминах свето-индуцированных расщеплений энергетических уровней. Данные процессы могут испытывать влияние эффектов, вносимых средой, а также быть их прямым следствием. Эффекты среды и кооперативные взаимодействия между излучателями проявляются в оптических спектрах. Нередко эти явления носят специфический характер. В эксперименте наиболее часто проводится анализ спектров возбуждения фотолюминесценции – зависимости полной интенсивности вторичного свечения от частоты (длины волны) возбуждения, и спектров испускания фотолюминесценции – зависимости интенсивности люминесцентного излучения от частоты (длины волны) испускаемого света. Также достаточно информативным может быть спектр поглощения слабого пробного сигнала, проходящего через возбужденную примесную среду.

Расчет спектров испускания можно производить несколькими способами. К настоящему времени, согласно научной литературе, применяется в основном два подхода. Первый основан на теореме Винера-Хинчина, согласно которой при

выполнении ряда условий спектральная плотность мощности стационарного случайного процесса равна преобразованию Фурье автокорреляционной функции, связанной с этим процессом. Для вычисления спектра испускания фотолюминесценции используется автокорреляционная функция поля излучения. В пределе большого расстояния от источника полевая автокорреляционная функция заменяется на двухвременную корреляционную функцию, составленную из проекционных операторов излучателя. Явный вид такой функции определяется с помощью теоремы о квантовой регрессии [35] через одновременные корреляционные функции материальных операторов. На практике это означает необходимость получения решений для элементов матрицы плотности излучателя, построения на их основе корреляционной функции с использованием стационарного состояния относительно одного из времен и выполнения Фурье-преобразования (см. например [21,22]). Данный подход имеет ограничения, заложенные в самом определении спектра – система должна быть Марковской и квазистационарной. Иными словами, спектр определен для времен регистрации, больших чем время релаксации системы к равновесному состоянию. Это же касается и времени действия внешних сил, определяющих картину фотолюминесценции. Кроме этого, люминесцирующая система должна удовлетворять критерию квазилинейности. Похожая процедура развита для вычисления спектра поглощения пробного сигнала. Согласно общей теории поглощения излучения стационарный спектр следует из преобразования Фурье квантовомеханического среднего двухвременного коммутатора проекционных операторов излучателя [32,36].

Вторым известным подходом к вычислению оптических спектров является использование формализма матрицы плотности, которая описывает релаксирующие квантовые излучатели и моды квантованного поля. основополагающей работой в этом направлении можно считать статью [6], содержание которой также представлено в монографии [2]. Применительно к фотолюминесценции здесь существует ряд вариантов в деталях построения теории и схемы расчетов. Это связано с возможностями, которые предлагает сам

формализм. Фундаментальные свойства многокомпонентных матриц плотности позволяют описывать релаксацию излучателей и формируемые в результате этого характеристики сред и полей [7,8]. При этом для описания спектра необходимо сформулировать его определение. Для этого часто используются выводы классической электродинамики сплошных сред для работы поля по созданию поляризации среды в единицу времени или скорости изменения энергии поля. Величины, входящие в классические выражения, заменяются на соответствующие квантовомеханические средние, определяемые через матрицу плотности [9,10]. В результате определяется элемент матрицы плотности, который затем необходимо вычислить путем решения системы кинетических уравнений. Так как энергия поля изменяется в результате взаимодействия не только за счет радиационного распада состояний излучателя, то некоторые определения также дают возможность прямого вычисления спектров поглощения. Альтернативно, матричные элементы, на которых основан расчет спектральных функций, могут быть записаны исходя из модели фотодетектирования и выбора соответствующей наблюдаемой величины. Например, это может быть матричный элемент, который определяет вероятность возбуждения фотонного состояния после распада возбужденного состояния квантового излучателя. Созданное поле состояние можно интерпретировать как регистрируемое неким устройством, в частности, спектрально селективным счетчиком фотонов. В этом случае производная по времени этого матричного элемента будет пропорциональна скорости счета фотонов определенной частоты [8]. Необходимо отметить, что из литературы следует, что для стационарных спектральных зависимостей результаты применения двух базовых подходов полностью совпадают. Спектр возбуждения фотолюминесценции следует из вычисления полной интенсивности фотолюминесценции и рассмотрения ее как функции частоты (длины волны) возбуждающего света. Полная интенсивность также может быть вычислена разными способами, но формально ее всегда можно воспринимать как проинтегрированное по частоте выражение для спектра испускания.

Несмотря на согласие результатов различных расчётно-теоретических методов следует понимать, что все они имеют разные естественные ограничения, а также проблемы методологического характера. Так, метод на основе теорем Винера-Хинчина и Лакса позволяет полностью разделять задачи нахождения уравнений для квантовых излучателей и моделирования спектров излучения. Это же касается и спектров поглощения. Таким образом, становится очевидным, что этот подход будет предпочтительным, если свойства излучателей и уравнения для них определяются феноменологически. Использование только формализма матрицы плотности потребовало бы согласования феноменологических процедур для гораздо большего объема вычислений. Вместе с тем многокомпонентные матрицы плотности дают возможность получить управляющее уравнение для излучателей, которое учитывает особенности конкретной экспериментальной ситуации. Для этого требуется задать оператор полной энергии системы, частью которой являются фотолюминесцентные центры. В этом случае точность модели зависит от соответствия математических объектов с реальными взаимодействующими подсистемами. Общий принцип вывода управляющего уравнения основан на том, что если квантовая система находится в окружении среды, то это скорее всего означает ее взаимодействие с резервуаром и между ними должен происходить энергетический обмен. Именно по этому принципу радиационная релаксация состояний квантового излучателя следует из его взаимодействия с резервуаром вакуумных мод поля. Обзор основных подходов к получению управляющего уравнения для матрицы плотности излучающей квантовой системы можно найти в [11].

В некоторых реальных ситуациях излучающая система может демонстрировать динамику, которая частично или полностью не удовлетворяет критериям определения спектра стационарного случайного процесса. При этом распад ее возбуждённых состояний продолжает обеспечивать обогащение энергией некоторые фотонные моды. Полностью квантово-кинетические методы для матрицы плотности систем излучатель-поле не имеют формальных ограничений для расчета динамического спектрального состава испускаемых

фотонов. При этом они могут выявлять некоторые внутренние противоречия. Так, например, постоянная скорость процесса, модельно связанного с испусканием фотонов и определенная в виде производной по времени, может принимать отрицательные значения в силу особенностей системы кинетических уравнений. Следовательно, определения спектров через постоянные скорости процессов являются контекстными определениями, хотя и абсолютно корректными для множества реальных ситуаций. Приведенные здесь отдельные замечания показывают необходимость дальнейшего развития теоретических методов оптической спектроскопии. Актуальность этого направления также стимулируется развитием экспериментальных методов анализа фотолюминесценции и растущими техническими возможностями в создании новых оптических материалов и световых пучков с временными и поляризационными характеристиками. Все это делает возможным изучение и использование оптических явлений, связанных с короткими световыми импульсами, нестационарными эффектами в кооперативных и многоуровневых системах.

Необходимо отметить, что методы расчета спектров фотолюминесценции не ограничиваются описанными выше. Среди прочих вариантов можно выделить несколько исторически значимых: метод атомно-фотонной волновой функции [12], диаграммная техника Келдыша для неравновесных функций Грина [13], метод Хакена [14]. Далее будет произведен обзор результатов, которые были получены с помощью модифицированного метода матрицы плотности многокомпонентной квантовой системы. В этом случае матрица плотности включает множество подсистем различного рода, которые взаимодействуют с континуумом мод квантованного электромагнитного поля. Это позволяет согласованным образом получать независимые уравнения для квантовых излучателей с учетом влияния среды и уравнения для полной интенсивности и спектральных зависимостей фотолюминесценции. Вычисления построены на применении метода Боголюбовских цепочек, также известном как метод цепочек или иерархий уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ).

Отличительной особенностью от близких подходов здесь является построение цепочек относительно редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц.

3.2 Основное кинетическое уравнение

Основные свойства фотолюминесценции при резонансном возбуждении КИ могут быть проиллюстрированы на примерах трех вариантов невырожденных излучателей, для которых ξ и ξ' представляют единственное число. Подходящими для этого моделями являются простейшая двухуровневая система, то есть частица с единственным разрешенным переходом, и два варианта трехуровневых систем с двумя разрешенными переходами. Для двухуровневого КИ с переходом между состояниями $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ операторы энергии (2.29) и (2.30) сводятся к операторам (1.10) и (1.11):

$$\hat{H}_i^0 = \hbar\omega_i \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i^-, \quad (3.1)$$

$$\hat{\mathbf{d}}_i = (\mathbf{d}_i \hat{\sigma}_i^+ + \mathbf{d}_i^* \hat{\sigma}_i^-) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Для трехуровневых КИ возможны три варианта конфигураций собственных состояний. Конфигурация, когда два возбужденных состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ не связаны между собой квантовым переходом, но имеют общее основное состояние $|1\rangle$, известна как V -система. Для нее Гамильтониан записывается в виде

$$\hat{H}_i^0 = \hbar\omega_{31}^{(i)} \hat{S}_{33}^{(i)} + \hbar\omega_{21}^{(i)} \hat{S}_{22}^{(i)}, \quad (3.2)$$

$$\hat{\mathbf{d}}_i = \left(\sum_{j=2,3} \mathbf{d}_{j1}^{(i)} \hat{S}_j^{+(i)} + \sum_{j=2,3} \mathbf{d}_{j1}^{*(i)} \hat{S}_j^{-(i)} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Здесь ω_{31} и ω_{21} – частоты разрешенных переходов $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, $\mathbf{d}_{31} \neq 0$ и $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, $\mathbf{d}_{21} \neq 0$, $\hat{S}_j^+ = \hat{S}_{j1}$ и $\hat{S}_j^- = \hat{S}_{1j}$ – повышающие и понижающие операторы в V -системе.

КИ с тремя состояниями, когда состояние, с наибольшей энергией $|3\rangle$ связано переходами $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ и $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ с двумя состояниями с меньшими энергиями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, переход между которыми запрещен, известен как Λ -система. Гамильтониан Λ -системы содержит операторы

$$\begin{aligned} \hat{H}_i^0 &= \hbar\omega_{31}^{(i)}\hat{S}_{33}^{(i)} + \hbar\zeta_{21}^{(i)}\hat{S}_{22}^{(i)}, \\ \hat{\mathbf{d}}_i &= \left(\sum_{k=1,2} \mathbf{d}_{3k}^{(i)} \hat{S}_k^{+(i)} + \sum_{k=1,2} \mathbf{d}_{k3}^{*(i)} \hat{S}_k^{-(i)} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь ω_{31} – частота разрешенного перехода $\mathbf{d}_{31} \neq 0$, а ζ_{21} – частота расщепления нижних состояний. Частота второго разрешенного $\mathbf{d}_{32} \neq 0$ перехода $\omega_{21} = \omega_{31} - \zeta_{21}$. Также для Λ -системы определяются повышающие и понижающие операторы $\hat{S}_k^+ = \hat{S}_{3k}$ и $\hat{S}_k^- = \hat{S}_{k3}$.

Каскадная конфигурация состояний КИ, когда между эквидистантными состояниями $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$ разрешены переходы $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, в данной работе не рассматривается.

Основное кинетическое уравнение для матрицы плотности КИ следует из уравнения ББГКИ (2.9). Для удобства дальнейших преобразований необходимо определить следующие величины:

$$\mathbf{E} = \sum_F \text{Tr}_F (\hat{\mathbf{E}}_F \rho_F), \quad (3.4)$$

$$\hat{\Phi}_A = \sum_F \text{Tr}_F (\hat{\mathbf{E}}_F g_{AF}) \quad (3.5)$$

Тогда в представлении взаимодействия получается базовое производящее уравнение

$$i \frac{d}{dt} \rho_A = -\frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_A(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t), \rho_A] - \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_A(t), \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}_A, t)], \quad (3.6)$$

Выражения для $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\hat{\Phi}(\mathbf{r}, t)$ определяются формальными решениями уравнений для полевых мод $\rho_F(t)$ и корреляционных матриц $g_{AF}(t)$. Их

подстановка в производящее кинетическое уравнение преобразует его в интегро-дифференциальное. Применение ряда дополнительных допущений о свойствах подсистем делает возможным в некоторых случаях привести (3.6) к стандартному виду:

$$i \frac{d}{dt} \rho_A = [\hat{H}_0 + \hat{V}_A, \rho_A] + i \hat{\mathcal{R}}[\rho_A], \quad (3.7)$$

Однако, из общей записи (2.6) можно сделать вывод, что матрица плотности КИ управляется эффективным (классическим) полем, а уравнение учитывает обмен энергией КИ с остальной системой. Эффективное управляющее поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и корреляция $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$ зависят от выбора приближения обрыва ББГКИ. В остальном данный формализм не имеет принципиальных ограничений для адаптации к любым моделям излучателей, внешних возбуждений и структуре квантованного поля. Матрица плотности излучателя, удовлетворяющая производящему уравнению (3.6), и решения других уравнений ББГКИ дают возможность производить вычисления квантово-механических средних. Набор необходимых решений следует из фундаментального свойства полной матрицы плотности $\langle \hat{\rho} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \rho)$, где $\hat{\rho}$ – оператор искомой величины. При этом результат $\text{Tr}(\hat{\rho} \rho)$, получаемый через уравнение (2.50) представляет собой функционал матриц плотности элементарных подсистем и корреляционных матриц. Редуцированная цепочка уравнений ББГКИ может быть использована для расчета спектральных зависимостей фотолюминесценции и представлять, тем самым, один самодостаточный метод. При этом, как в большинстве других известных подходов, необходимо вычислить матрицы плотности КИ. Если рассматривать простейшую систему из одного КИ и поля и учитывать только радиационную релаксацию, то управляющее уравнение (3.6) принимает вид идентичный феноменологическому уравнению (1.19) с $\gamma_{\perp} = 0$. В таком приближении в цепочке не учитываются матрицы, связанные с подсистемой B , то есть $\rho_B = g_{BF} = g_{ABF} = \dots = 0$. Оставшаяся цепочка редуцируется до учета корреляций трех подсистем – излучателя и двух полевых мод $g_{AFF'}$. Для

получения главного управляющего уравнения требуется формальное решение $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$ с матрицей $g_{AF}(t)$. Для корреляции g_{AF} выбирается приближение $\hat{I}_{AF} \neq 0$, $\hat{L}_{AF} = \hat{M}_{AF} = \hat{\Pi}_{AF} = \hat{C}_{A'BF'} = 0$. Кроме этого, также полагается $[\hat{H}_A, g_{AF}] = 0$, так как его учет приводит лишь к малой поправке [37,38]. В общих начальных условиях (2.4) одна из мод поля определяется как находящаяся в когерентном состоянии. Для такой конфигурации выражения (3.4) и (3.5) в представлении взаимодействии записываются в виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle, \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t) = & \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \rho_A(t') (\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle) + \\ & + \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') (\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle) \rho_A(t') + \\ & + \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' \vec{\mathbf{F}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_A; t, t') [\hat{\mathbf{d}}_A(t'), \rho_A(t')]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Здесь $\vec{\mathbf{G}}^+$ и $\vec{\mathbf{G}}^-$ обозначают опережающие и запаздывающие части тензорной функции Грина распространения электромагнитного поля в вакууме $\vec{\mathbf{G}} = \vec{\mathbf{G}}^+ + \vec{\mathbf{G}}^-$. Также здесь появляется тензор

$$\vec{\mathbf{F}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle : \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') : \rangle - \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \rangle \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') \rangle, \quad (3.10)$$

в котором в первом слагаемом операторы нормально упорядочены и оба слагаемых просуммированы по всем фотонным модам. Для вывода (3.8)-(3.9) необходимо использовать следующие соотношения:

$$[\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t), \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t')] = -i\hbar \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'), \quad (3.11)$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') - : \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') : = -i\hbar \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \quad (3.12)$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t')\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) - : \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}', t') : = i\hbar\vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'). \quad (3.13)$$

Выражение (2.51) записано без использования приближений и представляет собой классическое поле. Видно, что оно состоит из внешнего возбуждения и компоненты, сформированной откликом КИ. Корреляция (3.9) не содержит слагаемого, определяемого начальным условием, в силу общих начальных условий (2.4). Запись корреляции в виде (3.9) представляет минимальный порядок обрыва ББГКИ, в котором возможно описывать процесс фотолюминесценции. Далее вывод управляющего уравнения проводится путем использования стандартных приближений квантовой оптики. Первое из них – Марковское приближение для матрицы плотности излучателя $\rho_A(t' \rightarrow t)$. Вследствие этого она может быть вынесена за знаки интегралов. Тогда при подстановке (3.8) и (3.9) в (3.6) все слагаемые с квантово-механическим средним $\langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle$ взаимно сокращаются. В итоговом выражении для действующего на КИ управляющего поля остается только внешнее возбуждение. Это означает, что в Марковском приближении в ББГКИ происходит исключение самовоздействия КИ. Также под знаки интегралов вносятся временные зависимости операторов и получают подынтегральные выражения вида $\vec{\mathbf{G}}^\pm(\mathbf{R}, t - t')\exp\{i\omega(t - t')\}$. Таким образом интегрирование по времени сводится к Фурье-преобразованию гриновских функций, а для получающихся образов учитываются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{R}, \omega) &= \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{R}, \omega), \quad \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{R}, -\omega) = \vec{\mathbf{G}}^*(\mathbf{R}, \omega), \\ \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{R}, \omega) &= \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{R}, -\omega) = 0, \end{aligned} \quad (3.14)$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Последнее слагаемое в (3.9) требует отдельного рассмотрения и остается в интегральном виде. Заключительные операции составляют применение ПВВ, переход в картину Шредингера и к системе координат, вращающейся с частотой управляющего поля.

Для двухуровневого КИ с гамильтонианом (3.1) выполнение описанных шагов приводит к уравнению для матрицы плотности излучателя

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} \rho_A &= [\Delta \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \rho_A] - [\Omega \hat{\sigma}^- + \Omega^* \hat{\sigma}^+, \rho_A] - \Delta_R [\hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \rho_A] + \\
&+ i \frac{\gamma_{\parallel}}{2} ([\hat{\sigma}^-, \rho_A \hat{\sigma}^+] - [\hat{\sigma}^+, \hat{\sigma}^- \rho_A]) \\
&+ i F^+ [[\hat{\sigma}^-, \rho_A], \hat{\sigma}^+] + i F^- [[\hat{\sigma}^+, \rho_A], \hat{\sigma}^-].
\end{aligned} \tag{3.15}$$

В этом уравнении отстройка Δ и частота Раби $\Omega = \Omega_d$ строго соответствуют определениям для уравнения (1.17). Частота Δ_R определяет радиационный сдвиг частоты перехода КИ и следует из выражения для действительной части гриновской функции в полюсе:

$$\Delta_R = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{d} \cdot \text{Re} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{d}). \tag{3.16}$$

Здесь необходимо сделать замечание, что эта величина является расходящейся в данном подходе и прямое вычисление требует применения отдельной техники и приближений. Использование полного гамильтониана взаимодействия (без дипольного приближения) при построении ББГКИ также является путем решения данной проблемы. При этом, для описания многих экспериментальных ситуаций достаточно применять эвристический принцип и пренебрегать вкладами радиационных сдвигов в силу их малости. Тем не менее, ББГКИ всегда обеспечивает возможность исчерпывающего описания процессов, сопровождающих взаимодействие квантовых систем с полем. Радиационное затухание элементов матрицы плотности описывается следующим слагаемым и происходит со скоростью

$$\gamma_{\parallel} = \frac{2}{\hbar} (\mathbf{d} \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{d}), \tag{3.17}$$

которая определяется мнимой частью гриновского тензора в полюсе. Для одиночного КИ в свободном пространстве γ_{\parallel} принимает значение естественной скорости спонтанного распада возбужденного состояния:

$$\gamma_0 = \frac{2}{\hbar} (\mathbf{d} \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{d}) = \frac{4 |\mathbf{d}|^2 \omega_0^3}{3 \hbar c^3}. \quad (3.18)$$

Последнее слагаемое в правой части (3.15) содержит величины:

$$F^\pm = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' (\mathbf{d} \cdot \vec{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A; t, t') \cdot \mathbf{d}) e^{\pm i\omega_0(t-t')}. \quad (3.19)$$

Из структуры операторов следует, что здесь описываются переходы между состояниями излучателя под действием некогерентной части поля, а также затухание недиагональных элементов матрицы плотности, которые определяют отклик излучателя. При большой мощности возбуждения роль этого слагаемого можно ожидать незначительной. Однако в силу того, что тензор $\vec{\mathbf{F}}$ зависит от ρ_A , здесь обеспечивается обратная связь между излучателем и полем вторичного излучения. Это может иметь существенное значение для режимов вдали от насыщения или зависящих от времени. Однако, часто условия эксперимента позволяют сделать предположение о том, что фотоны фотолюминесценции покидают систему и далее не принимают участия во взаимодействии. В этой работе данное условие считается выполненным и вклад (3.19) не учитывается.

Если в рассматриваемой системе присутствует ансамбль КИ, то выражение для электрического поля принимает вид:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + \int_0^t dt' \sum_{A' \neq A} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \cdot \langle \hat{\mathbf{d}}_{A'}(t') \rangle. \quad (3.20)$$

Здесь в сумме по КИ учтено, что в марковском приближении в ББГКИ рассматриваемый КИ в точке \mathbf{r}_A не участвует в формировании отклика. Если число КИ в ансамбле не очень большое, то действующее поле определяется прямым суммированием. Для больших ансамблей и значительных концентраций КИ в (3.20) возможно перейти от суммирования к интегрированию по пространству, занимаемому частицами. Если ансамбль состоит из достаточно большого числа КИ и они распределены в среде равномерно, возможно к пределу сплошной среды согласно правилу

$$\sum_A \rightarrow \int_{\mathcal{V}} N(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r}_A, \quad (3.21)$$

где $N(\mathbf{r}_A)$ – распределение концентрации КИ по объему \mathcal{V} . Тогда (3.20) при $N(\mathbf{r}_{A'}) \rightarrow N$ запишется в виде интеграла с обходом небольшой области пространства δ_A вокруг точки \mathbf{r}_A :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + N \int_0^t dt' \int_{\mathcal{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle. \quad (3.22)$$

Такое интегрирование возможно разделить на две части:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + N \int_0^t dt' \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle - \\ - N \int_0^t dt' \int_{\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Первые два слагаемых определяют среднее максвелловское поле

$$\mathbf{E}_M(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + N \int_0^t dt' \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rangle. \quad (3.24)$$

При вычислении интеграла по малому объему δ_A необходимо воспользоваться свойством сингулярности тензорной функции Грина $-4\pi\delta(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'})\mathbf{I}/3$ и сразу записать [A22-A25, A17]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_M(\mathbf{r}_A, t) + \frac{4\pi}{3} N \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t) \rangle. \quad (3.25)$$

Такой вид локального поля, действующего на КИ, известен как локальное поле Лоренца [7]. Независимо от результата суммирования или интегрирования в (3.20) действующее поле обеспечивает обратную связь в операторе взаимодействия $[\hat{\mathbf{d}}_A \cdot \mathbf{E}, \rho_A]$ в общем уравнении (3.6) через отклик системы, в создании которого косвенным образом принимает участие рассматриваемый КИ. На примере точно решаемой задачи определения локального поля (3.25) возможно записать общее управляющее уравнение

$$i \frac{d}{dt} \rho_A = [\hat{H}_0 + \hat{V}_A + \hat{V}_C, \rho_A] + i \hat{\mathcal{R}}[\rho_A]. \quad (3.26)$$

Для двухуровневого КИ в представлении Шредингера, в приближении вращающейся волны и в системе отсчета, вращающейся с частотой лазерного поля возбуждения, операторы энергии и релаксационная матрица принимают вид [A1,A18,A23]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \Delta \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \\ \hat{V}_A &= -(\Omega \hat{\sigma}^- + \Omega^* \hat{\sigma}^+), \\ \hat{V}_C[\rho_A] &= -\xi(\langle \hat{\sigma}^+ \rangle \hat{\sigma}^- + \hat{\sigma}^+ \langle \hat{\sigma}^- \rangle), \\ \hat{\mathcal{R}}[\rho_A] &= -\frac{\gamma_{\parallel}}{2} (2 \hat{\sigma}^- \rho_A \hat{\sigma}^+ - \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- \rho_A - \rho_A \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Значение ξ определяется механизмом обратной связи, который определяется условиями задачи. В следующих главах будут рассмотрены различные конфигурации ансамблей КИ и определены явные выражения константы ξ . В уравнении движения для трехуровневого КИ V -типа в поле непрерывного лазерного возбуждения используются следующие матрицы [A17,A18]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=2,3} \Delta_i \hat{S}_{ii}, \\ \hat{V}_A &= - \sum_{i=2,3} (\hat{S}_i^+ \Omega_i^* + \hat{S}_i^- \Omega_i), \\ \hat{V}_C &= - \sum_{i,j=2,3} \xi (\gamma_{ij} \langle \hat{S}_i^- \rangle \hat{S}_i^+ + \gamma_{ji} \langle \hat{S}_i^+ \rangle \hat{S}_i^-), \\ \hat{\mathcal{R}}[\rho_A] &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=2,3} \xi (\gamma_{ij} \rho_A \hat{S}_j^+ \hat{S}_i^- + \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- \rho_A \gamma_{ji} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ji}) \hat{S}_j^- \rho_A \hat{S}_i^+), \end{aligned} \quad (3.28)$$

где $\hat{S}_i^+ = |i\rangle\langle 1|$, $\hat{S}_i^- = |1\rangle\langle i|$, $\gamma_{ii} = \gamma_i$ – скорость радиационной релаксации возбужденного состояния КИ, а скорость $\gamma_{ij} = p\sqrt{\gamma_i\gamma_j}$ при $i \neq j$, $p = 0, \mp 1$ представляет множитель, учитывающий возможную интерференцию квантовых

переходов. Уравнение (3.28) будет использовано в Главе 5. Трехуровневые КИ Λ -типа часто используется в схемах взаимодействия с двумя лазерными пучками. Каждый пучок настроен близко к резонансу с одним из переходов. Уравнение движения для матрицы плотности КИ под воздействием управляющего и сигнального полей записывается с использованием матриц [A19,A21,A22]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \Delta_p \hat{S}_{33} + (\Delta_p - \Delta_d) \hat{S}_{22}, \\ \hat{V}_A &= -(\Omega_d^* \hat{S}_1^+ + \Omega_p^* \hat{S}_2^+ + \Omega_d \hat{S}_1^- + \Omega_p \hat{S}_2^-), \\ \hat{V}_C &= -(\bar{\xi}_d \langle \hat{S}_1^- \rangle \hat{S}_1^+ + \bar{\xi}_p \langle \hat{S}_2^- \rangle \hat{S}_2^+ + \bar{\xi}_d \langle \hat{S}_1^+ \rangle \hat{S}_1^- + \bar{\xi}_p \langle \hat{S}_2^+ \rangle \hat{S}_2^-), \\ \hat{\mathcal{R}}[\rho_A] &= -\frac{1}{2} \gamma_{31} \{ \rho \hat{S}_1^+ \hat{S}_1^- + \hat{S}_1^+ \hat{S}_1^- \rho - 2 \hat{S}_1^- \rho \hat{S}_1^+ \} - \\ &\quad -\frac{1}{2} \gamma_{32} \{ \rho \hat{S}_c^+ \hat{S}_c^- + \hat{S}_c^+ \hat{S}_c^- \rho - 2 \hat{S}_c^- \rho \hat{S}_c^+ \}.\end{aligned}\tag{3.29}$$

Здесь $\hat{S}_i^+ = |3\rangle\langle i|$, $\hat{S}_i^- = |i\rangle\langle 3|$, $\Delta_p = \omega_{32} - \omega_p$ – отстройка от резонанса с переходом КИ для пробного поля, а $\Delta_d = \omega_{31} - \omega_d$ – отстройка от резонанса с переходом КИ управляющего поля. Уравнение (2.29) было использовано для расчетно-теоретического анализа распространения световых сигналов в легированных трехуровневыми КИ средах. Проведен анализ возможности формирования диссипативных оптических солитонов пробного поля в плотной оптической среде волновода с КИ Λ -типа с непрерывным воздействием управляющего поля [A22]. Рассмотрена задача формирования вихревых оптических солитонов в среде трехуровневых атомов при учете эффектов локального поля. Проведено численное моделирование, которое показало, что в далеких от резонанса условиях «рамановского» режима Λ -схемы взаимодействия в оптически плотной среде, заполненного газом холодных атомов 87 Rb в полом волокне, могут формироваться вихревые оптические солитоны, управляемые волной оптической накачки [A21,A19].

Для пары двухуровневых КИ, определённых коллективными операторами (2.31) и (2.32) с операторами (3.1), уравнения ББГКИ со структурой (2.43)-(2.44)

позволяет вывести уравнение движение для матрицы плотности спутанной пары КИ с диполь-дипольным взаимодействием [A20]:

$$i \frac{d}{dt} \rho_{AA} = [\hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r}_{A_1}, \mathbf{r}_{A_2}) + \hat{V}_{\text{dd}}, \rho_{AA}] + i \hat{\mathcal{R}}[\rho_{AA}], \quad (3.30)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=1,2} \Delta_i \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i^-, \\ \hat{V}(\mathbf{r}_{A_1}, \mathbf{r}_{A_2}) &= - \sum_{i=1,2} (\Omega_i(\mathbf{r}_{A_i}) \hat{\sigma}_i^- + \Omega_i^*(\mathbf{r}_{A_i}) \hat{\sigma}_i^+), \\ \hat{V}_{\text{dd}} &= - \sum_{\substack{i=1,2 \\ i \neq j}} \Delta_{d_i d_j} \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, \\ \hat{\mathcal{R}}[\rho_{AA}] &= - \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} \gamma_{ij} ([\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^- \rho] + [\rho \hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-]). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Здесь Δ_i – отстройка лазерного пучка от частоты перехода КИ, $\Omega_i(\mathbf{r}_{A_i})$ – частота Раби, $\Delta_{d_i d_j}$ – константа диполь-дипольного взаимодействия, $\gamma_{ii} = \gamma_i$ – скорость радиационной релаксации возбужденного состояния КИ, скорость γ_{ij} – скорость коллективной релаксации при $i \neq j$. Уравнение (3.30) используется в Главе 7.

3.3 Стационарные спектры испускания и поглощения

Стационарные спектры испускания и поглощения могут быть определены путем вычисления постоянной скорости поступления фотонов в отдельную моду. Среднее число некогерентных фотонов в отдельной моде определяется из выражения

$$n_F = (\langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle - \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \langle \hat{a}_F \rangle). \quad (3.32)$$

Умножение числа фотонов на величину энергии одного фотона и дифференцирование по времени дает искомую скорость:

$$W_F = \hbar\omega_F \frac{dn_F}{dt} = \hbar\omega_F \frac{d}{dt} (\langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle - \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \langle \hat{a}_F \rangle). \quad (3.33)$$

Соответственно для ее вычисления потребуются квантовомеханические средние, производные которых по времени получаются напрямую из полной матрицы плотности и уравнения фон-Неймана. Если подействовать соответствующими операторами слева на уравнение для полной матрицы плотности, то получаются уравнения для средних в (3.33)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle &= \sum_A \lambda_{AF} \text{Tr}_{AF} (\sigma^+ \hat{a}_F \rho_{AF}) + \sum_A \lambda_{AF}^* \text{Tr}_{AF} (\sigma^- \hat{a}_F^\dagger \rho_{AF}), \\ \langle \hat{a}_F \rangle \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle &= i\omega_k \langle \hat{a}_F \rangle \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle + \sum_A \lambda_{AF} \text{Tr}_{AF} (\sigma^+ \hat{a}_F \rho_{AF} \rho_F), \\ \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F \rangle &= -i\omega_k \langle \hat{a}_F \rangle \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle + \sum_A \lambda_{AF}^* \text{Tr}_{AF} (\sigma^- \hat{a}_F \rho_{AF} \rho_F). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Отсюда следует, что мощность поступления энергии в моду равна

$$W_F = 2\hbar\omega_F \sum_A \text{Re} \xi_{AF}^* \text{Tr}_{AF} \sigma^- \hat{a}_F^\dagger (\rho_{AF} - \rho_A \rho_F). \quad (3.35)$$

В этом выражении можно воспользоваться заменой из кластерного разложения:

$$\text{Tr}_{AF} \sigma^- \hat{a}_F^\dagger (\rho_{AF} - \rho_A \rho_F) = \text{Tr}_{AF} \sigma^- \hat{a}_F^\dagger g_{AF} = \text{Tr}_A \sigma^- (\text{Tr}_F \hat{a}_F^\dagger g_{AF}). \quad (3.36)$$

Отсюда следует, что спектр мощности определяется недиагональным матричным элементом новой матрицы

$$\Phi_A = \text{Tr}_F \hat{a}_F^\dagger g_{AF}, \quad (3.37)$$

получаемой из корреляционной g_{AF} , сворачиванием ее фотонной части с оператором \hat{a}_F^\dagger . Уравнение для Φ_A получается из уравнений для корреляций g_{AF} и $g_{AFF'}$. Уравнение для корреляционной матрицы «излучатель-две фотонные моды» играет для корреляционной матрицы «излучатель-фотонная мода» ту же самую роль, как и сама корреляция «излучатель-мода» для матрицы плотности излучателя. Процедуры, применённые для вывода управляющего уравнения для

матрицы плотности КИ, приводят к появлению оператора Линдблада в уравнении для g_{AF} через последнее слагаемое в правой части. Выполнение всех советующих шагов приводит к уравнению

$$i \frac{d}{dt} \phi_A = v_k \phi_A + [\Delta \sigma_z, \phi_A] - [\Omega_d \sigma^- + \Omega_d^* \sigma^+, \phi_A] + i \frac{\gamma}{2} \hat{\mathcal{L}}[\phi_A] - i \lambda_k n_F [\sigma^+, r] - i \lambda_k r (\sigma^+ - \langle \sigma^+ \rangle). \quad (3.38)$$

Это уравнение формально частично совпадает с уравнением для радиационной матрицы (1.20). Однако здесь присутствуют сразу оба неоднородных слагаемых, которые обеспечивают (1.21) и (1.43). При этом слагаемое, обеспечивающее расчет коэффициента поглощения, содержит множитель, обозначающий число фотонов. Так же, как и радиационная матрица ϕ в полуклассической теории, матрица ϕ_A обладает свойством $(\phi_A)_{11} = -(\phi_A)_{22}$. Уравнение (3.38) можно записать в матричной форме:

$$i \frac{d}{dt} \phi_A = v_k \phi_A + [\Delta \sigma_z, \phi_A] - [\Omega_d \sigma^- + \Omega_d^* \sigma^+, \phi_A] + i \frac{\gamma}{2} \hat{\mathcal{L}}[\phi_A] - i \lambda_k n_F [\sigma^+, r] - i \lambda_k r (\sigma^+ - \langle \sigma^+ \rangle). \quad (3.39)$$

С другой стороны, всегда можно записать скорость поступления энергии в моду поля как

$$W_F = \hbar \omega_F \frac{dn_F}{dt} = 2 \hbar \omega_F n_A \xi_{AF}^* \text{Re}(\phi_A)_{21} = -\hbar \omega_F n_F \tilde{\alpha}_F + A_F. \quad (3.40)$$

Теперь для стационара имеем

$$2 n_A \hbar \omega_F \xi_{AF}^* \{n_F \text{Re}(M^{-1}(v) \mathbf{S}_{absorb})_1 + \text{Re}(M^{-1}(v) \mathbf{S}_{rad})_1\} = -\hbar \omega_F n_F \tilde{\alpha}_F + A_F. \quad (3.41)$$

Приравнявая слагаемые при одинаковых коэффициентах, имеем

$$\tilde{\alpha}_F(v) = -2 n_A \xi_{AF}^* \text{Re}(M^{-1}(v) \mathbf{S}_{absorb})_1, \quad (3.42)$$

$$A_F(v) = 2 n_A \hbar \omega_F \xi_{AF}^* \text{Re}(M^{-1}(v) \mathbf{S}_{rad})_1.$$

Очевидно, что коэффициент поглощения

$$\alpha_F(v) = \frac{\tilde{\alpha}_F}{c} = -2 n_A \frac{|\xi_{AF}|^2}{c} \frac{1}{\xi_{AF}} \text{Re}(M^{-1}(v) \mathbf{S}_{absorb})_1. \quad (3.43)$$

Используя $\xi_{AF} = \sqrt{2\pi\omega_F/v\hbar}\mu$ и ассоциируя объем квантования ν с физическим объёмом в полуклассической теории, получаем

$$\alpha_F(\nu) = -\frac{4\pi}{\hbar} N\mu^2 \frac{\omega_F}{c} \frac{1}{\xi_{AF}} \text{Re}(M^{-1}(\nu)\mathbf{S}_{absorb})_1, \quad (3.44)$$

что при $\omega_F \rightarrow \omega_p$ и $\xi_{AF} \rightarrow \lambda_p$ полностью совпадает с выражением (2.20).

3.4 Нестационарные спектральные зависимости

Теперь на спектр можно посмотреть с «другой стороны». Концепция ()-() является идентичной ()-() и применима только к стационару. Действительно, () считается определением спектра и лежит в основе метода Фурье-спектроскопии. С другой стороны, производная в () может как формально, так и физически изменять значение и менять знак. В случае отрицательных значений интерпретация формулы () как задающей определение спектральной функции в полностью квантово-кинетической теории теряет всякий смысл. При этом сама по себе ситуации не лишена физической интерпретации – речь идет о динамическом прераспределении фотонов излучения по модам. Это, например, возможно в течение переходных процессов. Также в качестве примера можно указывать конечный во времени транзит от одного стационарного состояния ансамбля излучателей к другому. Оставляя вопрос определения и техники наблюдения подобного процесса, покажем, как возможно описывать данную ситуацию.

Попробуем ввести в кинетическую модель подсистему, соответствующую нахождению в полной системе детектора фотонов. При этом «детектор» следует считать источником безвозвратных потерь, а всю полную систему неконсервативной. Учет безвозвратных потерь излучения в системе вводится с помощью идеализированного детектора фотонов. Для этого, уравнения () и () должны быть дополнены оператором Линдблада, но уже для затухания полевой моды:

$$\hat{\mathcal{L}}_F[\hat{\rho}] = 2\hat{a}_F\hat{\rho}\hat{a}_F^\dagger - \hat{a}_F^\dagger\hat{a}_F\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{a}_F^\dagger\hat{a}_F, \quad (3.45)$$

с множителем, который будет обозначать скорость поглощения фотонов. Это затухание можно вывести достаточно строго в рамках подхода ББГКИ, если систему дополнить резервуаром мод детектора. Это соответствует диссипации энергии полевой моды при нулевой температуре. Такая модель идеализированного детектора в кинетической системе вполне достаточна для иллюстрации метода, учитывающего физические параметры, связанные с наблюдением. Снова нужно обратиться к выражению для мощности притока энергии в одну моду поля, приходящуюся на долю некогерентных фотонов (4.6). Если же при вычислении производных по времени средних операторов использовать только неконсервативную часть кинетического уравнения для матрицы плотности, взятой с обратным знаком

$$A_F = -\hbar\omega_F \text{Tr} \left((\hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F - \hat{a}_F^\dagger \langle \hat{a}_F \rangle - \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \hat{a}_F) \left(\frac{d}{dt} \rho \right)_{diss} \right). \quad (3.46)$$

Знак поменяли, так как для «наблюдателя» поток должен быть положительным. Неконсервативная часть получается равной

$$\left(\frac{d}{dt} \rho_F \right)_{diss} = -\frac{\eta_F}{2} \hat{\mathcal{L}}_F[\rho_F]. \quad (3.47)$$

Подстановка () в () дает для отдельной моды

$$A_F = \eta_F \hbar\omega_F (\langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle - \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \langle \hat{a}_F \rangle). \quad (3.48)$$

Здесь надо отметить, что весь детектор фотонов характеризуется непрерывным набором значений η_F . Уравнение для эволюции спектра флуоресценции во времени A_F можно получить, если продифференцировать по времени определение спектра ().

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle &= -\eta_F \langle \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F \rangle + \sum_A \xi_{AF} \text{Tr}_{AF}(\sigma^+ \hat{a}_F \rho_{AF}) \\ &+ \sum_A \xi_{AF}^* \text{Tr}_{AF}(\sigma^- \hat{a}_F^\dagger \rho_{AF}), \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\langle \hat{a}_F \rangle \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle = i \left(\omega_k + i \frac{\eta_F}{2} \right) \langle \hat{a}_F \rangle \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle + \sum_A \xi_{AF} \text{Tr}_{AF}(\sigma^+ \hat{a}_F \rho_{AF}),$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \frac{d}{dt} \langle \hat{a}_F \rangle &= -i \left(\omega_k - i \frac{\eta_F}{2} \right) \langle \hat{a}_F \rangle \langle \hat{a}_F^\dagger \rangle \\ &+ \sum_A \xi_{AF}^* \text{Tr}_{AF} (\sigma^- \hat{a}_F \rho_A \rho_F). \end{aligned}$$

Тогда получаем

$$\frac{dA_F}{dt} + \eta_F A_F = 2\eta_F \hbar \omega_F \sum_A \text{Re} \xi_{AF}^* \text{Tr}_{AF} \sigma^- \hat{a}_F^\dagger (\rho_{AF} - \rho_A \rho_F). \quad (3.50)$$

Отсюда сразу видно, что опить приходим к логичному выводу что спектр определяется матричным элементом корреляционной матрицы. Но для случая системы с диссипацией поля получаем

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \phi_A &= \left(\nu_k - i \frac{\eta_F}{2} \right) \phi_A + [\Delta \sigma_z, \phi_A] - [\Omega_d \sigma^- + \Omega_d^* \sigma^+, \phi_A] \\ &+ i \frac{\gamma}{2} \hat{\mathcal{L}}[\phi_A] - i \lambda_k n_F [\sigma^+, r] - i \lambda_k r (\sigma^+ - \langle \sigma^+ \rangle). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Которое представляется в матричном виде

$$i \frac{d}{dt} \Phi_D + M_D(\nu) \Phi_D = \frac{\mathbf{S}_{absorb}}{\eta_F \hbar \omega_F} A_F(t) + \mathbf{S}_{rad}, \quad (3.52)$$

Матрица теперь другая

$$\begin{aligned} &M_D(\nu) \\ &= \begin{bmatrix} \nu + \Delta - i \left(\gamma_2 + \frac{\eta_F}{2} \right) & -2\Omega^* & 0 \\ -\Omega & \nu - i \left(\gamma + \frac{\eta_F}{2} \right) & \Omega^* \\ 0 & 2\Omega & \nu - \Delta - i \left(\gamma_2 + \frac{\eta_F}{2} \right) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.53)$$

И уравнение для $A_F(t)$ переписется в режиме квазистационара, то есть когда $d\Phi_D/dt = 0$,

$$\begin{aligned} \frac{dA_F}{dt} + \eta_F A_F &= 2\eta_F \hbar \omega_F \xi_{AF}^* n_A \text{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{absorb})_1 \frac{1}{\eta_F \hbar \omega_F} A_F \\ &= 2\xi_{AF}^* n_A \text{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{absorb})_1 A_F. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Отсюда сразу получаем коэффициент поглощения

$$\begin{aligned}
\alpha_F(\nu) &= -2\xi_{AF}^* n_A \operatorname{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{absorb})_1 \\
&= -2n_A \frac{|\xi_{AF}|^2}{c} \frac{1}{\xi_{AF}} \operatorname{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{absorb})_1,
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Если все записать в стационаре, то получим

$$\begin{aligned}
A_F &= 2\hbar\omega_F \sum_A \operatorname{Re} \xi_{AF}^* \operatorname{Tr}_{AF} \sigma^- \hat{a}_F^\dagger (\rho_{AF} - \rho_A \rho_F). \\
M_D(\nu) \Phi_D &= \mathbf{S}_{rad},
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Теперь сразу можно записать

$$\begin{aligned}
\alpha_F(\nu) &= -\frac{4\pi}{\hbar} N \mu^2 \frac{\omega_F}{c} \frac{1}{\xi_{AF}} \operatorname{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{absorb})_1. \\
A_F(\nu) &= 2n_A \hbar \omega_F \xi_{AF}^* \operatorname{Re}(M_D^{-1}(\nu) \mathbf{S}_{rad})_1
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Эти выражения при $\eta_F \rightarrow 0$ в точности воспроизводят уже полученные выше. Если скорости η_F принимают конечные значения, то они будут приносить дополнительное уширение с контур спектральной линии, связанное с процессом детектирования и отражать физические конструкционные особенности прибора.

3.5 Основные результаты

В главе описаны примеры использования кинетических уравнений БГКИ. Определены подходы к выводу основного кинетического уравнения для матрицы плотности излучающей системы и уравнений для расчета полной интенсивности фотолюминесценции и спектров испускания фотолюминесценции и поглощения/усиления пробного сигнала.

Получены уравнения движения для матрицы плотности трех конфигураций энергетических состояний квантового излучателя: двухуровневый излучатель, трехуровневый излучатель Λ -типа и трехуровневый излучатель V-типа. Получено общая система уравнений для квантового излучателя в окружении ансамбля квантовых излучателей и нерезонансных поляризуемых частиц в поле непрерывного лазерного возбуждения. Получено уравнение движения для матрицы плотности кооперативной пары неподвижных

двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием в поле непрерывного лазерного возбуждения.

Описаны методы расчета интегральной интенсивности фотолюминесценции, стационарного спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала, основанных на нахождении решений кинетических уравнений квантовой цепочки БГКИ для редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц. Описан метод расчета зависящего от времени распределения фотонов фотолюминесценции по полевым модам при нестационарной динамике релаксационных процессов в ансамбле квантовых излучателей.

Глава 4.

Радиационная релаксация в диэлектрической среде

4.1 Введение

Вопрос о влиянии среды на свойства примесной излучающей системы сохраняет актуальность в течение нескольких десятилетий. Интерес исследователей привлекают эффекты, которые определяют кинетику спонтанного свечения, а также характеристики фотолюминесценции частиц внутри среды. Возможность управления излучением открывает принципиально новые возможности при решении актуальных задач квантовой оптики, материаловедения, лазерных технологий, биофизики, медицины и других областей, использующих оптические технологии. Начиная с исторической работы Парселла [9] о возможности модификации и управления спонтанным излучением в радиочастотном диапазоне стало понятно, что изменение локального окружения излучающего центра должно также приводить к изменению радиационного времени T_1 в оптическом диапазоне. С появлением технологий синтеза наноматериалов и инструментов высокоточного манипулирования объектами в микро- и нанометровом масштабах стало возможно исследовать оптический эффект Парселла на уровне одиночного КИ. Например, в работе [39] описано усиление и гашение люминесценции одиночной органической молекулы в результате взаимодействия с наночастицей золота. В работе [40] показана возможность изменять кинетику люминесценции единичного NV-центра в нанокристалле алмаза, размещая частицу на поверхности гиперболического метаматериала. В [41] описано резкое уменьшение времени затухания люминесценции ионов европия в наносферах вследствие появления фотонной моды шепчущей галереи.

Эффекты среды проявляются в широком круге экспериментов, где исследуются зависимости значений времени T_1 примесных КИ от величины

показателя преломления n окружающего их вещества [14,42]. Зависимости $T_1(n)$ были измерены для редкоземельных центров окраски в неорганических кристаллах и стеклах, а также для коллоидных полупроводниковых квантовых точек в различных растворах. Большинство полученных зависимостей были интерпретированы в рамках известных теоретических моделей.

Как следует из основ квантовой теории излучения время жизни T_1 возбужденного состояния КИ определяется золотым правилом Ферми

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f_{AF} | \hat{\mathbf{d}}_A \cdot \hat{\mathbf{E}} | i_{AF} \rangle|^2 \rho(\omega_A), \quad (4.1)$$

куда входит матричный элемент оператора взаимодействия КИ с квантованным полем, определённый начальным $|i_{AF}\rangle$ и конечным $|f_{AF}\rangle$ состояниями, и плотность фотонных мод $\rho(\omega_A)$ около частоты перехода ω_A излучателя. В отсутствие среды и иных материальных объектов кроме рассматриваемого КИ электромагнитное поле определяется как «свободное». Радиационный квантовый переход в таких условиях характеризуется величиной $T_1 = \tau_0$, где константа τ_0 символизирует так называемое естественное время жизни возбужденного состояния КИ. Выражение для τ_0 известно и следует непосредственно из правила (4.1):

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{4}{3} \frac{|\mathbf{d}_A|^2 \omega_A^3}{\hbar c^3}, \quad (4.2)$$

где \mathbf{d}_A – момент дипольного перехода КИ, c – скорость света в вакууме. Фактическое значение T_1 для КИ в материальном окружении определяется выражениями для входящих в (4.1) операторов $\hat{\mathbf{d}}_A$ и $\hat{\mathbf{E}}$ и плотности состояний $\rho(\omega_A)$. В случае, когда среда-носитель не модифицирует собственные состояния находящегося в ней КИ, ее роль в преобразовании электронных возбуждений КИ в свет может сводиться к изменению структуры электромагнитного поля на различных масштабах относительно точки расположения примеси. Неизменность волновых функций излучателя под воздействием окружения является приближением. Строго говоря, взаимодействием между окружающей средой и КИ пренебрегать нельзя. Их взаимодействие приводит, например, к

сдвигу уровней энергии КИ. Этот эффект всегда заметен в экспериментах как сдвиг полосы поглощения, в частности, для растворенной молекулы под воздействием растворителя. Некоторые типы КИ не могут существовать вне матрицы в силу своих физических особенностей. Например, дефект кристаллической решетки «примесь-вакансия» не имеет смысла без кристалла.

Изменение эффективного или локального значения поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A)$ внутри матрицы, где \mathbf{r}_A – точка расположения КИ, должно подразумевать изменение только оператора $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$. Однако плотность состояний $\rho(\omega_A)$ тоже не останется неизменной по сравнению со случаем, когда излучатель находится в вакууме. Это очевидно, когда речь идет о состояниях электромагнитного поля, распространяющегося в среде в виде бегущих волн. С другой стороны, при рассмотрении влияния среды разделение оператора энергии на часть, относящуюся к электромагнитному полю (фотонам), и часть, описывающую энергию взаимодействия заряженных частиц (электронов и ядер) в общем случае не однозначно.

Если описывать среду как сплошное пространство без поглощения с характерной феноменологической поляризуемостью, то можно использовать макроскопическое поле, которое является результатом усреднения по объему с размером значительно меньше длины волны электромагнитного излучения, но значительно больше размеров атомов и молекул. В таком случае будет справедливым рассматривать электромагнитные волны (и связанные с ними поля), распространяющиеся в однородной среде со скоростью в n раз меньшей, чем скорость света в вакууме. Таким образом, вместо поля в вакууме рассматривается поле, взаимодействующее с диэлектрическим континуумом.

Картина взаимодействия дополнительно усложняется в том случае, когда среда имеет неоднородности на масштабах, больших или сравнимых с длиной волны излучения. В неоднородной среде могут формироваться состояния макроскопического поля, локализованные в макроскопическом объеме, соразмерном с масштабом неоднородной области. В этом случае решение задачи для макроскопического поля можно свести к решению уравнений с

пространственно-неоднородной и зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью среды $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$. Кроме этого, необходим учет граничных условий на поверхности, которая определяет область неоднородности внутри среды. Эти обстоятельства имеют значительное влияние на фактические моды макроскопического поля в среде и часто именуется в литературе эффектом Парселла. При этом знание макроскопического поля не позволяет корректно рассчитать взаимодействие между полем и КИ, так как с излучателем взаимодействует неусредненное поле. Расчет действующего поля — сложная задача. Строгое согласованное описание в формализме квантовой механики как фотолюминесценции примесного КИ, так и среды может сталкиваться с проблемой корректности используемой модели. Решение, полученное на основе представлений о микроскопической структуре окружения КИ, крайне чувствительно к вариациям внешних условий и формальной постановке задачи в части их соответствия реальной физической картине.

К настоящему времени в литературе сформировалось несколько моделей для объяснения основных эффектов, определяющих значение T_1 и связанную с ним радиационную ширину спектральной линии. Для пояснения главных положений и стандартных подходов к анализу свечения примесного КИ представляется удобным использовать определение радиационного времени жизни, аналогичное золотому правилу (4.1):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{\hbar} |\mathbf{d}_A|^2 \mathbf{e}_A \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_A, \quad (4.3)$$

где $k_A = \omega_A/c$ и \mathbf{e}_A — единичный вектор в направлении \mathbf{d}_A . Здесь присутствует полевой тензор Грина $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, который удовлетворяет уравнению

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \right) \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \vec{\mathbf{I}} \quad (4.4)$$

с необходимыми для конкретного случая граничными условиями. Для общего случая должно выполняться

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty. \quad (4.5)$$

Функция $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ описывает пространственно- и частотно-зависимую диэлектрическую проницаемость среды, удовлетворяющую соотношениям Крамерса-Кронига, а $\vec{\mathbf{I}}$ – единичный тензор. Для КИ в пустом пространстве $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1$. Тогда $\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \vec{\mathbf{G}}_{\text{vac}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ и выражение (4.3) в этом случае дает в точности естественное время жизни (4.2). Если (4.3) переписать в виде

$$\frac{1}{T_1} = 4\pi \frac{\omega_A |\mathbf{d}_A|^2}{\hbar} \frac{1}{2\pi\omega_A} \mathbf{e}_A \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_A, \quad (4.6)$$

то часть выражения представляется как величина

$$\rho(\mathbf{r}_A, \omega_A) = \frac{3}{\pi\omega_A} \mathbf{e}_A \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_A. \quad (4.7)$$

Ее следует интерпретировать как частичную локальную плотность фотонных мод для одиночного КИ в точке \mathbf{r}_A [43]. Тогда, комбинируя (4.2), (4.3) и (4.7), можно записать отношение естественного времени жизни КИ к его локальному значению при размещении КИ в среде:

$$\bar{F}_P(\mathbf{r}_A) = \frac{\tau_0}{T_1} = \frac{3}{2} \frac{c^3}{\omega_A^3} \mathbf{e}_A \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_A. \quad (4.8)$$

Полученное выражение \bar{F}_P нужно понимать как обобщенный фактор Парселла, который определяет уменьшение радиационного времени жизни за счет увеличения плотности конечных состояний поля. Для пустого пространства в точке излучающего диполя определяющая функция в (4.8) равна

$$\text{Im} \vec{\mathbf{G}}_{\text{vac}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) = \frac{2}{3} \frac{\omega_A^3}{c^3} \vec{\mathbf{I}}. \quad (4.9)$$

Для частного случая сплошной диэлектрической среды –

$$\text{Im} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_A, \omega_A) = \sqrt{\varepsilon(\mathbf{r}_A, \omega_A)} \frac{2}{3} \frac{\omega_A^3}{c^3} \vec{\mathbf{I}}. \quad (4.10)$$

Для прозрачных диэлектрических матриц $\sqrt{\varepsilon(\mathbf{r}_A, \omega_A)} \approx n$ и, следовательно, радиационное время жизни примесного КИ должно уменьшаться с ростом показателя преломления среды:

$$T_1(n) = \left(\frac{1}{\bar{F}_P} \right) \tau_0. \quad (4.11)$$

Именно такая зависимость на качественном уровне всегда наблюдается в экспериментах по измерению времени жизни возбужденного состояния примесного КИ. При этом такая тенденция характерна для всех типов излучателей. Также необходимо отметить, что выражение (4.11) имеет более общий характер, чем частная оценка эффекта среды для примесной частицы. В этом подходе возможно описать случай уменьшения времени жизни или увеличение скорости спонтанного свечения внутри одномодовой полости. Тогда отношение эффективного времени к вакуумному приобретает «классический» вид множителя Парселла, зависящий от добротности и модового объема резонатора [44,45].

Из анализа научной литературы следует, что учет одного лишь эффекта Парселла недостаточно для количественного соответствия теории экспериментальным данным. Обычно полученная в эксперименте с люминесценцией ансамбля КИ функция $T_1(n)$ имеет более сложную зависимость, чем τ_0/n . При этом всегда сохраняется общая тенденция к уменьшению T_1 с ростом n . Более качественное представление зависимости $T_1(n)$ может быть обеспечено через дополнительный множитель, отражающий действие локального поля на КИ. К настоящему времени сложилось несколько основных теоретических подходов к описанию радиационной релаксации КИ в диэлектрике. В общем случае эффективное время жизни квантового излучателя может быть записано в следующем виде:

$$T_1(n) = \left(\frac{1}{\bar{F}_P^\varphi f_{loc}^\vartheta} \right) \tau_0, \quad (4.12)$$

где введен множитель f_{loc} , который является величиной отношения напряженности локального или эффективного поля E_{loc} к среднему макроскопическому полю E_M :

$$f_{loc} = \frac{E_{loc}}{E_M}. \quad (4.13)$$

Поправочные множители должны возводиться в степени $\varphi = 0$ или 1 и $\vartheta = 1$ или 2 . Показатели степеней в разных комбинациях соответствуют известным на

сегодняшний день теоретическим моделям, применяемым либо для феноменологического учета T_1 , либо полученным в рамках микроскопических теорий. При этом выбор φ определяет, учитывается или нет фактор Парселла, а значение ϑ отражает способ вывода выражения для f_{loc} . В данном направлении основными можно считать три результата. Поправка к радиационному времени жизни, получаемая в виде

$$T_1(n) = \left(\frac{1}{nf_{loc}^2} \right) \tau_0, \quad (4.14)$$

где

$$f_{loc} = \frac{n^2 + 2}{3}, \quad (4.15)$$

известна как модель «виртуальной полости». В обозначениях в выражении (4.12) она соответствует значениям степеней $\varphi = 1$, $\vartheta = 2$, а функция f_{loc} представляет отношение локального поля Лоренца к максвелловскому среденему полю [7]. Эффективная величина T_1 была получена в большом количестве работ с использованием различных формализмов и математических приемов. Одной из основополагающих работ признана поляритонная теория [46], которая предлагает вывод управляющего уравнения для кооперативной системы примесных молекул в кристалле. Учет влияния локального поля следует из структуры парных взаимодействий примесных центров посредством поляритонных мод и, в итоге, сводится к умножению дипольных моментов оптического перехода всех примесей на f_{loc} . Как следствие, диагональные элементы в операторе релаксации, описывающие индивидуальный распад в каждой примесной молекуле, приобретают множитель, соответствующий (4.14)-(4.15). Данный результат признается авторами других работ как внутренне согласованный. Более того выводы, следующие из [46], часто используются в качестве аргументов в пользу справедливости феноменологических поправок для дипольного момента перехода КИ.

В работах [11,47–49] также приходят к (4.14) с (4.15) для одиночного КИ. В отличии от [46], здесь отправным моментом является тот факт, что, согласно

золотому правилу Ферми (4.1), скорость радиационной релаксации пропорциональна квадрату оператора электрического поля. Авторы этих работ применяют результаты разных теоретических подходов к процедуре квантования электромагнитного или вычисления волновых функций Грина в среде однородного диэлектрика. Таким образом они получают поправку в виде множителя $\bar{F}_p = n$. Дополнительно оператор электрического поля умножается на f_{loc} в качестве аргументированной феноменологической процедуры. Значение отношения локального поля к макроскопическому среднему в этих работах чаще всего основывалось на концепции локального поля Лоренца.

Вместе с тем имеются работы, где возведение поправки f_{loc} в квадрат выводится из более детальных микроскопических представлений. Так, в статье [50] автор использовал модифицированное управляющее уравнение для матрицы плотности коллективной системы КИ и решение уравнения Дайсона для запаздывающих функций Грина. В ходе вычисления гриновских функций им была применена процедура исключения нефизичного самовоздействия КИ, что обеспечило множитель (4.13). В еще одном подходе [51] вывод (4.14)-(4.15) основан на определении потока энергии от излучателя через вектор Пойнтинга с использованием результатов оригинальной процедуры квантования поля излучения в диэлектрике.

В данном направлении среди теоретических исследований есть работы, которые заслуживают отдельного внимания, так как в них были заложены концепции экспериментального анализа. К ним относится работа [52], в которой произведено вычисление скорости радиационной релаксации на основе анализа функции Грина и матрицы рассеяния поля в кристаллической решетке с кубической симметрией. В последствии данное исследование дало старт широко признанной концепции о справедливости поправки «виртуальной полости» (4.14)-(4.15) для КИ, внедренных в среду. При этом для примесных КИ, замещающих атомы решетки, также должно выполняться (4.13), но вместе с

$$f_{loc} = \frac{3n^2}{2n^2 + 1}. \quad (4.16)$$

Данное выражение соответствует определению модели «пустой полости», как ее принято называть в литературе. Модель была последовательно выведена в работе Глаубера и Левенштайна [53]. Данный результат был получен как следствие процедуры квантования поля в диэлектрике с учетом предположения о наличии малой пустой сферы вокруг излучателя. Здесь f_{loc} определяет значение локального поля, которое является упрощенным вариантом формулы Онзагера [54]. В более поздних работах соотношение (4.16) в применении к (4.14) также получалось методом гриновских функций как, например, это было сделано в работе [55].

Первой значимой попыткой учесть изменения радиационной скорости электродипольных переходов примесных КИ без использования результатов квантования поля в диэлектрике и выводов макроскопических теорий были работы Боудена и Креншоу [56,57]. В развитом ими подходе частицы среды, излучатели и поле излучения описывались квантово-механически с использованием операторного формализма Гейзенберга. Процедура адиабатического исключения операторов поля и атомов среды из уравнений для излучателя дает поправку

$$T_1(n) = \left(\frac{1}{f_{loc}} \right) \tau_0, \quad (4.17)$$

где f_{loc} находится по формуле (4.14). В силу специфики использованного метода за этой поправкой закрепилось название «полностью микроскопической» модели. Здесь $\varphi = 0$, $\vartheta = 1$. Критика этой модели в литературе основана на том, что она конфликтует с золотым правилом Ферми, которое обеспечивает как $\varphi = 1$, так и $\vartheta = 2$. Однако, необходимо отметить, что последнее верно только в предположении о корректности процедур квантования электромагнитного поля в диэлектрике и наделение оператора поля множителем f_{loc} . В работе [58] была осуществлена попытка продемонстрировать совместимость результатов микроскопического операторного метода с выводами макроскопических теорий. Авторы приводят результат, соответствующий как модели «виртуальной

полости», так и модели «пустой полости» с точностью до второго слагаемого в разложении поправки по степени восприимчивости среды.

Все описанные модели сравнивались с экспериментальными данными о зависимости $T_1(n)$ [13,14,59–69]. Из этих и других публикаций следует, что каждая из моделей находит экспериментальные подтверждения. Для некоторых зарегистрированных зависимостей $T_1(n)$ теоретические модели могли конкурировать друг с другом. В других случаях, напротив, демонстрировалось очевидное согласие одной из моделей с экспериментом и полная несостоятельность других. Следует отметить, что сравнения теоретических зависимостей $T_1(n)$ с экспериментом чаще показывают лучшее согласие с моделью «пустой полости».

Перечисленные выше работы были в основном нацелены на уточнение скорости радиационного распада возбужденного КИ в диэлектрике. Также в них обсуждались вопросы о поглощении и дисперсии среды вокруг излучателя. Уравнения для описания эволюции ансамблей примесных КИ предлагались только в работах [46,56,57]. Для изучения оптического отклика примесных сред на внешнее оптическое возбуждение необходимо также знать, какие поправки вносит среда в механизм формирования возбужденных состояний. Примером таких работ могут быть [70,71], где рассматривалась возможность управления характеристиками лазерного пучка с помощью композитных материалов, создающих различные локальные поля. Операторный формализм [46] создавался для кристаллов, а оптические блоховские уравнения в [57] содержат поправку согласно «полностью микроскопической» модели (4.17), которая не учитывает эффект Парселла. Обобщение системы уравнений Максвелла-Блоха в [71] было произведено феноменологически. Таким образом, возникла необходимость развития теории фотолюминесценции примесных КИ в диэлектрической среде. Наиболее перспективным и целостным подходом в данном направлении представлялось построение и решение системы квантово-кинетических уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для одиночных

КИ и их ансамблей, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля.

4.2 Модель и ББГКИ

Для описания фотолюминесценции примесных КИ необходимо рассмотреть систему, в которую входят как минимум три составляющих – излучатели, среда и поле излучения. Если ограничиваться моделью с этим минимальным числом подсистем, то необходимо рассмотреть два ансамбля частиц с разными фотофизическими свойствами и квантованное поле. Первый ансамбль должен представлять набор КИ. Пусть это будут невырожденные двухуровневые атомы с частотой единственного квантового перехода, близкой к частоте внешнего лазерного пучка. Величины и операторы, связанные с КИ, будут обозначаться индексом A . Вторым типом частиц нужно рассматривать в качестве образующих элементов прозрачной среды, заполняющей пространство между излучателями A . Величины и операторы, связанные со средой, будут обозначаться индексом B . При этом частицы B , так же, как и излучатели A , достаточно описывать в рамках модели двухуровневого атома, но с частотой перехода, сильно отстроенной от частоты лазера. В рамках поставленной задачи учет множественных других переходов, которые возможно имеются в реальной среде, но далеки от резонанса с внешним полем, несущественен. Частицы в ансамбле A характеризуются частотами перехода ω_A и моментами дипольного перехода \mathbf{d}_A . Соответственно, частицы в ансамбле B характеризуются частотами перехода ω_B и моментами дипольного перехода \mathbf{d}_B . Между параметрами двух типов частиц должны соблюдаться следующие соотношения:

$$|\omega_B - \omega_L| \gg |\omega_A - \omega_L|, \quad (4.18)$$

где ω_L – частота лазера. Кроме этого, концентрации частиц в ансамблях N_A и N_B должны быть

$$N_B \gg N_A. \quad (4.19)$$

Вопрос об однородности частиц в ансамблях станет важным в дальнейшем. На данном этапе согласно формализму, описанному в Главе 2, все частицы формально воспринимаются как различимые. Для этого разные частицы в каждом из ансамблей будут обозначаться как $A, A', A'', \dots, B, B', B'', \dots$ и т.д. Далее принимается стандартное предположение, что все частицы неподвижны и взаимодействуют друг с другом только через электромагнитное поле. Взаимодействие частиц A и B с полем рассматривается в рамках электрического дипольного приближения. Электрическое поле присутствует в рассматриваемой системе в виде полного набора фотонных мод, соответствующих стандартной процедуре квантования бегущих волн в вакууме. Величины и операторы, связанные с фотонными модами, будут обозначаться индексом F . При этом индексы F, F', F'', \dots будут указывать на отношение к разным модам. Присутствие внешнего лазерного пучка будет учитываться через определение начальных условий для отдельных мод. Таким образом, поставленной задачей следует считать определение эволюции трехкомпонентной системы. Гамильтониан для такого набора подсистем состоит из операторов энергии свободных частиц:

$$\hat{H}_0 = \sum_A \hat{H}_A^0 + \sum_B \hat{H}_B^0 + \sum_F \hat{H}_F^0, \quad (4.20)$$

в котором

$$\begin{aligned} \hat{H}_A^0 &= \hbar\omega_A \hat{\sigma}_A^+ \hat{\sigma}_A^-, \\ \hat{H}_B^0 &= \hbar\omega_B \hat{\sigma}_B^+ \hat{\sigma}_B^-, \\ \hat{H}_F^0 &= \hbar\omega_F \hat{a}_F^\dagger \hat{a}_F, \end{aligned} \quad (4.21)$$

и операторов энергий взаимодействия:

$$\hat{V} = \sum_A \sum_F \hat{V}_{AF} + \sum_B \sum_F \hat{V}_{BF}, \quad (4.22)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{V}_{AF} &= -\hat{\mathbf{d}}_A \cdot \hat{\mathbf{E}}_F, \\ \hat{V}_{BF} &= -\hat{\mathbf{d}}_B \cdot \hat{\mathbf{E}}_F. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Операторы $\hat{\sigma}_A^+$, $\hat{\sigma}_A^-$, $\hat{\sigma}_B^+$, $\hat{\sigma}_B^-$, \hat{a}_F^\dagger и \hat{a}_F являются атомными проекционными операторами и операторами рождения и уничтожения фотонов, использованными в предыдущих главах и обладающие теми же свойствами. Операторы дипольных моментов частиц запишутся также в стандартном виде, но с советующими индексами:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{d}}_A &= (\mathbf{d}_A \hat{\sigma}_A^+ + \mathbf{d}_A^* \hat{\sigma}_A^-) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A), \\ \hat{\mathbf{d}}_B &= (\mathbf{d}_B \hat{\sigma}_B^+ + \mathbf{d}_B^* \hat{\sigma}_B^-) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B).\end{aligned}\quad (4.24)$$

Оператор напряжённости электрического поля для одной моды стандартно

$$\hat{\mathbf{E}}_F(\mathbf{r}) = i \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_F}{\mathbb{V}}} \mathbf{e}_F (\hat{a}_F e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}_F^\dagger e^{-i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}).\quad (4.25)$$

Индекс F , как и прежде, ассоциируется с волновым вектором \mathbf{k}_F и компонентой поляризации s . Частота моды $\omega_F = c|\mathbf{k}_F|$, а \mathbb{V} – объем квантования. Вектора \mathbf{r}_A и \mathbf{r}_B определяют фиксированные положения частиц.

Полная система с энергией, представленной операторами (4.20)-(4.23), описывается общей матрицей плотности $\rho(t)$. При переходе в представление взаимодействия для матрицы ρ через унитарное преобразование

$$\rho = e^{i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}} \rho e^{-i\frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}}.\quad (4.26)$$

Операторы (4.24)- (4.25) обретают временную зависимость:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{d}}_A(t) &= (\mathbf{d}_A \hat{\sigma}_A^+ e^{i\omega_A t} + \mathbf{d}_A^* \hat{\sigma}_A^- e^{-i\omega_A t}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A), \\ \hat{\mathbf{d}}_B(t) &= (\mathbf{d}_B \hat{\sigma}_B^+ e^{i\omega_B t} + \mathbf{d}_B^* \hat{\sigma}_B^- e^{-i\omega_B t}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B), \\ \hat{\mathbf{E}}_F(\mathbf{r}, t) &= i \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_F}{\mathbb{V}}} \mathbf{e}_F (\hat{a}_F e^{-i\omega_F t + i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}} - \hat{a}_F^\dagger e^{i\omega_F t - i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}).\end{aligned}\quad (4.27)$$

В предположении, что в начальный момент времени все атомные частицы не взаимодействуют с полем и, соответственно, не скоррелированы, матрицу плотности $\rho(t=0)$ можно факторизовать и задать начальные условия для одночастичных матриц. При этом некоторые полевые моды можно определить

как находящиеся в когерентном состоянии $\rho_L(0) = |\alpha_L\rangle\langle\alpha_L|$ со средним числом фотонов в моде $|\alpha_L|^2$. Для анализа уравнения фон Неймана вместе с начальными условиями необходимо снова воспользоваться формализмом ББГКИ для редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц. Уравнение фон-Неймана для полной системы можно заменить приближением цепочки уравнений ББГКИ. Для этого полную цепочку необходимо оборвать на уровне корреляций между тремя подсистемами. Минимальная система, которая описывает влияние нерезонансных частиц на внешнее возбуждение и радиационную релаксацию КИ, должна состоять из шести типов уравнений. В картине взаимодействия необходимые уравнения для матриц плотности и корреляций записываются следующим образом:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_A - \sum_F [\text{Tr}_F (\hat{V}_{AF}(t) \rho_F), \rho_A] = \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}(t), g_{AF}], \quad (4.28)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_B - \sum_F [\text{Tr}_F (\hat{V}_{BF}(t) \rho_F), \rho_B] = \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{BF}(t), g_{BF}], \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \rho_F - \sum_A [\text{Tr}_A (\hat{V}_{AF}(t) \rho_A), \rho_F] - \sum_B [\text{Tr}_B (\hat{V}_{BF}(t) \rho_B), \rho_F] = \\ = \sum_A \text{Tr}_A [\hat{V}_{AF}(t), g_{AF}] + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF}(t), g_{BF}], \end{aligned} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} g_{AF} - \sum_A [\text{Tr}_A (\hat{V}_{AF}(t) \rho_A), g_{AF}] - \sum_B [\text{Tr}_B (\hat{V}_{BF}(t) \rho_B), g_{AF}] - \\ - \sum_F [\text{Tr}_F (\hat{V}_{AF}(t) \rho_F), g_{AF}] = [\hat{V}_{AF}(t), \rho_A \rho_F] - \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$- [\text{Tr}_F (\hat{V}_{AF}(t) \rho_F) + \text{Tr}_A (\hat{V}_{AF}(t) \rho_A), \rho_A \rho_F] + \sum_B \text{Tr}_B [\hat{V}_{BF}(t), g_{AB} \rho_F],$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} g_{BF} - \sum_A [\text{Tr}_A (\hat{V}_{AF}(t) \rho_A), g_{BF}] - \sum_B [\text{Tr}_B (\hat{V}_{BF}(t) \rho_B), g_{BF}] - \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_F [\text{Tr}_F(\hat{V}_{BF}(t)\rho_F), g_{BF}] = [\hat{V}_{BF}(t), \rho_B\rho_F] - \\
& - [\text{Tr}_F(\hat{V}_{BF}(t)\rho_F) + \text{Tr}_B(\hat{V}_{BF}(t)\rho_A), \rho_B\rho_F], \\
i\hbar \frac{d}{dt} g_{AB} - \sum_F [\text{Tr}_F(\hat{V}_{AF}(t)\rho_F) + \text{Tr}_F(\hat{V}_{BF}(t)\rho_F), g_{AB}] = \\
= \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}(t), g_{BF}\rho_A] + \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{BF}(t), g_{AF}\rho_B] + \\
+ \sum_F \text{Tr}_F [\hat{V}_{AF}(t) + \hat{V}_{BF}(t), g_{ABF}].
\end{aligned} \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} g_{ABF} = [\hat{V}_{BF}(t), g_{AB}\rho_F] \\
- [\text{Tr}_F(\hat{V}_{BF}(t)\rho_F) + \text{Tr}_B(\hat{V}_{BF}(t)\rho_A), g_{AB}\rho_F].
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Уравнения (4.28)-(4.30) записаны точно, без использования каких-либо приближений. Число уравнений вида (4.28) и (4.29) соответствует количеству материальных частиц обоих типов. Их точное число формально задается путем определения концентраций N_A и N_B . Полевое уравнение в виде (4.30) записывается отдельно для каждой моды. Для полного набора мод свободного квантованного поля число уравнений (4.30) бесконечно. После процедуры предельного перехода к сплошной среде и суммирования полевых матриц плотности остается лишь конечное число уравнений (4.28), что соответствует ансамблю КИ. Если рассматривать ансамбль без выделения в нем особых ролей для отдельных частиц, то достаточно получить уравнение движения для произвольного одиночного КИ. Каждый КИ в ансамбле связан со всеми модами поля и со всеми частицами B через корреляционные матрицы $g_{AF}(t)$. Каждая матрица $g_{AF}(t)$ содержит связь одного КИ и одной полевой моды, а также сумму всех корреляций $g_{AB}(t)$ между КИ и частицами B через эту полевую моду. Влияние частиц B на излучатель также прослеживается в операторе взаимодействия КИ с самосогласованным полем. Потенциал $\text{Tr}_F(\hat{V}_{AF}(t)\rho_F)$

связан с полным ансамблем B через потенциалы $\text{Tr}_B (\hat{V}_{BF}(t)\rho_B)$ в уравнении (4.30) для ρ_F .

Уравнения (4.33) для парных корреляций КИ с частицами B не требуют применения допущений и записаны в полном виде. Уравнения для матриц g_{AF} и g_{BF} , представляющие корреляции частиц с фотонными модами, записаны в рамках Борновского приближения с частичным учетом поляризационных слагаемых для матриц g_{AF} . Разрыв цепочки ББГКИ с полной иерархией был проведен на основании предположений о пренебрежимо слабых корреляциях между тремя и большим числом подсистем независимо от их типа. Исключение составляет корреляционная матрица $g_{ABF}(t)$. Ее необходимо учитывать в виде приближенного уравнения (4.34), чтобы определить затухание матрицы g_{AB} , связанное с системой B . Среди парных корреляций вклад матриц $g_{FF'}$, $g_{AA'}$ и $g_{BB'}$ предполагается пренебрежимо малыми. Учет ненулевых корреляций между однотипными подсистемами, т. е. между фотонными модами, излучателями и компонентами среды, подразумевает значительное влияние таких процессов, как многократное рассеяние излучения в образце, возникновение дальних диполь-дипольных взаимодействий и т.д. В отсутствие этих корреляционных матриц система уравнений (4.28)-(4.34) описывает примесную среду, для которой эти процессы несущественны. Пренебрежение операторами \hat{L} и \hat{M} соответствует предположению о не слишком сильной связи КИ с полем. Такое же предположение справедливо для частиц B . При этом выбранное приближение обрыва описывает радиационную релаксацию КИ. Предполагается, что излучатели не участвуют в формировании собственного отклика среды B и поэтому в уравнении для корреляционной матрицы $g_{BF}(t)$ не учитывается ее связь с ансамблем КИ через матрицы $g_{AB}(t)$.

4.3 Основное управляющее уравнение

Согласно развитому в Главе 3 подходу уравнение движения для матрицы плотности примесного КИ в представлении взаимодействия записывается в стандартном общем виде

$$i \frac{d}{dt} \rho_A = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_A(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t), \rho_A] + \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_A(t), \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}_A, t)]. \quad (4.35)$$

Отличие этого уравнения от рассмотренных в предыдущих главах состоит в выражениях для самосогласованного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и корреляционной матрице $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$. Использование уравнений ББККИ (4.30) и (4.31) для вычисления средних по операторам поля дает вектор напряженности в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_0^t dt' \sum_A \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \mathbf{p}_A(t') + \\ & + \int_0^t dt' \sum_B \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') \mathbf{p}_B(t'). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Уравнение для корреляционной матрицы при этом становится

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t) = & \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \rho_A(t') (\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \mathbf{p}_A(t')) + \\ & + \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') (\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \mathbf{p}_A(t')) \rho_A(t') + \\ & + \int_0^t dt' \sum_B \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') \hat{\Pi}_{AB}(t'). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Здесь в обоих уравнениях появились слагаемые с квантовомеханическими средними операторов, связанных с ансамблем B . Наряду с дипольными моментами $\mathbf{p}_A(t) = \langle \hat{\mathbf{d}}_A(t) \rangle$ в самосогласованное поле и корреляционную матрицу входят средние величины

$$\mathbf{p}_B(t) = \langle \hat{\mathbf{d}}_B(t) \rangle = \text{Tr}_B (\hat{\mathbf{d}}_B(t) \rho_B(t)), \quad (4.38)$$

$$\hat{\Pi}_{AB}(t) = \text{Tr}_B (\hat{\mathbf{d}}_A(t) g_{AB}(t)). \quad (4.39)$$

Здесь $\mathbf{p}_B(t)$ – индуцированный дипольный момент частицы B , а $\hat{\Pi}_B(t)$ – вклад поляризованной частицы B в корреляцию КИ с полем. Необходимо отметить, что

здесь принимается дополнительное допущение для корреляционной матрицы $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$. В уравнении (4.37) не учитываются естественные слагаемые (см. Главу 3), описывающие переходы между собственными состояниями КИ, вызванные некогерентным излучением. Предполагается, что фотоны фотолюминесценции безвозвратно покидают примесную среду и не участвуют во взаимодействии с ансамблями A и B . При этом решение для электрического поля (4.36) записано точно.

Если ансамбль B рассматривать как равномерное распределение одинаковых частиц по пространству, то допустимо произвести формальный переход к пределу сплошной среды через замену всех сумм по B на интегрирование по пространству согласно правилу:

$$\sum_B \rightarrow \frac{n_B}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_B, \quad (4.40)$$

где \mathcal{V} обозначает объем, занимаемый средой, и область интегрирования, а n_B – число частиц. Тогда электрическое поле можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_0^t dt' \sum_A \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \mathbf{p}_A(t') + \\ + \int_0^t dt' \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_B \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') \mathbf{P}_B(t'), \end{aligned} \quad (4.41)$$

в котором

$$\mathbf{P}_B(t) = \frac{n_B}{\mathcal{V}} \mathbf{p}_B(t) \quad (4.42)$$

представляет макроскопическую поляризацию среды.

В уравнении для матрицы плотности КИ должно быть значение $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t)$, то есть значение напряженности электрического поля в точке локализации излучателя. Однако, вектор напряжённости $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, получаемый из (4.41), не представляет поле, с которым взаимодействует излучатель. Во-первых, структура уравнения (4.41) позволяет сделать однозначный вывод, что

определяемое им электрическое поле является решением уравнений Максвелла или волнового уравнения в среде с поляризацией \mathbf{P}_B и точечными источниками. Действительно, в спектральном представлении или координатах (\mathbf{r}, ω) уравнение (4.41) соответствует уравнению Гельмгольца:

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{S}_A(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_B(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.43)$$

Здесь формально введена функция источника, образованная частицами A . Для случая, когда ансамбль КИ равномерно распределён в пространстве при достаточно большой концентрации частиц, его вклад в картину распространения волн можно рассматривать в качестве компонента сплошной среды. Для этого достаточно осуществить переход от суммирования к интегрированию по пространству, как было сделано с ансамблем B , и определить вектор поляризации

$$\mathbf{P}_A(t) = \frac{n_A}{\mathcal{V}} \mathbf{p}_A(t). \quad (4.44)$$

Тогда $\mathbf{S}_A(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{P}_A(\mathbf{r}, \omega)$ и

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{P}_A(t') + \\ + \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{P}_B(t'). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Аналогичное уравнение в спектральном представлении:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}_A(\omega) + \\ + \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}_B(\omega). \end{aligned} \quad (4.46)$$

Соответствующее неоднородное уравнение Гельмгольца:

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2}\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_A(\mathbf{r}, \omega) + 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_B(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.47)$$

Вектор напряжённости $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ – решение однородного уравнения (4.46). Поляризация нерезонансной среды связана с создающим ее полем через диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$

$$\mathbf{P}_B(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.48)$$

Окончательно для волн в примесной среде получается

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_A(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.49)$$

Поле, полученное из решения этого уравнения, не может быть действующим полем для отдельного КИ, так как является усредненным по некоторому объему вокруг примесной частицы. В процедуру усреднения также входит учет вклада от системы КИ, которая в данном случае объединяет все частицы, включая рассматриваемую. Такое несоответствие полей корректируется структурой БГКИ, как это было показано в Главе 3. В этой связи необходимо учитывать еще одно обстоятельство – в месте расположения КИ не должно быть вещества среды. Это вторая причина, почему (4.41) нельзя считать действующим полем для отдельной примесной частицы. Из структуры БГКИ не следует условие, что $\mathbf{r}_B \neq \mathbf{r}_A$. Таким образом, коррекция уравнения для поля должна производиться исходя из эмпирических суждений или путем формирования модели размещения примеси в среде. Для сплошной среды будет логично исключить из интегрирования в (4.40) небольшую область вокруг точки \mathbf{r}_A . Без дополнительных сведений такую область можно определить как сферу с радиусом R . В вычислениях можно использовать два предположения о величине радиуса пустого пространства. Можно использовать либо предел $R \rightarrow 0$, либо условие $R \ll \lambda$, где λ – длина волны.

Локальное действующее на КИ поле следует из (4.41), если из результата интегрирования по полному объему \mathcal{V} вычесть сферическую область, определяемую ступенчатой функцией $\theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'|)$. Тогда искомым вектор напряженности электрического поля равен

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, t) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{P}_A(t') \\
&+ \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{P}_B(t') \\
&- \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', t - t') \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'|) \mathbf{P}_B(t').
\end{aligned} \tag{4.50}$$

С учетом (4.45) и (4.46)

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) - \\
&- \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', t - t') \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'|) \mathbf{P}_B(t')
\end{aligned} \tag{4.51}$$

и

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) - \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', \omega) \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'|) \mathbf{P}_B(\omega). \tag{4.52}$$

Результат вычисления интеграла по пространству приведен в Главе 3. Для взятия интеграла использовалось $R \rightarrow 0$. Подстановка результата дает

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_B(\omega). \tag{4.53}$$

С учетом (4.48) получается

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, \omega) = \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) \equiv l_{loc}(\varepsilon) \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega). \tag{4.54}$$

Согласно волновым уравнениям (4.49) и (4.4) максвелловское поле равно

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) = \mathbf{E}_B(\mathbf{r}_A, \omega) + \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}_A(\omega). \tag{4.55}$$

В результате проведенных преобразований получена поправка локального поля, сформированного средой для действующего на КИ возбуждения. В пределе $R \rightarrow 0$ для радиуса свободной от вещества сферы вокруг КИ получается фактор $l_{loc}(\varepsilon)$, который отвечает концепции локального поля Лоренца.

Учитывать пустое пространство в сплошной среде в окрестности излучателя можно альтернативным способом. В уравнении (4.49) для

определения максвелловского поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega)$ в функции $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ можно сделать «вырез» небольшой сферы вокруг каждой частицы примеси:

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon(\omega) - \sum_A (\varepsilon(\omega) - 1) \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|) \right) \right) \mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) =$$

$$= 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_A(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.56)$$

Решение уравнения $\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega)$ в среде с геометрией «сыра» с неперекрывающимися пустыми сферами дает еще одну концепцию локального поля в среде. Если предположить, что в силу малости радиуса $R \ll \lambda$ относительно длины волны излучения $\mathbf{E}'(\mathbf{r}, \omega) \cong \mathbf{E}'(\mathbf{r}_A, \omega)$ в любой точке внутри сферы, то с учетом (4.48) уравнение (4.56) принимает вид

$$\left(\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \right) \mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{P}_A(\mathbf{r}, \omega) -$$

$$- \sum_a (\varepsilon(\omega) - 1) \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, \omega). \quad (4.57)$$

Решение этого уравнения

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_B(\mathbf{r}_A, \omega) + \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{P}_A(\omega) -$$

$$- \sum_A \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', \omega) \theta(R - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}'|) \mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}_A, \omega). \quad (4.58)$$

После интегрирование в окрестности точки \mathbf{r}_A с учетом (4.55) получается

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) + \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega)} \mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.59)$$

и окончательно

$$\mathbf{E}'_{loc}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{3\varepsilon(\omega)}{2\varepsilon(\omega) + 1} \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) = l_{loc}(\varepsilon) \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega). \quad (4.60)$$

В результате проведенных преобразований получена поправка локального поля, сформированного средой для действующего на КИ возбуждения. В пределе $R \ll \lambda$ для радиуса сферы вокруг КИ, свободной от вещества, получается фактор $l_{loc}(\varepsilon)$, который отвечает концепции локального поля Онзагера.

Аналогичные преобразования необходимо произвести с корреляционной матрицей $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$. Ее полевая часть аналогична по своим свойствам с вектором $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и, следовательно, $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$ также является решением волновых уравнений. Отличие волновых свойств корреляционной матрицы от электрического поля состоит в том, что неоднородные части уравнений для $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$ со стороны ансамбля A представлены одиночным точечным источником. Если в постановке задачи определен единственный излучатель, то этой разницы не возникает. Неоднородное слагаемое со стороны ансамбля B во всех уравнениях всегда представлено полной совокупностью вкладов от всех частиц, что делает возможным переход к сплошной среде. Для волны корреляции $\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t)$ среда представлена матрицами корреляции $g_{AB}(t)$ в виде величины $\hat{\Pi}_{AB}(t)$, определенной в (4.39). Ниже будет показано, что при слабом влиянии примесей на формирование отклика среды справедлива связь

$$\frac{n_A}{\mathcal{V}} \hat{\Pi}_{AB}(\mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}, t). \quad (4.61)$$

В результате процедуры исключения величин, связанных со средой частиц B , получение функции $\varepsilon(\omega)$ и тензора $\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}', \omega)$ является выражение

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}'_A(\mathbf{r}_A, \omega) = & l_{loc}(\varepsilon) \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^+(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega) \rho_A \left(\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \mathbf{p}_A(t') \right) + \\ & + l_{loc}(\varepsilon) \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^-(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega) \left(\hat{\mathbf{d}}_A(t') - \mathbf{p}_A(t') \right) \rho_A, \end{aligned} \quad (4.62)$$

где множители $l_{loc}(\varepsilon)$ совпадают с полученными в (4.54) и (4.60). Из структуры основного кинетического уравнения (4.35) следует вывод, что действующее поле и корреляционная матрица содержат подобные слагаемые, которые компенсируют друг друга в Марковском приближении при $\rho_A(t') = \rho_A(t)$. В этом случае общий вид уравнения движения КИ можно записать в общем виде

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} \rho = & -\hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t), \rho] \\
& - \hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{d}}_A(t), \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^+(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, t - t') \rho \hat{\mathbf{d}}_A(t') \right] \\
& - \hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{d}}_A(t), \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^-(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, t - t') \hat{\mathbf{d}}_A(t') \rho \right],
\end{aligned} \tag{4.63}$$

где

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_B(\mathbf{r}_A, t) + \int_0^t dt' \sum_{A' \neq A} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \mathbf{p}_{A'}(t'). \tag{4.64}$$

Здесь компенсированные слагаемые исключают самовоздействие КИ. Оператор \hat{l}_ε формально показывает изменение локальным полем среды операторов взаимодействия КИ с внешним световым полем и оператора радиационной релаксации. Это уравнение будет использовано в Главе 6. Там же будут получены значения параметров уравнения движения. Все изменения скоростей процессов, связанных с излучением КИ, происходят за счет наличия в (4.63) – (4.64) тензора Грина распространения волн в среде и факторов локального поля, связанного со средой. Здесь ограничимся выражением для скорости радиационной релаксации КИ в прозрачном диэлектрике:

$$\gamma_\varepsilon = \frac{2|\mathbf{d}_A|^2}{\hbar} \mathbf{e}_A \cdot \text{Im}\{l(\omega_A) \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_A)\} \cdot \mathbf{e}_A = n l_{loc}(n) \gamma_0. \tag{4.65}$$

где было использовано $\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n$. Функция $l_{loc}(n)$ выбирается из вариантов моделей (4.54) и (4.60). Скорость γ_0 – вакуумная скорость радиационной релаксации $\gamma_0 = \tau_0^{-1}$, определяемая из (4.2)

Функция диэлектрической проницаемости среды может быть получена из уравнений цепочки ББГКИ (4.28)-(4.34). Для этого достаточно установить связь между индуцированным дипольным моментом \mathbf{p}_B частицы B и индуцировавшим его полем. С учетом (4.38) для решения этой задачи необходимо получить уравнение движения для матрицы плотности ρ_B , следующее из уравнения (4.29):

$$i \frac{d}{dt} \rho_B = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_B(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_B, t), \rho_B] + \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_B(t), \hat{\Phi}_B(\mathbf{r}_B, t)]. \tag{4.66}$$

Для вычисления средних, связанных со степенями свободы поля, используются уравнения (4.30) и (4.32). Стандартные преобразования дают общий для всех подсистем вектор напряженности электрического поля

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int_0^t dt' \sum_A \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A, t - t') \mathbf{p}_A(t') + \\ + \int_0^t dt' \sum_B \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') \mathbf{p}_B(t') \end{aligned} \quad (4.67)$$

и матрицу корреляции поля с частицей среды

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_B(\mathbf{r}, t) = \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') \rho_B(t') (\hat{\mathbf{d}}_B(t') - \mathbf{p}_B(t')) + \\ + \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B, t - t') (\hat{\mathbf{d}}_B(t') - \mathbf{p}_B(t')) \rho_B(t'). \end{aligned} \quad (4.68)$$

Структура уравнений позволяет сделать вывод, что уравнение движения (4.66) трансформируется в уравнение Линдблада с константой затухания γ_B :

$$i \frac{d}{dt} \rho_B = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_B(t) \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_B, t), \rho_B] + i \hat{\mathcal{L}}_B[\rho_B]. \quad (4.69)$$

Из этого следует, что справедливо уравнение второго порядка для индуцированного дипольного момента \mathbf{d}_B :

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{p}}_B(t) + \gamma_B \dot{\mathbf{p}}_B(t) + \left(\omega_B^2 + \frac{\gamma_B^2}{4} \right) \mathbf{p}_B(t) = \\ = \frac{2\omega_B}{\hbar} (\mathbf{d}_B \times \mathbf{d}_B) \mathbf{E}(\mathbf{r}_B, t) \{b_{11} - b_{22}\}, \end{aligned} \quad (4.70)$$

где b_{11} и b_{22} – матричные элементы ρ_B , а $\mathbf{d}_B = \mathbf{d}_B^*$.

В предположении о слабой корреляции между частицами среды и КИ из уравнений (4.33) и (4.34) следует уравнение движения для корреляционной матрицы

$$i \frac{d}{dt} g_{AB} = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}_B(t) \cdot \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}_B, t), \rho_B] + i \hat{\mathcal{L}}_B[g_{AB}]. \quad (4.71)$$

Этого означает, что также имеет справедливо уравнение

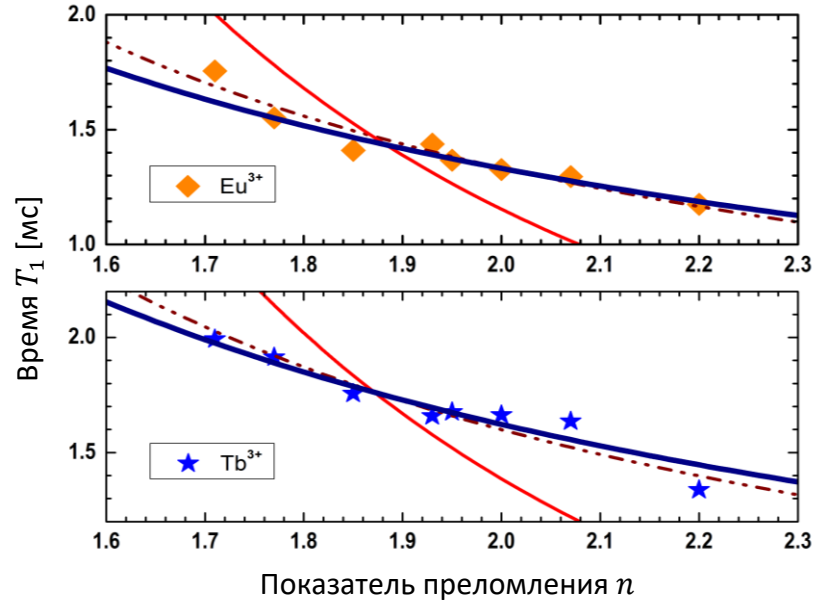


Рисунок 4.1 Зависимости радиационного времени жизни примесных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в неорганических стеклах и кристаллах с различными показателями преломления n . Цветные кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости: синяя сплошная линия – модель «замещающего излучателя», штрихпунктирная линия – модель «пустой полости», красная сплошная линия – модель «виртуальной полости».

$$\begin{aligned} \ddot{\Pi}_{AB}(t) + \gamma_B \dot{\Pi}_{AB}(t) + \left(\omega_B^2 + \frac{\gamma_B^2}{4} \right) \Pi_{AB}(t) = \\ = \frac{2\omega_B}{\hbar} (\mathbf{d}_B \times \mathbf{d}_B) \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}_B, t) \{b_{11} - b_{22}\}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Из сравнения уравнений видно, что функция отклика в обоих случаях одинаковая:

$$\alpha_B(\omega) = \frac{2\omega_B}{\hbar} |\mathbf{d}_B|^2 \frac{1}{\omega_B^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_B + \gamma_B^2/4}. \quad (4.73)$$

Вид функции $\alpha_B(\omega)$ соответствует отклику диэлектрика согласно модели Лоренца. Определяемая (4.73) восприимчивость среды удовлетворяет соотношениям Крамерса-Кронинга. Таким образом, переход к сплошной среде через нерезонансные квантовые системы B обеспечивает выполнение соотношений (4.48) и (4.61).

4.4 Сравнение с экспериментом

В этой главе в дополнение к зависимостям $T_1(n)$ примесных КИ, которые были описаны во введении, добавлены результаты квантово-кинетической теории, основанной на уравнениях БГКИ. В приближении полностью прозрачной сплошной среды выражение (4.65) сводится к

$$T_1(n) = \left(\frac{1}{nf_{loc}} \right) \tau_0, \quad (4.74)$$

где

$$f_{loc} = \begin{cases} \frac{n^2 + 2}{3}, \\ \frac{3n^2}{2n^2 + 1}. \end{cases} \quad (4.75)$$

На Рис. 4.1 приведены экспериментальные результаты, известные из литературы, по измерению зависимости $T_1(n)$ для ансамблей редкоземельных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , внедренных в качестве примесей в бинарные стекла $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$ с разными показателями преломления. Показатель преломления стекла определялся соотношением компонентов PbO и V_2O_3 [65,72]. На Рис. 4.2 показаны полученные в эксперименте зависимости $T_1(n)$ для полупроводниковых квантовых точек CdTe и CdSe в пяти различных органических растворителях с разными показателями преломления [66]. На Рис. 4.4 собраны результаты разных работ по измерению T_1 для органических хромофорных молекул террилена, внедренных в различные органические матрицы с разным n . Все значения T_1 были получены в объемных примесных образцах для ансамблей молекул. Источники экспериментальных данных на Рис. 4.4 указаны в работе [A13,14].

Из анализа Рис. 4.1-4.3 можно сделать вывод, что для КИ, различающихся по своей природе, все теоретические модели $T_1(n)$ аппроксимируют измеренные значения с разной степенью соответствия. Например, для примесных редкоземельных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} хорошо подходят кривые с использованием как модели «пустой полости», определяемой выражениями (4.14) и (4.16), так и

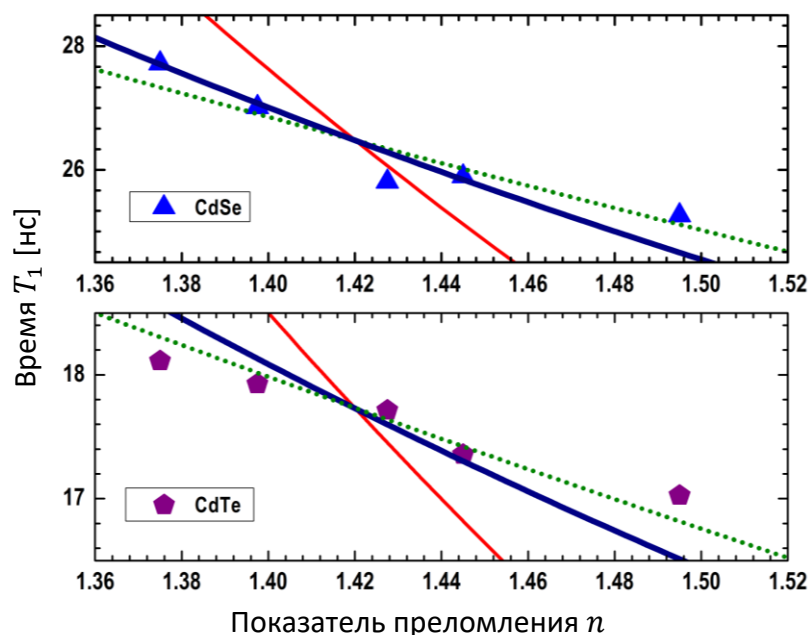


Рисунок 4.2 Зависимости радиационного времени жизни квантовых точек CdTe и CdSe в различных растворителях. Цветные кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости: синяя сплошная кривая – модель «внедренного излучателя», зеленая пунктирная линия – модель «пустой полости», сплошная красная линия – модель «виртуальной полости».

модели «замещающего излучателя» – формула (4.74) с фактором локального поля также в виде (4.16). При этом модель «виртуальной полости», определяемая выражениями (4.14) и (4.15), демонстрирует полное несоответствие с экспериментом. Зависимости $T_1(n)$ для квантовых точек хорошо аппроксимируются с использованием «полностью микроскопической» модели (4.17) и модели «замещающего излучателя», а модель «виртуальной полости» снова дает неудовлетворительный результат. Для органических хромофорных молекул террилена, внедренных в различные матрицы, напротив, модель «виртуальной полости» хорошо аппроксимирует экспериментальные данные. Также хорошее соответствие показывает модель «внедренного излучателя» – формула (4.74) с фактором локального поля в виде (4.15). В то же время видно, что применение «полностью микроскопической» модели и модели «замещающего излучателя» к молекулам террилена дает неудовлетворительный

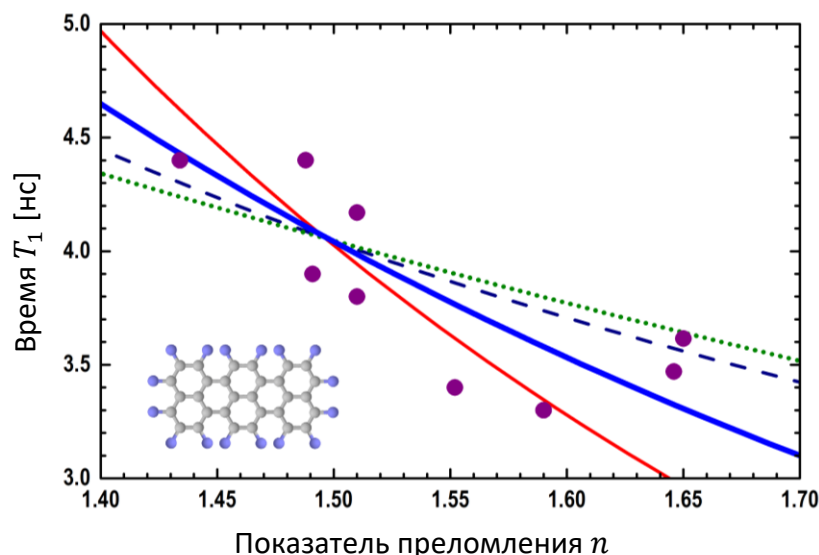


Рисунок 4.3 Зависимости радиационного времени жизни молекул террилена в различных органических матрицах. Источники данных приведены в работах [A13,A14]. Цветные кривые, аппроксимирующие экспериментальные зависимости: сплошная синяя кривая – модель «внедренного излучателя», сплошная красная кривая – модель «виртуальной полости», синяя штриховая линия – модель «замещающего излучателя», зеленая пунктирная линия – «полностью микроскопическая» модель.

результат. Необходимо отметить, что модели «замещающего излучателя» и «внедренного излучателя», полученные методом квантовых цепочек БГКИ, могут служить парной «пробной» моделью аппроксимации $T_1(n)$ для всех рассмотренных типов КИ – выбор одного из двух факторов локального поля f_{loc} показывает согласие с экспериментом.

Все обсуждаемые зависимости $T_1(n)$ были получены для ансамблей примесных КИ, т. е. во всех случаях измерялось среднее по образцу время жизни возбужденного состояния излучателей. К этому следует добавить, что при выводе теоретических моделей, связывающих значение T_1 с величиной показателя преломления среды n , предполагалось, что эффекты локальных полей в одинаковой степени влияют на все излучатели в данном примесном макроскопическом образце. Более того, при сравнении теоретической кривой с экспериментальными данными во многих работах принята процедура аппроксимации точек кривой. Аппроксимация состоит в подборе значения τ_0 в

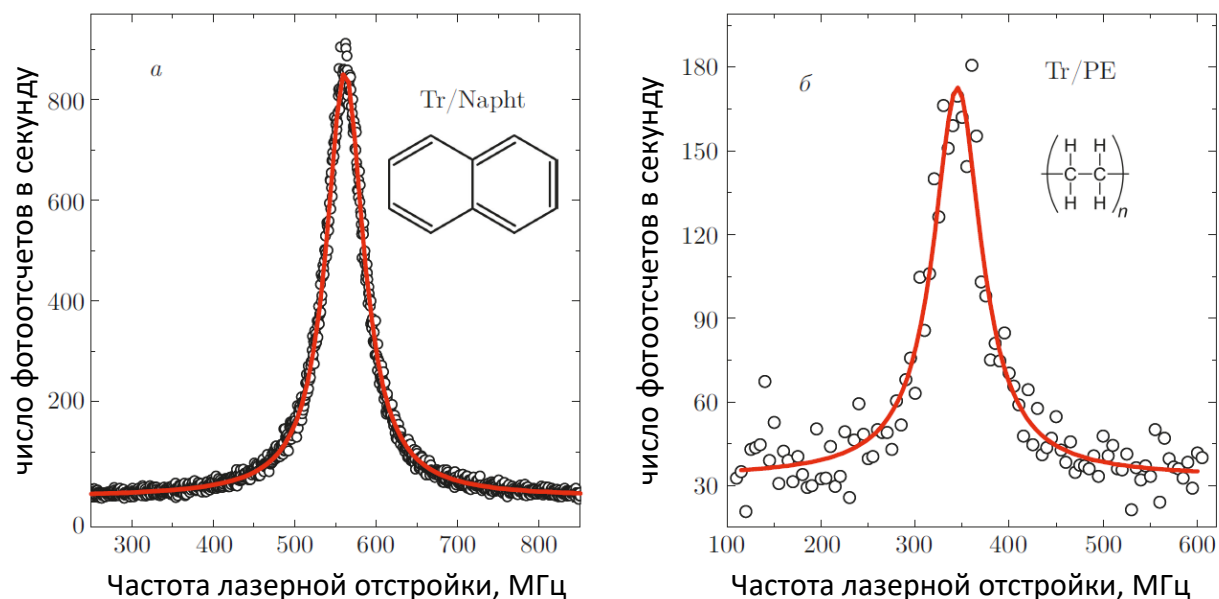


Рисунок 4.4 Типичные контуры регистрируемых БФЛ в спектрах возбуждения флуоресценции одиночных молекул террилена в матрицах поликристаллического нафталина (а) и аморфного стеклообразующего полиэтилена (б). Красным цветом выделены результаты аппроксимаций линий функцией Лоренца.

(4.12), при котором теоретическая кривая $T_1(n)$ наилучшим образом описывает положение экспериментальных точек. Это также обобщает свойства КИ в ансамбле. Другими словами, наличие какой-либо пространственной дисперсии у параметров рассматриваемых эффектов не предполагалось. В то же время отдельные эксперименты показывают, что даже в макроскопически-однородных образцах на уровне различных одиночных примесных КИ существует большой разброс значений T_1 . Данный факт был установлен в результате проведения экспериментов по измерению БФЛ примесных одиночных молекул террилена при ультранизких температурах [73,74]. Из формулы (4.2) следует, что радиационное время жизни и радиационно-ограниченная ширина спектральной линии зависят от частоты и момента перехода КИ. Тем не менее, за значительный период истории спектроскопии одиночных молекул не было получено данных, которые бы показывали однозначную связь распределения T_1 и неоднородного контура поглощения. Известные из литературы результаты численного моделирования состояний примесных молекул, использующие методы квантовой химии, показывают наличие дисперсии радиационных констант.

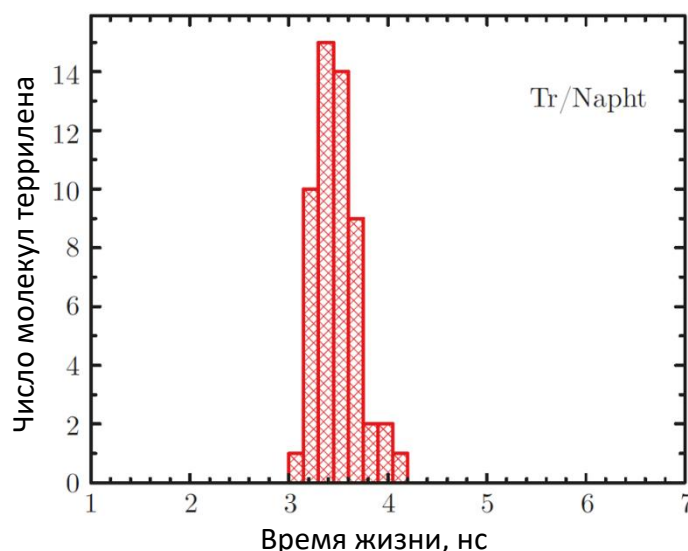


Рисунок 4.5 Распределения времен жизни возбужденного состояния T_1 для систем Tr/Napht, полученные путем пересчета из однородных ширин БФЛ.

Однако, ширина распределения значений T_1 , получаемая в моделировании, обычно оказывается существенно более узкой, чем наблюдается в экспериментах с разными типами КИ в разных матрицах.

Эксперименты, в которых наблюдался разброс значений ширин БФЛ примесных молекул, в условиях, обеспечивающих радиационно-ограниченную ширину линии возбуждения, были проведены группой Т. В. Плахотника с коллегами. Обработка и анализ данных с оценкой ширины распределения T_1 проведен в работе [А4]. Для регистрации БФЛ молекулы террилена (Tr) внедрялись в две матрицы, сильно различающиеся по типу: кристаллический нафталин (Napht) и стеклообразующий полимер полиэтилен (PE). Первый образец был подготовлен в виде примесного монокристалла Tr/Napht с толщиной около 10 мкм и диаметром примерно 1 мм. Концентрация молекул Tr была порядка 10^{-8} моль/л. Второй образец Tr/PE с концентрацией Tr порядка 10^{-6} М был подготовлен в виде тонкой пленки толщиной около 2 мкм, вплавленной между двумя пленками чистого PE большей толщины. Для радиационных ширин БФЛ одиночных Tr приготовленных образцах были проведены эксперименты по регистрации спектров возбуждения флуоресценции одиночных молекул при

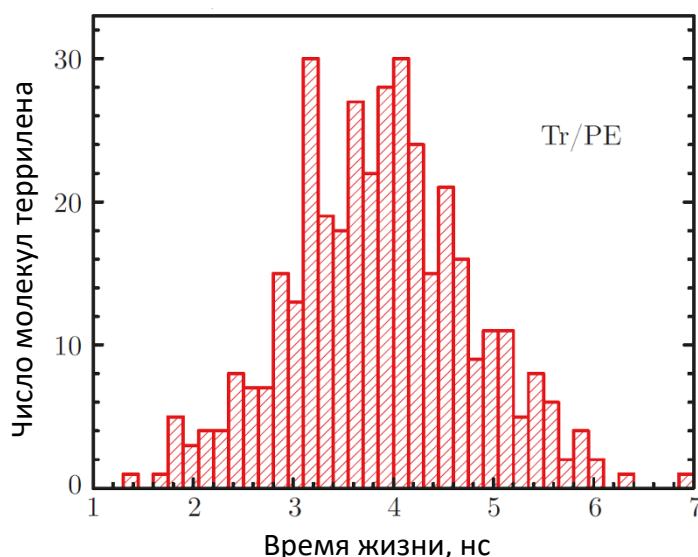


Рисунок 4.6 Распределения времен жизни возбужденного состояния T_1 для систем Tr/PE, полученные путем пересчета из однородных ширин БФЛ.

температуре $T = 30$ мК. Измерения спектров проводились с использованием техники спектроскопии одиночных молекул, позволяющей параллельно при одинаковых экспериментальных условиях регистрировать БФЛ большого числа одиночных молекул, расположенных в различных частях образца. Спектры возбуждения флуоресценции восстанавливались из оцифрованных флуоресцентных изображений образца от CCD-камеры. Регистрация изображений проводилась последовательно и синхронно с перестройкой частоты возбуждающего лазерного излучения. Для получения значений ширин БФЛ одиночных молекул каждый спектр был аппроксимирован функцией Лоренца, как показано на Рис. 4.4. С помощью этой техники были измерены ширины БФЛ для 54 молекул Tr в Napht и для 380 молекул Tr в PE.

Ширина БФЛ в спектре возбуждения одиночной примесной молекулы в общем случае определяется тремя вкладками [1–4]:

$$\Gamma_{\text{БФЛ}}(T) = \Gamma_0 + \Delta\Gamma_{e\text{-tunn}}(T, t_m) + \Delta\Gamma_{e\text{-phon}}(T), \quad (4.76)$$

где Γ_0 – радиационная ширина. Уширение БФЛ обусловлено взаимодействием одиночных молекул с туннельными возбуждениями матрицы (локализация КИ в двухямном потенциале) и квадратичным электрон-фононным взаимодействием

с одиночной квазилокализованной низкочастотной колебательной модой. Первый вклад оценивается с помощью

$$\Delta\Gamma_{e-tunn}(T, t_m) \sim T^\alpha \ln(t_m). \quad (4.77)$$

Второй вклад согласно

$$\Delta\Gamma_{e-phon}(T) \sim \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right)^2}. \quad (4.78)$$

Здесь t_m – полное время измерения, параметр α – эмпирический параметр, характеризующий туннельную динамику матрицы, ΔE – эффективная энергия низкочастотной моды, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Разделение ширины линии на три слагаемых, строго говоря, является приближением, которое тем точнее, чем сильнее различаются характерные времена процессов, приводящих к соответствующему вкладу в уширение линии. Оценка в виде (4.76) обычно дает хорошие результаты для фононов с характерным временем пикосекунды и электронных переходов с характерным временем наносекунды. Вклад двухямного потенциала описывается очень широким распределением времен. Точный учет этого слагаемого требует рассмотрения корреляций интенсивности. Необходимо отметить, что температурные диапазоны, в которых преобладают различные вклады в уширение БФЛ для разных комбинаций КИ и матриц, могут существенно различаться [27] в зависимости от структуры и химического состава примесной твердотельной среды.

Также необходимо учитывать, что ширина БФЛ является функцией интенсивности лазерного возбуждения:

$$\Gamma_{\text{БФЛ}}(T, I_L) = \Gamma_{\text{БФЛ}}(T, 0) \sqrt{1 - \frac{I_L}{I_S}}, \quad (4.79)$$

где I_L – интенсивность лазерного пучка, I_S – интенсивность насыщения и $\Gamma_{\text{БФЛ}}(T, 0)$ – ширина БФЛ в отсутствие светонаведенного уширения при известной температуре.

Из формул (4.76)–(4.79) следует, что если $I_L \ll I_S$, а температура находится в диапазоне достаточно низких значений, то вкладом в ширину (4.77) и (4.78) можно пренебречь и для каждой одиночной молекулы можно измерить БФЛ, обусловленную только временем жизни возбужденного состояния. Эти условия были реализованы в экспериментах при 30 мК. Вклады $\Delta\Gamma_{e-tunn}$ и $\Delta\Gamma_{e-phon}$ для обеих примесных систем при такой температуре являются пренебрежимо малыми. Интенсивность возбуждающего лазерного излучения выбиралась много меньше 300 мВт/см^2 , что соответствует интенсивности насыщения. Таким образом, полученные в эксперименте ширины БФЛ одиночных молекул T_1 можно считать радиационными. Тогда полученное распределение ширин для обеих систем пересчитывается в распределение радиационных времен согласно формуле

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{T_1}, \quad (4.80)$$

На Рис. 4.5–4.6 показано, что в обеих примесных системах присутствует заметная дисперсия времен T_1 одиночных молекул T_1 . При этом в значительно разупорядоченном полиэтилене наблюдаемая дисперсия более выражена, чем в сравнительно упорядоченном монокристалле нафталина. С точки зрения качественной оценки это согласуется с концепцией влияния локального поля на радиационные свойства примесных частиц. В исследованных образцах имеется существенная пространственная неоднородность, приводящая к дисперсии T_1 для различных одиночных молекул. Таким образом, зависимость $T_1(n)$ может быть использована для определения пространственных флуктуаций эффективного показателя преломления n в исследуемых образцах.

4.5 Микрорефрактометрия

Результаты учета влияния локального поля на спектры фотолюминесценции через поправки к скорости радиационной релаксации одиночных КИ могут быть применены для исследования диэлектрических характеристик среды на различных масштабах относительно размера примесной частицы. В этом разделе

описываются результаты первого экспериментального исследования, направленного на построение карты флуктуаций локального значения показателя преломления в тонкой пленке. Эксперимент был осуществлен научной группой, в которую входили А. В. Наумов, А. А. Горшелев, J. Köhler и L. Kador. Измерения проводились с использованием комбинированного метода получения флуоресцентных изображений одиночных КИ и спектроскопии возбуждения фотолюминесценции КИ. При криогенных температурах этот метод позволяет определять координаты одиночных примесных молекул внутри исследуемого образца и проводить регистрацию БФЛ. Координаты и спектральные контуры БФЛ можно получать для большого числа молекул. Обработка экспериментальных данных для составления карты значений показателя преломления проводилась с участием Т. А. Аникушиной и А. В. Головановой. Материалом исследованной пленки был поликристаллический *n*-гексадекан. Это вещество с химической формулой $C_{16}H_{34}$, которое в нормальных условиях представляет собой жидкость. Температура плавления *n*-гексадекана 18 C° , что позволяет провести легирование вещества органическими молекулами террилена (Tr) в низкой концентрации с последующей заморозкой. Толщина пленки на стеклянной подложке в изготовленном образце составила менее 1 мкм. Террилен представляет собой органическое соединение, входящее в семейство риленовых красителей, которые относительно хорошо устойчивы к фотохимическому разрушению по сравнению с другими молекулами-хромофорами. Кроме этого, молекулы Tr характеризуются относительно редким «мерцанием» – сменяющимися периодами свечения и отсутствия сигнала фотолюминесценции. Эти важные для спектроскопических измерений свойства Tr сохраняют в широком температурном диапазоне. Tr обладает большим сечением поглощения, демонстрирует высокий квантовый выход фотолюминесценции, имеет пренебрежимо малую вероятность заселения триплетного состояния. Известно, что при низких температурах Tr слабо взаимодействует с возбуждениями матрицы. При этом, как описано выше, также известно, что использование Tr в

качестве одиночных примесных зондовых КИ позволяет регистрировать значительный разброс значений ширин БФЛ даже в условиях, когда ширина линии в спектре возбуждения гарантированно ограничена радиационной релаксацией возбужденного состояния.

В ходе эксперимента удалось зарегистрировать спектры возбуждения фотолюминесценции для статистически значимого числа примесных молекул-зондов, распределённых по площади пленки. В полученных спектральных контурах были определены ширины БФЛ. На ограниченной площади образца, равной 50×50 мкм, для каждой вошедшей в анализ молекулы были восстановлены координаты (x, y) . Таким образом была составлена карта значений ширин БФЛ. Затем ширины БФЛ пересчитывались в значения радиационных времен жизни зондовых молекул. Полученные данные ассоциировались с эффективным показателем преломления среды в окрестностях известных точек. Зависимость показателя преломления среды от частоты излучения не учитывалась, так как на ширине неоднородного контура поглощения T_g значение показателя преломления *n*-гексадекана является, с достаточной точностью константой. Основными расчетно-теоретическими задачами в реализованном методе исследования были определение зависимости времени жизни от показателя преломления и соответствия ширины контура БФЛ времени жизни возбужденного электронного состояния зондовой молекулы.

В этом исследовании, так же, как и в предыдущем разделе, были использованы стандартные выводы о причинах уширения БФЛ одиночной молекулы в твердотельной матрице. Рассматривались три основных вклада в ширину спектральной линии: «естественная» или радиационная ширина линии примесной молекулы Γ_0 , которая определяется временем жизни возбужденного состояния T_1 , дополнительное уширение за счет квадратичного электрон-фононного взаимодействия и взаимодействия с локализованными туннельными возбуждениями [2,75]. Последний вклад характерен для аморфных или неупорядоченных сред. Как и ранее, проведенное исследование основывалось на многочисленных выводах о том, что вклады, дополнительные к образованию

естественной ширины Γ_0 , имеют сильную температурную зависимость и становятся незначительными при достаточном охлаждении. При этом необходимо иметь в виду, что для техники спектроскопии возбуждения важно учитывать вклад полевого уширения в контуре БФЛ. Чтобы получить значения Γ_0 для достаточного числа молекул необходимо обеспечить надлежащие экспериментальные условия и применить специальные алгоритмы обработки данных. Время жизни возбужденного состояния примесной молекулы T_1 и радиационная ширина Γ_0 связаны соотношением $T_1 = (2\pi\Gamma_0)^{-1}$. Время жизни возбужденного состояния примесного КИ в принципе может быть получено в результате прямого измерения. Однако, экспериментальное исследование такого рода связано с использованием другой экспериментальной техники – измерения кинетики спада полной интенсивности свечения КИ. Необходимо отметить, что времена жизни возбужденных состояний некоторых типов одиночных молекул и их временные флуктуации в полимерных пленках при комнатной температуре измерялись в более ранних исследованиях [76,77]. В этих работах данные измерений анализировались с точки зрения изучения динамики полимера. Авторы не объединяли свой анализ с процедурой пространственного картирования. В области спектроскопии одиночных примесных молекул определение ширин БФЛ и координат излучателей является стандартной практикой. Более того, техника эксперимента в принципе позволяет восстановление всех трех пространственных координат зондовых молекул.

На основании результатов, описанных выше, и литературных данных можно полагаться на тот факт, что измеряемые величины T_1 и Γ_0 связаны зависимостью с локальными электромагнитными полями в месте расположения излучателя. Для прозрачных сред точные значения времени жизни возбуждённого состояния и, следовательно, радиационной ширины спектральной линии примесного излучателя зависят от показателя преломления среды n . Тогда имеет место равенство $T_1(n) = (2\pi\Gamma_0(n))^{-1}$. Для сплошного диэлектрика принята концепция, что $T_1(n) = \tau_0(nf(n))^{-1}$, где τ_0 –

радиационное время жизни в вакууме, а $f(n)$ – функция, определяющая влияние локального поля в среде. К этой форме зависимости также часто сводятся окончательные уравнения, описывающие эффекты локального поля в рамках микроскопических моделей, которые учитывают атомарную структуру материала. Поскольку микроскопическая структура и динамика свойств материала могут подвергаться сильным локальным изменениям для корректного описания необходимо ввести понятие «эффективного локального показателя преломления» n . Также необходимо отметить, что зависимость $T_1(n)$ справедлива, если возбужденное синглетное состояние примесной молекулы релаксирует исключительно за счет испускания фотонов, т. е. если ее квантовый выход флуоресценции составляет 100%. Из литературных данных следует, что квантовый выход для молекул Tr оценивается около 0,69 для ансамблевого излучения [78]. Выход интеркомбинационного перехода составляет всего лишь от 10^{-5} до 10^{-6} [79,80]. Поскольку время жизни триплетного состояния молекулы превышает радиационное время жизни на несколько порядков величины, то можно сделать вывод, что переходы в триплетное состояние не вносят вклад в ширину БФЛ. Считается, что триплетные состояния молекул проявляются только как мерцание их фотолюминесценции.

Анализ данных на Рис. 4.3 о радиационных временах жизни молекул Tr в пяти различных матрицах, которые представляли как молекулярные кристаллы, так и полимеры, показал, что экспериментальная зависимость $T_1(n)$ лучше всего представлена моделью «виртуальной полости» и моделью «замещенного излучателя». При сравнении всех моделей τ_0 рассматривалось как неизвестный варьируемый параметр. Возможная ошибка в определении этого параметра не влияет на результат исследования неоднородности материала тонкой пленки.

Спектры возбуждения фотолюминесценции измерялись путем сканирования перестраиваемым стабилизированным одномодовым непрерывным лазером на красителе вдоль неоднородной полосы поглощения. С помощью высокочувствительной камеры EMCCD регистрировалась стоковая компонента испускания молекулы. Все измерения проводились в сверхтекучем

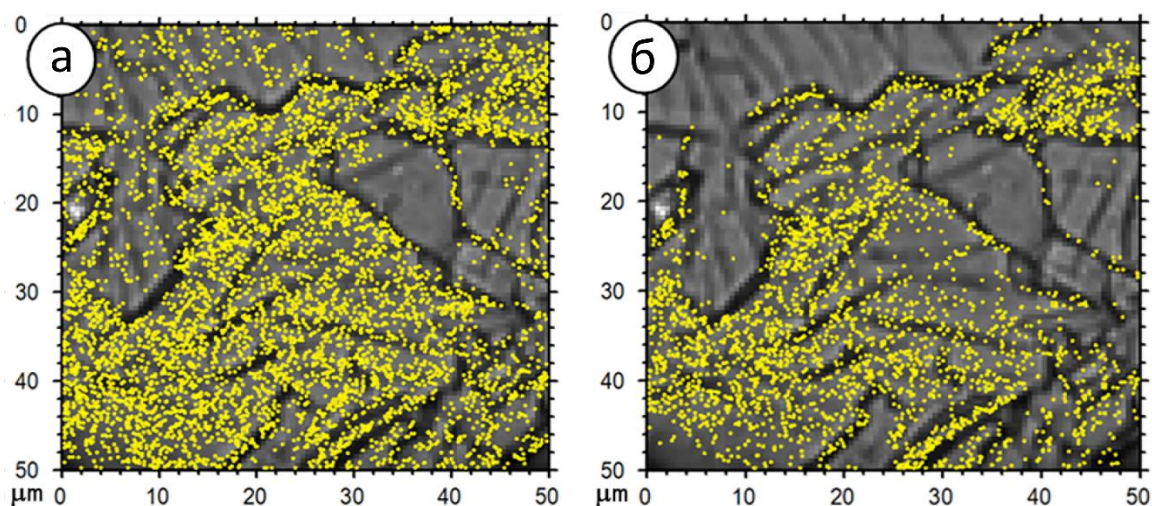


Рисунок 4.7 Реконструкция структуры образца путем наложения на микрофотографию в белом свете положений одиночных молекул Тг. Координаты молекул восстановлены из анализа флуоресцентных изображений. Каждая молекула Тг изображена желтой точкой. (а) 5729 молекулы, зарегистрированных при интенсивности возбуждения 3 мВт см^{-2} ; (б) 2933 молекулы, зарегистрированных при интенсивности при интенсивности возбуждения 20 мВт см^{-2} .

гелии при температуре 1,5 К. Таким образом предполагалось, что все вклады в уширение БФЛ, зависящие от температуры, были пренебрежимо малыми. Для всех одиночных молекул Тг, включенных в анализ, были измерены зависимости ширины БФЛ от интенсивности лазерного возбуждения. Полученные зависимости были экстраполированы в область малой интенсивности возбуждения. По восстановленным кривым насыщения были вычислены соответствующие радиационно-ограниченные ширины Γ_0 .

Флуоресцентные изображения каждой Тг анализировались в спектральном максимуме ее БФЛ с помощью программного вычислительного анализа. Аппроксимация аппаратной функции оптической системы регистрации фотонов фотолюминесценции двумерной функцией Гаусса позволила определить поперечные координаты (x, y) с точностью, превышающей дифракционный предел. Каждая молекула рассматривалась как отдельный точечный источник света, изотропно излучающий фотоны в полный телесный угол. Для такой конфигурации изображение люминесценции в дальней зоне представляет собой

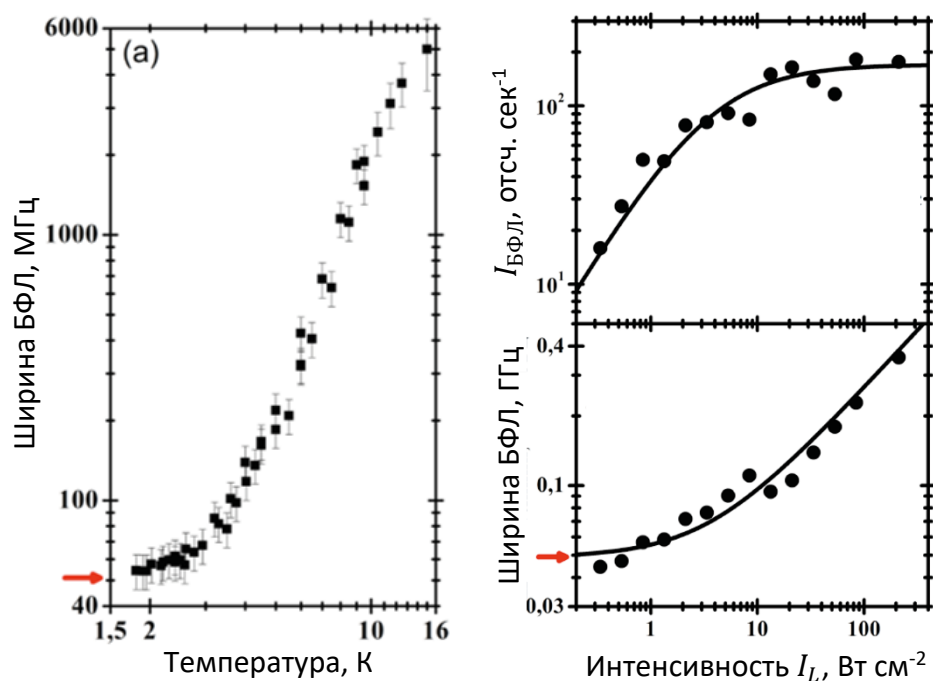


Рисунок 4.8 (а) Типичная температурная зависимость однородной ширины БФЛ одиночной молекулы Тг в н-гексадекане. Красная стрелка показывает область значений Γ_0 . (б) Типичные кривые насыщения для одиночной молекулы Тг в н-гексадекане при $T = 1,5$ К, показывающие зависимости амплитуды и ширины БФЛ от интенсивности возбуждающего лазерного пучка. Красной стрелкой отмечена область значений однородной ширины БФЛ, ограниченной значением Γ_0 для $\Gamma(T = 0) = 49$ МГц, $P_{MAX} = 1,7 \times 10^5$ фотоотсчетов в сек., $I_S = 3,5$ Вт см⁻².

диск Эйри, а координаты его центра можно определить путем подгонки двумерной функции Гаусса к изображению люминесценции на сенсоре камеры. Отношение сигнал/шум было достаточно высоким для достижения точности в несколько нанометров для поперечных координат. Для дальнейшего анализа были отобраны молекулы, для которых точность определения координат была менее 10 нм.

На Рис. 4.7 (а) и (б) показана микрофотография в белом свете области пленки поликристаллического образца размером 50×50 мкм с нанесённым на нее распределением молекул Тг в виде желтых точек. В двух отдельных экспериментальных сериях было зарегистрировано 5729 молекул при интенсивности возбуждения 3 Вт см⁻² и 2933 молекул при интенсивности возбуждения 20 мВт см⁻². Из фотографий следует очевидный вывод, что имеется скопление зондовых молекул в определенных участках пленки – между

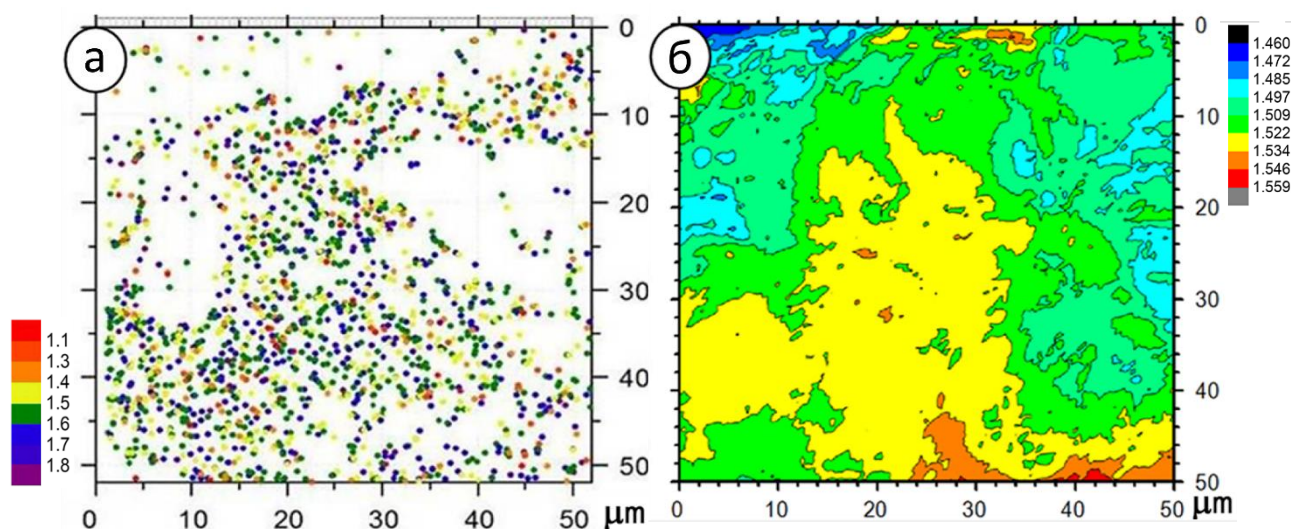


Рисунок 4.9 (а) Отображение эффективных локальных значений показателя преломления n в плоскости образца. Каждая точка соответствует одиночной молекуле террилена, для которой были проанализированы зависимости от интенсивности и от температуры (всего 1950 молекул). Цвет точки соответствует значению n , пересчитанному из радиационной ширины БФЛ в соответствии с моделью «виртуальной полости». (б) Топограмма, показывающая распределение усредненного локального показателя преломления n в плоскости образца. Для каждой элементной площадки топограммы (квадрата размером 0,5 мкм по обеим осям) n значение было получено путем усреднения локального значения n всех молекул, расположенных внутри круга диаметром 10 мкм вокруг этой области.

трещинами, в области явных дефектов и т.п. Такие скопления молекул следует исключать в поставленной задаче из рассмотрения. Для определения показателя преломления были использованы данные о меньшем числе молекул. 1950 молекул Тг были зарегистрированы в третьем экспериментальном цикле при разных интенсивностях возбуждения. Интенсивность изменялась, чтобы исключить влияние полевого уширения. Ширина Γ_0 для каждой молекулы была получена путем экстраполяции измеренной ширины БФЛ до нулевой интенсивности возбуждения на кривой насыщения. Принцип определения ненасыщенного значения спектральной линии показан на Рис. 4.8. Значения Γ_0 с привязкой к координатам молекул были затем пересчитаны численно в значения показателя преломления \tilde{n} , «определяемые» для вещества в окружении зонда. Для этого использовались соотношения (4.80), (4.14) и (4.15). Эта процедура позволила построить карту распределения значений $\tilde{n}(x, y)$ в пленке н-

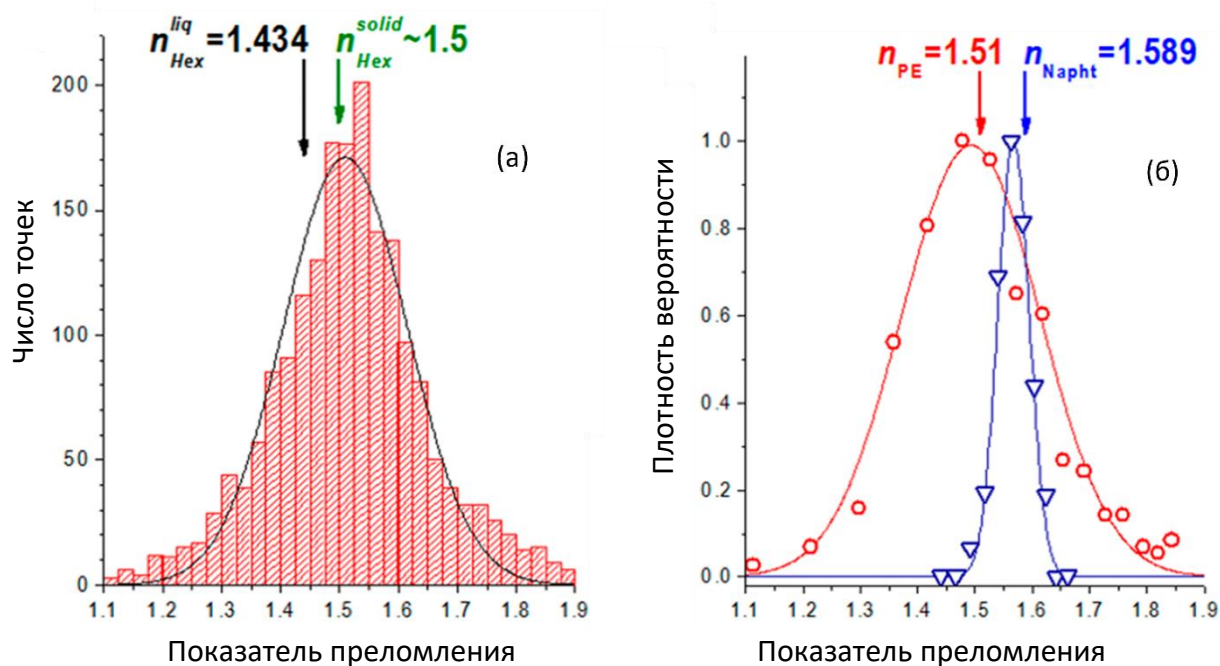


Рисунок 4.10 Распределение эффективных «локальных» значений показателя преломления для н-гексадекана, определенных с использованием разработанной в диссертации техники. Стрелкой отмечено «макроскопическое» значение показателя преломления для твердого н-гексадекана, измеренное с использованием классической Аббе-рефрактометрии.

гексадекана с нанометровой точностью координат (x, y) точки «приложения» зонда. Результат показан на Рис. 4.9 (а). Из рисунка следует, что для пленки замороженного н-гексадекана имеет место большое изменение n в диапазоне от 1,1 до 1,9 на очень коротких расстояниях между «точками измерения». Усреднение значений n по круговым областям диаметром 10 мкм дает сглаженную топограмму, показанную на Рис. 4.9 (б).

На Рис. 4.10 (а) показана гистограмма распределения 1950 локальных значений эффективного показателя преломления. Для сравнения на Рис. 4.10 (б) показаны распределения \tilde{n} , рассчитанные на основе значений Γ_0 , которые были измерены для меньших наборов одиночных молекул Тг в аморфном полиэтилене (380 значений) монокристаллическом нафталине (54 значения) в экспериментах, описанных выше в предыдущей секции. Рисунок 4.10 (б) показывает, что макроскопические значения показателя преломления, определенные на объемных образцах с помощью стандартного рефрактометра Аббе, очень близки

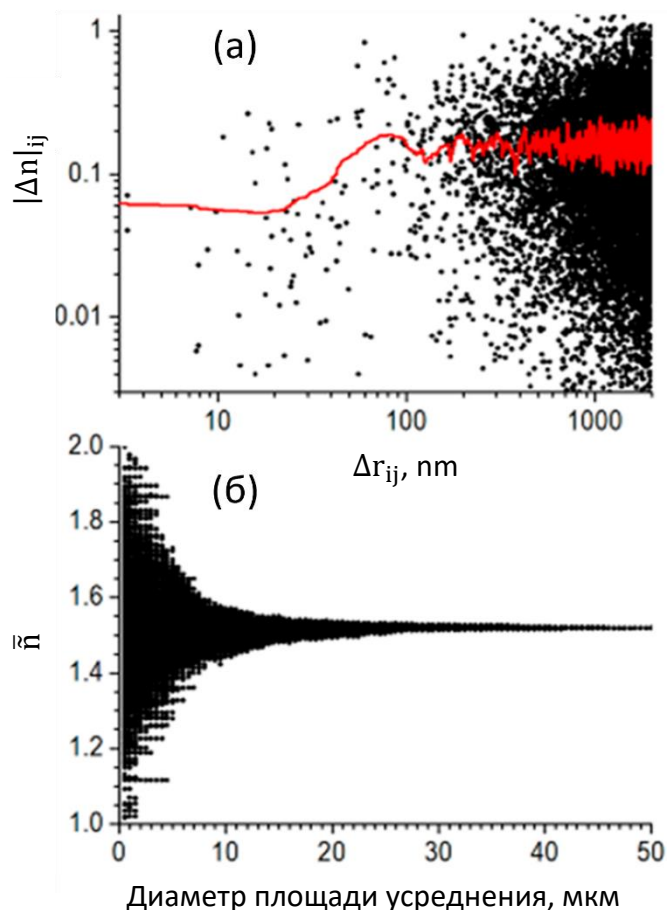


Рисунок 4.11 (а) Абсолютная разность $|\Delta n|_{ij}$ локальных значений \tilde{n} , рассчитанных для двух молекул (с индексами i и j) в зависимости от их расстояния Δr_{ij} в плоскости пленки. Красная линия представляет значение $|\Delta n|_{ij}(\Delta r_{ij})$, усредненное по 100 точкам. (б) Усредненные значения \bar{n} локального показателя преломления \tilde{n} , полученные усреднением по элементам площади с увеличивающимся размером площади усреднения на участке пленки н-гексадекана.

к максимумам распределений полиэтилена и нафталина. Из Рис. 4.10 (а) следует, что объемное значение показателя преломления $n = 1,434$ н-гексадекана несколько меньше, чем показывает максимум огибающей. Это, по-видимому, связано с тем, что показатель преломления измеряется при комнатной температуре в жидкой фазе. Можно ожидать, что в замороженном н-гексадекане значение показателя преломления n он будет больше из-за более высокой плотности материала. Использование типичных значений коэффициента, описывающего температурную зависимость dn/dT различных материалов, дает оценку, что показатель преломления может увеличиться на 0,05 – 0,15 единиц в интервале от 293 до 1,5 К [81,82]. В этом случае можно ожидать, что для н-

гексадекана $n = 1,5$ при 1,5 К, что очень близко к максимуму измеренного распределения \tilde{n} . Совпадение объемных показателей преломления с максимумами распределений \tilde{n} для всех трех систем примесь-матрица свидетельствует о применимости метода построения карты локальных значений \tilde{n} . Это также подтверждает предположение о том, что процессы безызлучательной релаксации хромофоров не играют существенной роли. Необходимо отметить, что ширины распределений \tilde{n} свидетельствуют о значительных флуктуациях локального поля в образцах.

Более детальный анализ распределения \tilde{n} можно провести, рассматривая корреляции между парами значений \tilde{n} , разнесенными в пространстве в плоскости пленки. Для всех возможных пар молекул в пронумерованном наборе из 1950 Тг были вычислены расстояния в плоскости (x, y) :

$$\Delta r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}, \quad (4.81)$$

где индексы i и j – номера молекул. Также были посчитаны контрасты определяемых молекулами \tilde{n} для каждой пары. Абсолютная разница между локальными «измерениями» показателя преломления:

$$|\Delta n|_{ij} = |\tilde{n}_i - \tilde{n}_j|. \quad (4.82)$$

На Рис. 4.11 (а) показана диаграмма контрастов $|\Delta n|_{ij}$ и расстояний Δr_{ij} . Каждая пара значений представлена черной точкой на плоскости в двойном логарифмическом представлении. Красная кривая показывает средние значения $\overline{|\Delta n|}_{ij}$ на каждые 100 точек. Анализ построенной диаграммы дает возможность определить связь флуктуаций \tilde{n} на нанометровом масштабе с макроскопическим показателем преломления n . Для этого значения \tilde{n} усреднялись по областям на пленке с увеличивающимся диаметром d . Массив средних значений $\bar{\tilde{n}}(d)$ представлен на диаграмме на Рис. 4.11 (б). Из диаграмм (а) и (б) следует, что интерпретация значений показателя преломления поликристаллической пленки н-гексадекана укладывается в иерархию из трех пространственных масштабов. Условно они могут быть названы зонами «ближнего поля», «промежуточного поля» и «дальнего поля».

В зоне «ближнего поля», которую можно называть локальной (или наноскопической), две соседние зондовые молекулы i и j имеют одинаковое или похожее окружение и «демонстрируют» одно и то же влияние локального поля на свои фотолюминесцентные свойства. Следовательно, на очень малых расстояниях измерения должны показывать $(T_1)_i \approx (T_1)_j$ и, соответственно, $\bar{n}_i \approx \bar{n}_j \approx \bar{n}$. Величина \bar{n} подвержена тем же изменениям, что и \tilde{n} и поэтому должна отличаться от макроскопического значения n . Из Рис. 4.11 (а) размер этой области может быть оценен в 10–20 нм. Несмотря на то, что объем данных для этой зоны ограничен, видно, что близких точек со значительным контрастом $|Δn|_{ij}$ не обнаружено. Из этого наблюдения можно считать справедливым очевидное предположение, что два или несколько одиночных КИ, разделённых в диэлектрическом материале расстоянием до 10 нм, испытывают влияние одного и того же локального поля. Следовательно, для нанобъектов такого размера можно считать, что эффекты локального поля будут одинаковыми для всех КИ в недрах объекта.

В «промежуточной» зоне, которую можно называть мезоскопической, радиационные времена жизни двух произвольных молекул могут быть разными $(T_1)_i \neq (T_1)_j$, что указывает на $\tilde{n}_i \neq \tilde{n}_j$. Усредненное значение \bar{n} в мезоскопической зоне может быть подвержено изменениям. В целом оно также отличается от макроскопического значения n . Из Рис. 4.11 (б) видно, что промежуточная область включает расстояния до 10 мкм. КИ, между которыми от 10 – 20 нм, не редко подвергаются влиянию разных по величине и характеристикам локальных полей и, таким образом, проявляют разные радиационные свойства. Фотолюминесценция группы излучателей, усредненная по площади такого масштаба, может отличаться от результата усреднения по макроскопическому ансамблю.

Зона «дальнего поля» имеет макроскопический размер. Средние значения величин T_1 и \tilde{n} постоянны по всему образцу и соответствуют их объемным значениям. Согласно Рис. 4.11 (б) в исследованном образце дальняя область

начинается за пределами масштабов в 10 мкм. Здесь экспериментальные измерения дают макроскопические ансамблевые данные.

В проведенном анализе предполагалось, что квантовый выход фотолюминесценции T_g равен единице. Как уже приводилось выше, ансамблевые измерения показывают, что квантовый выход составляет всего 0,69 [78]. Эта величина также может изменяться от молекулы к молекуле и вносить свой вклад в измеряемое значение T_1 . Тем не менее, признаком того, что изменение T_1 обусловлено главным образом изменением скорости радиационной релаксации, т. е. флуктуациями локального значения показателя преломления, является его зависимость от расстояния. Предположительно процессы безызлучательной релаксации зависят главным образом от самого хромофора и возможных эффектов его деформации и искажений, которые определяются параметрами содержащей его полости в твердотельной среде. Тот факт, что два хромофора в «ближней» зоне с расстоянием до 10 нм имеют одинаковое время жизни, позволяет предположить, что разное время жизни обусловлено в основном флуктуациями скорости радиационной, а не безызлучательной релаксации.

4.6 Основные результаты

В главе представлен вывод основного управляющего уравнения для матрицы плотности КИ в сплошной диэлектрической среде, характеризуемой комплексной диэлектрической проницаемостью. Получены аналитические выражения для скорости радиационной релаксации и самосогласованного поля возбуждения примесного КИ. Показано, что значения параметров зависят от комплексной диэлектрической проницаемости среды на частоте излучения. Показано согласие полученных выражений с экспериментальными данными о временах жизни возбужденных состояний различных типов квантовых излучателей в средах с разными показателями преломления. Построены теоретические основы картирования параметров локальных полей и показателя преломления тонкопленочной диэлектрической среды по данным измерений

бесфононных спектральных линий одиночных примесных органических молекул, распределённых в тонкой пленке.

Глава 5.

Кооперативные оптические явления в больших ансамблях частиц

5.1 Введение

Оптические свойства плотных ансамблей КИ или сложных многокомпонентных материалов нередко отличаются от свойств одиночных КИ и их ансамблей со слабыми корреляциями между частицами. Некоторые из коллективных систем КИ могут излучать два разных выходных сигнала фотолюминесценции при одной и той же частоте и интенсивности управляющего лазера. При изменении интенсивности возбуждения в широком интервале полная интенсивность фотолюминесценции может формировать петлю гистерезиса. Если гистерезис фотолюминесценции наблюдается у системы без искусственной внешней обратной связи, то в литературе такой эффект часто называют внутренней оптической бистабильностью (ВОБ). Экспериментально ВОБ наблюдался в излучении редкоземельных ионов и ионных пар в стеклах и кристаллах [83–88]. Физическая природа такого явления остается предметом научных дискуссий вплоть до настоящего времени. Большинство из известных в научной литературе теоретических моделей предполагают, что ВОБ возникает из-за того, что частота перехода КИ ω_A оказывается не постоянным параметром, а изменяющейся величиной. Часто теоретические исследования приводят к выводу, что для примесного КИ резонанс с лазерным возбуждением зависит от текущего состояния излучающей системы, т. е. $\Delta_L = \omega_A - \omega_L - \xi R(I_L)$, где Δ_L – отстройка лазерной частоты от частоты перехода в КИ, ω_L – лазерная частота, $R(I_L)$ – разность населенностей как функция интенсивности возбуждения, а ξ – константа, значение которой следует из механизма связи между КИ и его окружением в среде. Поскольку $R = R(\Delta_L, I_L)$ зависит от Δ_L , то во

взаимодействии КИ с управляющим лазером имеется внутренняя обратная связь и нелинейность. При некоторых соотношениях параметров, включая скорости релаксации, эти обстоятельства приводят к бистабильности фотолюминесценции. В ранних теоретических работах динамическая зависимость резонанса вводилась учетом локального поля внутри ансамбля КИ или посредством ближних диполь-дипольных взаимодействий (БДД) между частицами [56,57,89,90]. С современным состоянием данного направления можно ознакомиться, например, в работах [91–93]. В других работах было показано, что динамический резонанс может возникать, если рассматривать модельные взаимодействия между КИ в парном излучателе [94–96] или учитывать связь между одиночным примесным КИ и локальной колебательной модой в матрице [97,98]. Известны другие модели, как например в работе [99].

Первое описание ВОБ в кооперативном ансамбле КИ было представлено в работах Боудена с соавторами [100–103]. С тех пор и по настоящее время в работах нередко используется простой полуклассический подход. Описание ВОБ строится на использовании выражения для локального поля Лоренца [7] в качестве поля возбуждения фотолюминесценции действующего на отдельный КИ в плотном ансамбле. При подстановке поля Лоренца в оптические уравнения Блоха в них возникает зависимость резонансной частоты от величины возбуждения $\Delta_L = \omega_A - \omega_L - \xi_{LF}R$, где $\xi_{LF} = 4\pi/3\hbar N|\mathbf{d}|^2$, N – концентрация КИ в ансамбле, а \mathbf{d} – дипольный момент перехода с частотой ω_A . В литературе после работы [57] частоту ξ_{LF} часто называют красным смещением Боудена-Лоренца. При этом необходимо отметить, что динамическое смещение резонансной частоты в данном подходе следует из выражения для эффективной частоты Раби. Выраженность моделируемой или наблюдаемой ВОБ для некоторых систем может быть простимулирована за счет наличия дополнительных кооперативных процессов, как это описано в работах [83,84,104], или, например, за счет лазерного нагрева [87]. В частности, работа [104] положила начало большому циклу публикаций по изучению эффектов локального поля в тонких пленках. В литературе также сообщается, что ВОБ

обнаруживается в результате прямых численных вычислений, которые основаны на нелинейных процессах переноса энергии в кристаллах, легированных редкоземельными элементами [105,106].

Большинство работ, посвященных расчетно-теоретическому описанию бистабильности ансамбля КИ, построены следующим образом: формулируется модель взаимодействия частиц и проводится расчет зависимости интенсивности фотолюминесценции от интенсивности возбуждения. При этом ВОБ практически не рассматривается с точки зрения изменения оптических спектров при переключении между устойчивыми состояниями. Интенсивность фотолюминесценции одиночного двухуровневого КИ определяется значением вероятности возбуждения, а форма спектральной линии неупругой компоненты испускания определяется отстройкой лазерного пучка от резонанса Δ_L , его интенсивностью (частотой Раби Ω_L) и скоростями релаксации γ_i . Очевидно, что для примесного КИ все скорости и частоты могут обретать эффективные значения $\bar{\Delta}_L$, $\bar{\Omega}_L$ и $\bar{\gamma}_i$. Эти изменения должны менять контуры спектральных зависимостей. Из анализа спектров можно определить механизм обратной связи, который формирует ВОБ. Регистрация спектров резонансной фотолюминесценции в пределе высокой интенсивности возбуждения КИ также позволяет надеяться на эффективность спектроскопического анализа и других видов оптической мультистабильности. Резонансная фотолюминесценция наблюдалась в экспериментах с квантовыми точками [18,107,108], одиночными молекулами [17] и алмазами с центрами окраски [20]. Из этого следует, что развитие теории оптических спектров для примесных твердотельных сред актуально с точки зрения анализа кооперативной фотолюминесценции.

Расчетно-теоретическое описание фотолюминесценции плотных ансамблей КИ может быть дополнено исследованием устойчивости стационарных решений. Наличие обратной связи и нелинейность взаимодействия КИ с возбуждающим лазерным пучком может привести к развитию динамических неустойчивостей. С точки зрения теории нелинейных динамических систем обобщенные оптические уравнения Блоха могут

описывать нестационарный отклик на внешнее электромагнитное поле при постоянной мощности возбуждающего светового пучка. Некоторые из работ показывают важность исследований в этом направлении [91,109,110].

5.2 Внутренняя оптическая бистабильность ансамбля излучателей

Эволюция матрицы плотности r отдельного КИ в составе большого ансамбля излучателей описывается уравнением движения:

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}_E + \hat{V}_P[r], r] + i\hat{R}[r]. \quad (5.1)$$

Это общее уравнение, полученное в Главе 3, для матрицы r в представлении Шредингера и в приближении вращающейся волны. Здесь \hat{H}_0 – оператор энергии невозмущенного КИ, \hat{V}_E – оператор взаимодействия КИ с внешним управляющим полем, $\hat{V}_P[r]$ – коллективный оператор, возникающий в результате учета реакции ансамбля КИ на действие управляющего поля, $\hat{R}[r]$ – оператор релаксации. Для невырожденных двухуровневых КИ в системе отсчета, вращающейся с частотой управляющего лазерного пучка, операторы энергии записываются в виде матриц:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix}, & \hat{V}_E &= - \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega^* & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{V}_P[r] &= -\xi \begin{pmatrix} 0 & r_{12} \\ r_{21} & 0 \end{pmatrix}, & & (5.2) \\ \hat{R}[\rho] &= -\gamma_{\parallel} \begin{pmatrix} -r_{22} & \gamma r_{12} \\ \gamma r_{21} & r_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

В элементы матриц входят частоты и скорости процессов: $\Delta = \omega_0 - \omega_L$ – отстройка лазерной частоты ω_L от частоты перехода ω_0 , Ω – частота Раби или константа связи КИ с управляющим полем, ξ – кооперативный частотный сдвиг, γ_{\parallel} – скорость радиационной релаксации, $\gamma = \gamma_{\perp}/\gamma_{\parallel}$ – безразмерный фактор, учитывающий наличие в ансамбле дефазировки и определяющий эффективную релаксацию недиагональных элементов матрицы r . Значение всех скоростей можно оценивать из соответствующих формул в Главе 3 или заменить их на

эффективные значения, следующие из уравнения для примесного КИ (4.63) в Главе 4. Как будет показано ниже, структура итоговых уравнений, производимых (4.63), для полностью прозрачной среды, будет аналогичной уравнениям, следующим из (5.1) и (5.2).

Поиск решений для матричных элементов r_{ij} и анализ их устойчивости в стационарном пределе необходимо проводить в базисе вещественных компонент вектора Блоха $\mathbf{V} = \{u_1, u_2, u_3\}^T$, где $u_1 = \text{Re}[r_{21}]$ и $u_2 = \text{Im}[r_{21}]$ представляют компоненты поляризации, а $u_3 = r_{22}$ населенность возбужденного состояния. Для безразмерного времени $\tau = \gamma_{\parallel} t$ и безразмерных параметров $\Lambda_1 = \text{Re}[\Omega]/\gamma_{\parallel}$, $\Lambda_2 = \text{Im}[\Omega]/\gamma_{\parallel}$, $\delta = \Delta/\gamma_{\parallel}$, $\epsilon = \xi/\gamma_{\parallel}$ с учетом условия $r_{11} + r_{22} = 1$ системе (5.1)-(5.2) соответствует система уравнений для компонент u_i :

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau} u_1 &= (\epsilon - \delta - 2\epsilon u_3)u_2 + \Lambda_2(1 - 2u_3) - \gamma u_1, \\ \frac{d}{d\tau} u_2 &= -(\epsilon - \delta - 2\epsilon u_3)u_1 - \Lambda_1(1 - 2u_3) - \gamma u_2, \\ \frac{d}{d\tau} u_3 &= 2(\Lambda_2 u_1 - \Lambda_1 u_2) - u_3.\end{aligned}\quad (5.3)$$

Стационарные решения \bar{u}_i , $d\bar{u}_i/d\tau = 0$, системы дифференциальных уравнений (5.3), удовлетворяют системе алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}0 &= (\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3)\bar{u}_2 + \Lambda_2(1 - 2\bar{u}_3) - \gamma \bar{u}_1, \\ 0 &= -(\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3)\bar{u}_1 - \Lambda_1(1 - 2\bar{u}_3) - \gamma \bar{u}_2, \\ 0 &= 2(\Lambda_2 \bar{u}_1 - \Lambda_1 \bar{u}_2) - \bar{u}_3.\end{aligned}\quad (5.4)$$

Отсюда следуют соотношения между \bar{u}_i :

$$\begin{aligned}\bar{u}_1 &= \frac{(1 - 2\bar{u}_3)(\Lambda_2 \gamma - \Lambda_1(\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3))}{\gamma^2 + (\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3)^2}, \\ \bar{u}_2 &= -\frac{(1 - 2\bar{u}_3)(\Lambda_1 \gamma + \Lambda_2(\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3))}{\gamma^2 + (\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3)^2}, \\ \bar{u}_3 &= \frac{2\gamma(1 - 2\bar{u}_3)(\Lambda_1^2 + \Lambda_2^2)}{\gamma^2 + (\epsilon - \delta - 2\epsilon \bar{u}_3)^2}\end{aligned}\quad (5.5)$$

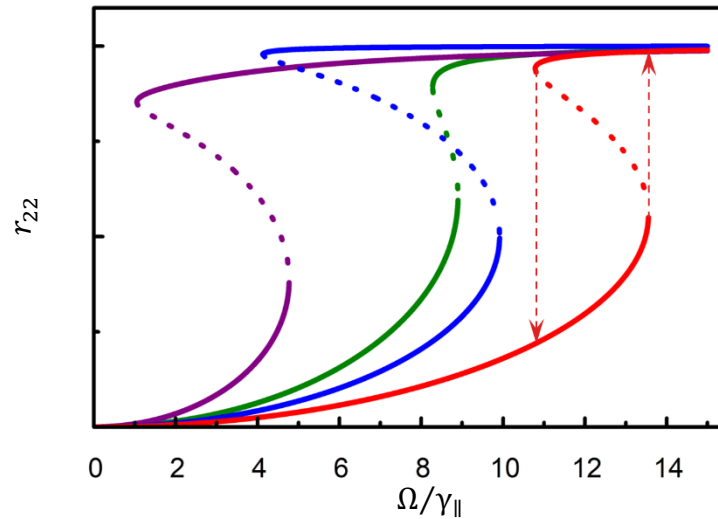


Рисунок 5.1 Зависимость населенности возбужденного состояния двухуровневого КИ от напряженности поля возбуждения (частоты Раби Ω в единицах скорости радиационной релаксации γ_{\parallel}). Сплошные линии обозначают устойчивые стационарные решения, пунктиром выделены неустойчивые решения.

Из последнего уравнения следует, что для \bar{u}_3 имеет место кубическое уравнение. Решениями кубического уравнения могут быть три вещественные функции \bar{u}_3 . В этом случае имеет место оптическая бистабильность. Для проведения анализа устойчивости стационарных решений \bar{u}_i необходимо линеаризовать систему в окрестности \bar{u}_i , построить матрицу Якоби $J(\bar{u}_i)$ и проанализировать ее собственные значения. Задача на собственные значения сводится к решению характеристического многочлена относительно собственных значений λ_i :

$$\det(J(\bar{u}_i) - \lambda I) = a_3 \lambda^3 + a_2 \lambda^2 + a_1 \lambda + a_0, \quad (5.6)$$

где I – единичная матрица. Коэффициенты a_i являются результатом стандартных вычислений. Выражения для них не приводятся ввиду их громоздкости.

Для поиска неустойчивостей необходимо определить условия, при которых действительные части собственных значений λ_i становятся положительными. В точках, где комплексное собственное значение пересекает мнимую ось комплексной плоскости, можно представить собственные значения в виде $\lambda = i\varpi$, где ϖ – вещественное число, и подставить их в (5.6). Полученное

уравнение следует разделить на действительную и мнимую части и исключить ϖ . Отсюда получаются условия, при которых действительная часть собственного значения меняет знак:

$$a_0 = 0 \quad (5.7)$$

или

$$a_0 a_3 - a_1 a_2 = 0. \quad (5.8)$$

Из уравнения (5.6) следует, что первое условие (5.7) соответствует изменению знака действительного собственного значения матрицы Якоби, что свидетельствует о возникновении бистабильности. В явном виде это условие можно выразить как

$$\gamma^2 + (\epsilon - \delta)^2 - 4\epsilon\bar{u}_3(2(\epsilon - \delta) - \bar{u}_3(5\epsilon - 2\delta - 4\epsilon\bar{u}_3)) = 0, \quad (5.9)$$

в котором стационарное значение \bar{u}_3 формально считается независимой переменной в разрешенном интервале $0 \leq \bar{u}_3 \leq 0,5$. При этом связь между \bar{u}_3 и безразмерной амплитудой частоты Раби определяется третьим уравнением в системе (5.5). Корни уравнения (5.9) определяют критические точки кривой бистабильности, а также условие для ее возникновения:

$$(\epsilon - \delta)^2(\epsilon + 8\delta) > 27\epsilon\gamma^2. \quad (5.10)$$

Явный вид условия (5.8) записывается в виде

$$(1 - 2\bar{u}_3) \left\{ (\bar{u}_3\gamma + (1 - 2\bar{u}_3)\gamma^2) \left(\gamma(1 + \gamma) + (\delta - \epsilon^2(1 - 2\bar{u}_3))^2 \right) + (1 - 2\bar{u}_3)(\gamma^2(1 + \gamma) - \bar{u}_3\epsilon\delta) + \bar{u}_3\delta^2 \right\} = 0. \quad (5.11)$$

Численный анализ уравнения (5.10) показывает, что у него могут быть вещественные корни. Из этого следует появление пары комплексных собственных значений с положительными действительными частями и возможность возникновения бифуркации Пуанкаре–Андроновой–Хопфа. Однако согласно (5.10) это возможно только вне интервала физически разрешенных значений населенности верхнего уровня \bar{u}_3 и при $|\Lambda|^2 < 0$. Это означает

отсутствие динамических неустойчивостей в рамках двухуровневой модели КИ без вырождения.

На Рис. 5.1 показаны типичные профили S-образных кривых зависимости матричного элемента $u_3 = r_{22}$ от частоты Раби Ω . Так как для двухуровневого КИ полная интенсивность фотолюминесценции пропорциональна $\gamma_{\parallel} r_{22}$, то приведенные кривые соответствуют характеру зависимости интенсивности фотолюминесценции от интенсивности возбуждения.

5.3 Уравнения движения, приводящие к оптической бистабильности

Уравнение (5.1) представляет общую запись уравнения движения для матрицы плотности КИ в кооперативном ансамбле. Матрицы (5.2) при этом отражают один из вариантов, когда возможно возникновение ВОб. Обратная связь и нелинейность в уравнении (5.1) определяются матрицей $\hat{V}_P[r]$. При этом матрица $\hat{V}_P[r]$ отражает ситуацию, при которой внутренняя обратная связь реализуется через самосогласованное поле, возникающее внутри ансамбля КИ при действии на него внешнего управляющего возбуждения. Формально это означает возникновение эффективной частоты Раби $\bar{\Omega} = \bar{\Omega}(r)$. Действительно,

$$\hat{V}[r] = \hat{V}_E + \hat{V}_P[r] = - \begin{pmatrix} 0 & \Omega + \xi r_{12} \\ \Omega^* + \xi r_{21} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Согласно результатам Главы 3 (5.12) является следствием общего выражения для действующего на КИ электрического поля. В представлении взаимодействия

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = & \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + \\ & + N \int_0^t dt' \int_{\mathbb{V} - \delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_{A'}; t, t') \cdot \mathbf{p}(t'), \end{aligned} \quad (5.13)$$

где $\mathbb{V} - \delta_A$ обозначает объем интегрирования с обходом области δ_A «расположения» излучателя A . Концентрация КИ в объеме $\mathbb{V} - \delta_A$ формально определяется как $N = n_{A'}/\mathbb{V}$, где $n_{A'}$ – число КИ за вычетом частицы, описываемой матрицей r . Тогда $n_{A'} = n_A - 1$, а для большого ансамбля $n_A \rightarrow \infty$ верно $n_{A'} = n_A$. Для макроскопического объема \mathbb{V} справедливо использовать

матрицу (5.12). Для сосредоточенного ансамбля [111], когда излучатели занимают пространство с размерами меньше, чем длина волны излучения, взаимодействие каждого ИК с полем реакции всего ансамбля можно представить иначе. Оператор $\hat{V}_P(t)$ определяется интегралом

$$\hat{V}_P(t) = -\frac{N\hat{\mathbf{d}}_A}{\hbar} \cdot \int_0^t dt' \int_{\mathbb{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_{A'}; t, t') \cdot \mathbf{p}(t'). \quad (5.14)$$

В марковском приближении и ПВВ это выражение преобразуется к виду

$$\hat{V}_P(t) = -(V_P^+(t)\hat{\sigma}^+ + V_P^-(t)\hat{\sigma}^-), \quad (5.15)$$

где

$$V_P^+ = -\frac{N}{\hbar} \mathbf{d}_A \cdot \int_{\mathbb{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \int_0^t dt' e^{i\omega_A(t-t')} \vec{\mathbf{G}}^+(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_{A'}; t, t') \cdot \mathbf{d}_{A'} \rho_{21}(t) \quad (5.16)$$

и

$$V_P^- = -\frac{N}{\hbar} \mathbf{d}_A \cdot \int_{\mathbb{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \int_0^t dt' e^{-i\omega_A(t-t')} \vec{\mathbf{G}}^-(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_{A'}; t, t') \cdot \mathbf{d}_{A'} \rho_{12}(t). \quad (5.17)$$

Для сосредоточенного ансамбля все КИ в ансамбле можно считать находящимися в одинаковых условиях. Предполагается, что у всех КИ индуцируется одинаковый дипольный момент. Все пространственные явления и эффекты запаздывания пренебрежимо малы. В таком приближении матричные элементы ρ_{21} и ρ_{12} , определяющие индуцированный дипольный момент, можно вынести из-под интегралов. После интегрирования по времени и разделения выражений на действительную и мнимую части оператор (5.15) принимает вид

$$\hat{V}_P(t) = -\xi(\rho_{12}\hat{\sigma}^- + \rho_{21}\hat{\sigma}^+) + i\frac{\gamma_C}{2}(\rho_{12}\hat{\sigma}^- - \rho_{21}\hat{\sigma}^+), \quad (5.18)$$

где

$$\xi = \frac{N}{\hbar} |\mathbf{d}_A|^2 \int_{\mathbb{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \mathbf{e}_A \cdot \text{Re} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_{A'} \quad (5.19)$$

$$\gamma_C = 2 \frac{N}{\hbar} |\mathbf{d}_A|^2 \int_{\mathbb{V}-\delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \mathbf{e}_A \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_{A'}. \quad (5.20)$$

Для действительной части оператора интегрирование по пространству может быть проведено, как и в предыдущих случаях, то есть из интегрирования по полному объему вычитать интеграл по малой области. В результате получается

$$\xi = \frac{4\pi}{3\hbar} N |\mathbf{d}_A|^2 + \frac{N}{\hbar} |\mathbf{d}_A|^2 \int_{\mathbb{V}} d\mathbf{r}_{A'} \mathbf{e}_A \cdot \text{Re} \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, \omega_A) \cdot \mathbf{e}_{A'}. \quad (5.21)$$

Первое слагаемое есть в точности сдвиг частоты Боудена-Лоренца. Второе слагаемое для конечного малого объема оценивается как пренебрежимо малое и не учитывается. С интегралом в мнимой части оператора можно поступать аналогично. Тогда с учетом свойств тензора Грина для сосредоточенной модели

$$\gamma_C = \frac{2N\mathbb{V}}{\hbar} |\mathbf{d}_A|^2 \left(\frac{\omega_A}{c}\right)^3. \quad (5.22)$$

Если обе полученные скорости выразить через скорость радиационной релаксации в вакууме, то

$$\xi = \pi \frac{n_A - 1}{\mathbb{V}} k_A^{-3} \gamma_{\parallel}, \quad \gamma_C = (n_A - 1) \frac{\gamma_{\parallel}}{2}, \quad (5.23)$$

где $k_A = \omega_A/c$. Из этого выражения видно, что фактор сдвига резонансной частоты определяется концентрацией КИ, а скорость коллективной релаксации – числом КИ. Действительно, оператор $\hat{V}_P[r]$ для сосредоточенного ансамбля в представлении Шредингера имеет вид

$$\hat{V}_P[r] = -\xi \begin{pmatrix} 0 & r_{12} \\ r_{21} & 0 \end{pmatrix} + i(n_A - 1) \frac{\gamma_{\parallel}}{4} \begin{pmatrix} 0 & r_{12} \\ -r_{21} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

Коммутация второго слагаемого в операторе с матрицей r дает релаксационную матрицу

$$\hat{\mathcal{R}}_C[r] = \frac{\gamma_{\parallel}}{2} (n_A - 1) (r_{11} - r_{22}) \begin{pmatrix} -r_{22} & \frac{1}{2} r_{12} \\ \frac{1}{2} r_{21} & r_{22} \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

Здесь используется общее соотношение $|r_{21}|^2 = (r_{11} - r_{22})r_{22}$. Таким образом, производящее кинетическое уравнение с учетом (5.12) принимает вид:

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}[r], r] + i\hat{\mathcal{R}}_c[r] + i\hat{\mathcal{R}}[r]. \quad (5.26)$$

Из (5.54) следует система кинетических уравнений для элементов матрицы плотности КИ:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} r_{11} &= -\Omega r_{21} + \Omega^* r_{12} + i\gamma_{\parallel} \left(1 + \frac{n_A - 1}{2} (r_{11} - r_{22}) \right) r_{22}, \\ i \frac{d}{dt} r_{22} &= \Omega r_{21} - \Omega^* r_{12} - i\gamma_{\parallel} \left(1 + \frac{n_A - 1}{2} (r_{11} - r_{22}) \right) r_{22}, \\ i \frac{d}{dt} r_{21} &= -i\Omega(r_{11} - r_{22}) + \\ &+ \left(\Delta - \pi \frac{n_A - 1}{\mathbb{V}} k_A^{-3} \gamma_{\parallel} (r_{11} - r_{22}) \right) r_{21} - \\ &- i\gamma_{\parallel} \left(\gamma + \frac{n_A - 1}{4} (r_{11} - r_{22}) \right) r_{21}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$r_{21} = r_{21}^*, \quad r_{11} + r_{22} = 1.$$

Для одиночного КИ, когда $n_A = 1$, система (5.27) трансформируется в систему, которую можно переписать в виде полуклассических оптических уравнений Блоха. Для макроскопического объема наличие коллективного затухания не очевидно. В общем случае однородной и изотропной среды, образованной ансамблем КИ, общий отклик формирует некоторое значение амплитуды электрической компоненты световой волны. Это предполагает некоторое изменение частоты Раби Ω в матрице \hat{V}_E и, следовательно, справедливость уравнения (5.1). В Главе 6 будут получены уравнения для элементов матрицы плотности примесного КИ в составе макроскопического ансамбля в среде с комплексной диэлектрической проницаемостью. Будет показано, что их структура совпадает со структурой системы (5.27). При этом значения частот и

скоростей будут отличаться в силу различных физических причин возникновения соответствующих процессов.

Результаты исследования на устойчивость стационарных решений системы (5.27) приводят к выводам, полученным ранее для системы уравнений (5.4)-(5.5). При этом разница набора параметров в двух задачах обуславливает различие в количественном определении условий возникновения ВОБ, а также в определении критических точек ВОБ на кривой насыщения. Стационарные решения уравнений (5.27) были проанализированы в большом количестве работ, указанных выше, и использовались их авторами для описания бистабильности. При $dr_{ij}/dt = 0$ из (5.27) для функции $R = r_{11} - r_{22}$ получается полином третьей степени:

$$C_3 R^3 + C_2 R^2 + C_1 R + C_0 = 0. \quad (5.28)$$

Для сосредоточенного ансамбля имеют место коэффициенты $C_i = A_i$:

$$\begin{aligned} A_3 &= \xi^2 + \frac{1}{4}\gamma_C^2, \\ A_2 &= -\xi(2\Delta + \xi) + \frac{1}{2}\gamma_C \left(2\gamma - \frac{1}{2}\gamma_C \right), \\ A_1 &= \Delta^2 + \gamma^2 + 2|\Omega|^2 + 2\Delta\xi - \gamma\gamma_C, \\ A_0 &= -\Delta^2 - \gamma^2. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Уравнение (5.1) для макроскопического ансамбля с учетом (5.12) можно переписать в виде:

$$i \frac{d}{dt} r = \left[\hat{H}_0 + \hat{V}[r], r \right] + i \hat{\mathcal{R}}[r]. \quad (5.30)$$

Поиск стационарных решений (5.30) также приводит к полиному (5.28) с коэффициентами $C_i = B_i$:

$$\begin{aligned} B_3 &= \xi^2, \\ B_2 &= -\xi(2\Delta + \xi), \\ B_1 &= \Delta^2 + \gamma^2 + 2|\Omega|^2 + 2\Delta\xi, \\ B_0 &= -\Delta^2 - \gamma^2. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Уравнение (5.28) со структурой коэффициентов, аналогичной (5.31), может быть получено из подходов, описанных в работах [97,98]. В этих работах развивается модель, согласно которой одиночный примесный двухуровневый КИ взаимодействует с локализованной колебательной модой матрицы. В результате взаимодействия частота перехода КИ оказывается зависимой от вероятности возбуждения. Похожий результат получается с использованием экситонной модели для монослоя молекул [99]. Формально это означает возникновение эффективной отстройки лазерного возбуждения от частоты перехода $\bar{\Delta} = \bar{\Delta}(R)$. Соответствующее этим моделям уравнение движения записывается в виде:

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}_E, r] + i\hat{\mathcal{R}}[r]. \quad (5.32)$$

Здесь оператор взаимодействия \hat{V}_E соответствует матрице, определённой в (5.2), так как рассматриваются одиночные КИ. При этом оператор энергии КИ, невозмущенного световым полем, становится

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Delta - \xi'(r_{11} - r_{22}) \end{pmatrix}. \quad (5.33)$$

Множитель ξ' определяется моделью в конкретной задаче. В случае справедливости подхода работ [97,98] это может быть связь квантового перехода КИ с локализованной модой в матрице. Если остальные операторы в (5.32) сохраняют свой вид согласно (5.2), то коэффициенты полинома (5.28) получаются заменой $\xi \rightarrow \xi'$.

5.4 Перестройка оптических спектров

Спектр испускания фотолюминесценции и спектр поглощения пробного сигнала как функции частоты $\nu_F = \omega_L - \omega_F$ получаются из выражений, выведенных в Главе 3:

$$\begin{aligned} A_F(\nu_F) &= 2n_A \hbar \omega_F \operatorname{Re}(\lambda_F^* \mathbf{M}^{-1}(\nu_F) \mathbf{S}_{rad})_1, \\ \alpha_F(\nu_F) &= -\frac{4\pi}{\hbar} N \mu^2 k_F \operatorname{Re}(\lambda_F^{-1} \mathbf{M}^{-1}(\nu_F) \mathbf{S}_{prob})_1, \end{aligned} \quad (5.34)$$

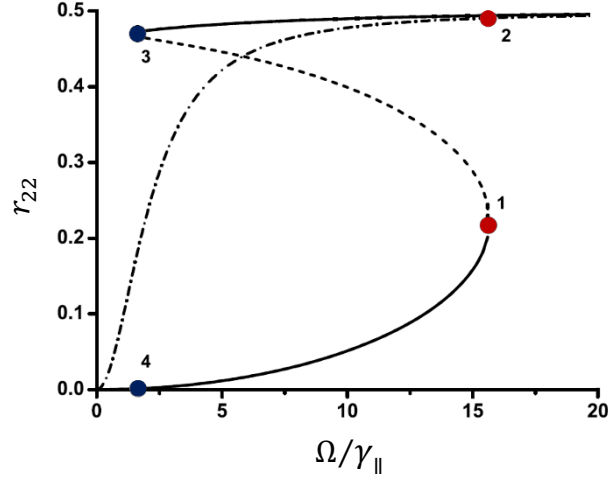


Рисунок 5.2 S-кривая возбуждения как зависимость r_{22} от напряженности лазерного поля при $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 50\gamma_{\parallel}$. Сплошные линии от 0 до точки 1 и от точки 3 и далее – устойчивые ветви решений, пунктирная линия от точки 1 до точки 3 — неустойчивая ветвь решений, Штрихпунктирная линия соответствует кривой насыщения возбуждения одиночного свободного КИ. Частота Раби Ω в единицах γ_{\parallel} представляет напряженность внешнего поля, r_{22} – плотность вероятности возбужденного состояния.

где матрица $M(v_F)$, вектора \mathbf{S}_{rad} и \mathbf{S}_{prob} определяются из матричной записи уравнения для корреляции КИ и моды излучения $\Phi_A = \text{Tr}_F(\hat{a}_F^\dagger g_{AF})$. Общему случаю, когда справедливо уравнение движения вида

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}, r] + i\hat{\mathcal{R}}[r], \quad (5.35)$$

соответствует уравнение движения для корреляции:

$$i \frac{d}{dt} \Phi_A = v_F \Phi_A + [\hat{H}_0 + \hat{V}, \Phi_A] + i\hat{\mathcal{R}}[\Phi_A] - \hat{S}_{rad}[r] - n_F \hat{S}_{prob}[r]. \quad (5.36)$$

Здесь неоднородные члены представлены в виде операторов:

$$\begin{aligned} \hat{S}_{rad} &= i\lambda_F \begin{pmatrix} r_{12} & 0 \\ r_{22} & 0 \end{pmatrix} - i\lambda_F r_{12} \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_{prob} &= i\lambda_F \begin{pmatrix} -r_{12} & 0 \\ R & r_{12} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.37)$$

где учтены обозначения, принятые для полинома (5.28). Выше было показано, что разные варианты уравнений ВОБ определяются видом операторов \hat{H}_0 и \hat{V} .

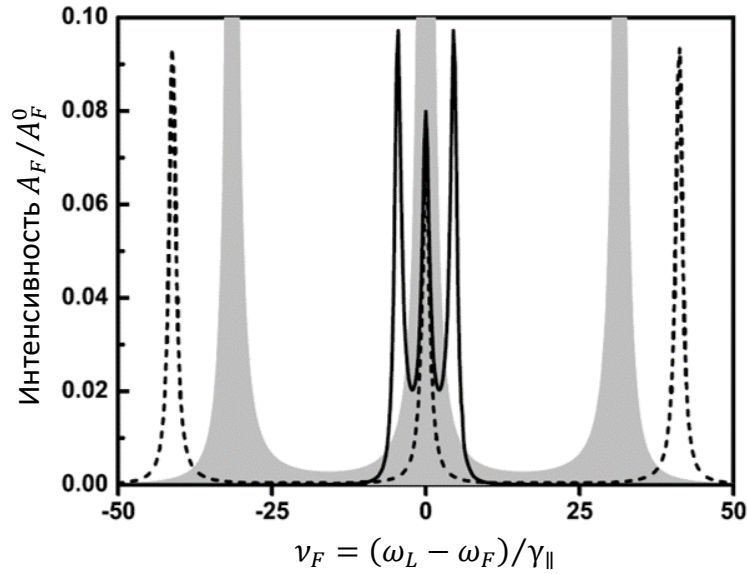


Рисунок 5.3 Спектр испускания фотолюминесценции в точке 1 (нижняя ветвь) на Рис. 5.2 для $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\Omega = 5,6\gamma_{\parallel}$. Сплошная линия представляет спектр излучения для $\xi = 50\gamma_{\parallel}$, $\xi' = 0$. Пунктирная линия – для $\xi = 0$, $\xi' = 50\gamma_{\parallel}$. Серый профиль представляет спектр излучения одиночного двухуровневого КИ. A_F^0 – максимальное значение интенсивности излучения одиночного независимого КИ при насыщении.

Эти операторы являются общими для (5.35) и (5.36). Использование одного из вариантов, определённых в (5.2), (5.12) и (5.33), позволяет найти решения для матричных элементов r_{ij} и $(\Phi_A)_{ij}$ в стационаре и провести расчет спектров по формулам (5.34). Если элементы матрицы Φ_A представить в виде вектора

$$\boldsymbol{\phi} = \{\Phi_{21}, \Phi_{11}, \Phi_{12}\}^T, \quad (5.38)$$

то уравнение (5.36) переписывается в виде

$$i \frac{d}{dt} \boldsymbol{\phi} = M(v_F) \boldsymbol{\phi} - \mathbf{S}_{rad} - n_F \mathbf{S}_{prob}. \quad (5.39)$$

В стационаре получается система линейных уравнений

$$M(v_F) \boldsymbol{\phi} = \mathbf{S}_{rad} + n_F \mathbf{S}_{prob}, \quad (5.40)$$

где неоднородные слагаемые представлены векторами:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{rad} &= i\lambda_F \{r_{22}(1-R), r_{12}r_{11}, r_{12}r_{12}\}^T, \\ \mathbf{S}_{prob} &= i\lambda_F \{R, -r_{12}, 0\}^T. \end{aligned} \quad (5.41)$$

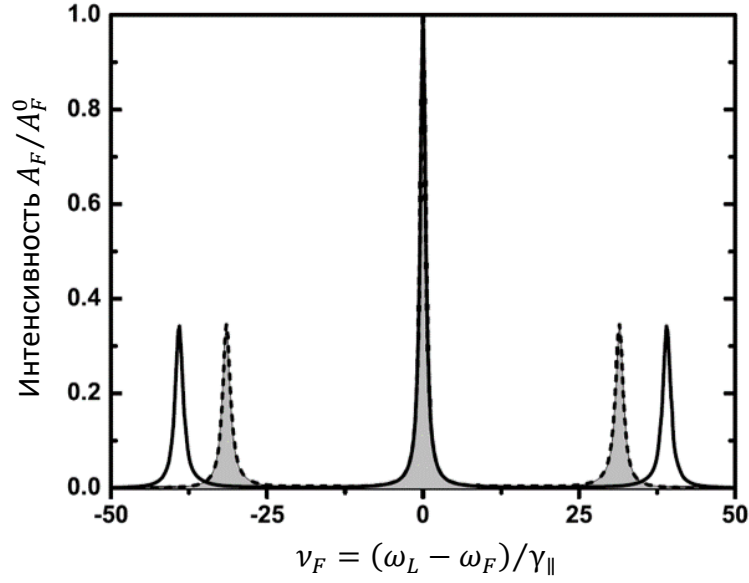


Рисунок 5.4 Спектр испускания фотолюминесценции в точке 2 (верхняя ветвь) на Рис. 5.2 для $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\Omega = 5,6\gamma_{\parallel}$. Сплошная линия представляет спектр излучения для $\xi = 50\gamma_{\parallel}$, $\xi' = 0$. Пунктирная линия – для $\xi = 0$, $\xi' = 50\gamma_{\parallel}$. Серый профиль представляет спектр излучения одиночного двухуровневого КИ. A_F^0 – максимальное значение интенсивности излучения одиночного независимого КИ при насыщении.

Матрица $M(\nu_F)$ определяется тремя первыми операторами в правой части уравнения (5.36):

$$M(\nu_F) = \begin{bmatrix} \nu_F + \bar{\Delta} - i\gamma_{\parallel}\gamma & -2\bar{\Omega}^* & 0 \\ -\bar{\Omega} & \nu_F - i\gamma_{\parallel} & \bar{\Omega}^* \\ 0 & 2\bar{\Omega} & \nu_F - \bar{\Delta} - i\gamma_{\parallel}\gamma \end{bmatrix}. \quad (5.42)$$

Здесь обозначения $\bar{\Delta}$ и $\bar{\Omega}$ указывают на параметры, в значениях которых могут проявляться разные модели ВОБ. Подстановка (5.42) и (5.41) в (5.34) дает общий результат:

$$A_F(\nu_F) = 4n_A\gamma\hbar\omega_F|\lambda_F|^2(r_{22})^2Q^2 \frac{\nu^2 + 2|\bar{\Omega}|^2 + \gamma^2}{\nu^6 + b_4\nu^4 + b_2\nu^2 + b_0}, \quad (5.43)$$

$$\alpha_F(\nu_F) = -\frac{2\pi}{\hbar}N|\mathbf{d}|^2\gamma \frac{\omega_F}{c} \frac{a_4\nu^4 + a_3\nu^3 + a_2\nu^2 + a_1\nu + a_0}{\nu^6 + b_4\nu^4 + b_2\nu^2 + b_0}.$$

Эти функции отличаются от полученных в Главе 1 и Главе 3 тем, что здесь определены зависимости без учета выражений для аналитических корней

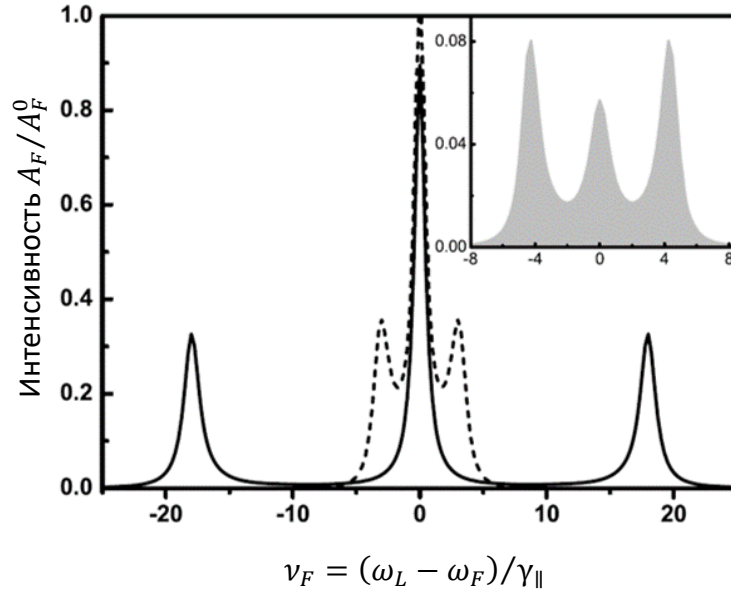


Рисунок 5.5 Спектр испускания фотолюминесценции в точке 3 (верхняя ветвь) на Рис. 5.2 для $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\Omega = 1,6\gamma_{\parallel}$. Сплошная линия представляет спектр излучения для $\xi = 50\gamma_{\parallel}$, $\xi' = 0$. Пунктирная линия – для $\xi = 0$, $\xi' = 50\gamma_{\parallel}$. Серый профиль на вставке представляет спектр излучения одиночного двухуровневого КИ. A_F^0 – максимальное значение интенсивности излучения одиночного независимого КИ при насыщении.

стационарного уравнения (5.35). Кроме этого отличия, в (5.43) можно подставлять эффективные значения $\bar{\Delta} = \bar{\Delta}(R)$ и $\bar{\Omega} = \bar{\Omega}(R)$ в соответствии с моделью, использованной для расчета матричных элементов r_{ij} . Коэффициенты в (5.43) для радиационного режим ($\gamma = 1/2$) определяются выражениями:

$$\begin{aligned}
 Q^2 &= \bar{\Delta}^2 + \left(\frac{\gamma_{\parallel}}{2}\right)^2 + 2|\bar{\Omega}|^2, \\
 q^2 &= Q^2 + 2|\bar{\Omega}|^2 + \gamma_{\parallel}^2, \\
 b_4 &= 4\gamma^2 - 2q^2, \\
 b_2 &= 8|\bar{\Omega}|^2 Q^2 + \left(\bar{\Delta}^2 - \frac{3}{4}\gamma_{\parallel}^2\right)^2, \quad b_0 = \gamma_{\parallel}^2 Q^4, \\
 a_4 &= -1, \quad a_3(R) = 2\bar{\Delta}(R - 2), \\
 a_2(R) &= q^2 - 4(q^2 + 2|\bar{\Omega}|^2)R, \\
 a_1(R) &= 2\bar{\Delta}(Q^2 - q^2 R), \quad a_0(R) = \gamma_{\parallel}^2 Q^2 R.
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

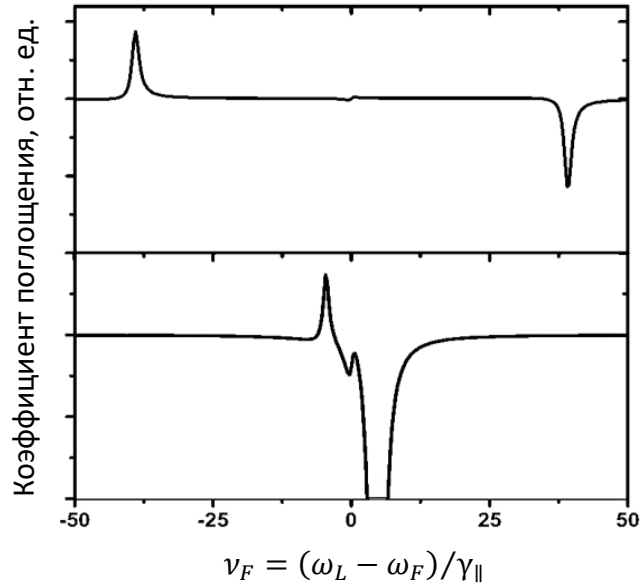


Рисунок 5.6 Спектры поглощения/усиления пробного поля в точке 1 (нижний рисунок) и точке 2 (верхний рисунок) на Рис. 5.2 для $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\Omega = 1,6\gamma_{\parallel}$, $\xi = 50\gamma_{\parallel}$, $\xi' = 0$.

Выражение, которое определяет число и положение особых точек функций $A_F(v_F)$ и $\alpha_F(v_F)$ остаётся прежним:

$$v' = \sqrt{4|\bar{\Omega}|^2 + \bar{\Delta}^2 - \frac{3}{4}\gamma_{\parallel}^2}. \quad (5.45)$$

При $(4|\bar{\Omega}|^2 + \bar{\Delta}^2) > 3\gamma_{\parallel}^2/4$ имеются три особые точки, для которых спектральное разрешение растёт при $|\bar{\Omega}|^2 \rightarrow \infty$. При $(4|\bar{\Omega}|^2 + \bar{\Delta}^2) \leq 3\gamma_{\parallel}^2/4$ имеется один спектральный пик с центром на частоте возбуждающего лазера ($v_F = 0$).

Зависимости (5.43) можно использовать для построения профилей спектров, соответствующих четырём точкам на S-кривой на Рис. 5.2. Приведенная S-кривая показывает ВОБ для двух случаев:

$$\bar{\Omega} = \Omega + \xi r_{12} \quad (5.46)$$

и

$$\bar{\Delta} = \Delta - \xi' R \quad (5.47)$$

для модельного случая $\xi = \xi'$. Точки 1 и 2 показывают два возможных значения возбуждения КИ около порогового значения $\Omega = \Omega^{\uparrow}$. В окрестности Ω^{\uparrow} может произойти переход системы КИ из состояния с умеренным возбуждением в

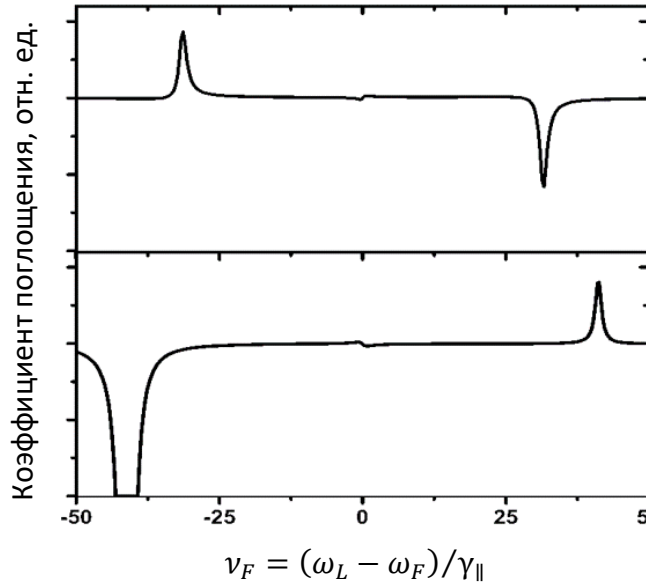


Рисунок 5.7 Спектры поглощения/усиления пробного поля в точке 1 (нижний рисунок) и точке 2 (верхний рисунок) на Рис. 5.2 для $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\Omega = 1,6\gamma_{\parallel}$, $\xi = 0$, $\xi' = 50\gamma_{\parallel}$.

состояние насыщения. Это должно привести к перестройке спектральных картин. Для поля возбуждения, соответствующего значению Ω^{\uparrow} , у одиночного двухуровневого КИ в стационарном состоянии $r_{22}(\Omega)$ не может быть столь незначительным как значение, отмеченное точкой 1. Пороговая точка на нижней кривой находится достаточно далеко в области насыщения по шкале Ω . Следовательно, профиль спектральной функция (5.43) при $r_{22} = r_{22}(\Omega^{\uparrow})_{\text{нижнее}}$ должен заметно отличаться от обычных триплетов резонансной фотолюминесценции. На Рис. 5.3 показаны профили спектров испускания для ВОБ вариантов $\bar{\Omega}$ и $\bar{\Delta}$. Видно, что положения пиков и их максимумы «очерчены» соответствующими моделями. Расстояние между сателлитами и центральным максимумом в спектрах более чем в 10 раз в единицах γ_{\parallel} отличаются между моделями ВОБ.

Для верхней устойчивой ветви $r_{22} = r_{22}(\Omega)_{\text{верхнее}}$ точка 2 соответствует $r_{22} = r_{22}(\Omega^{\uparrow})_{\text{верхнее}}$. Контуры спектров излучения показаны на Рис. 5.4. Поскольку для этой точки $R \approx 0$, вклад эффективной расстройки мал, т. е. $\bar{\Delta} \approx \Delta$, и $\Omega \gg \Delta, \gamma_{\parallel}$. Очевидно, что соответствующий спектральный триплет совпадает с

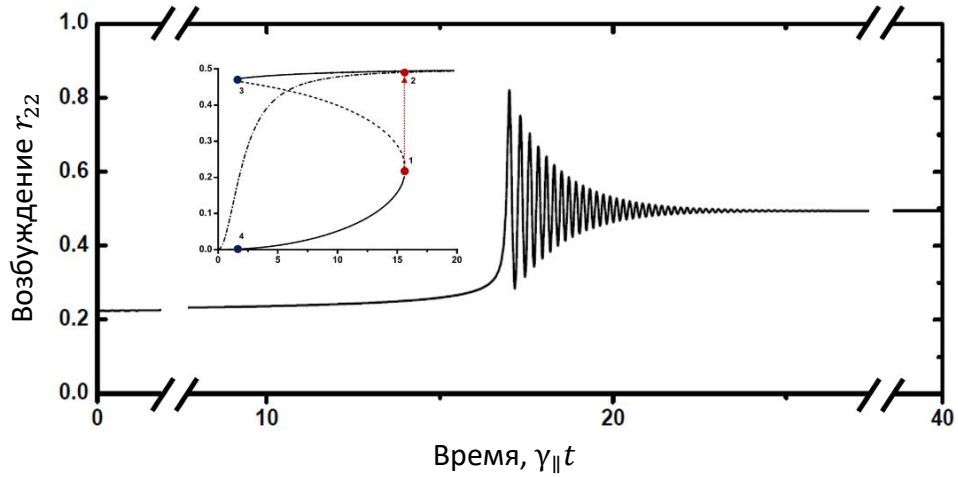


Рисунок 5.8 Развитие во времени переходного процесса между точкой 1 и точкой 2 на S-кривой ВОБ при $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\xi = 50\gamma_{\parallel}$ (Рис. 5.2). Переход вызван малым возмущением $\delta\Omega \sim 10^{-2}\gamma_{\parallel}$ в окрестности $\Omega = 15.67\gamma_{\parallel}$.

контурам одиночного свободного КИ. В свою очередь, спектр фотолюминесценции ансамбля с $\bar{\Omega}$ все еще отражает разницу между $\bar{\Omega}$ и Ω . При дальнейшем увеличении Ω эта разница постепенно исчезает. Это хорошо видно из общего выражения справедливого для всех моделей ВОБ:

$$|\bar{\Omega}|^2 = |\Omega|^2 \frac{\bar{\Delta}^2 + (\gamma_{\parallel}/2)^2}{(\bar{\Delta} - \xi R)^2 + (\gamma_{\parallel} + \gamma_c R)^2/4}, \quad (5.48)$$

которое следует из уравнений (5.27) в стационаре.

По мере уменьшения возбуждения Ω зависимость $r_{22} = r_{22}(\Omega)_{\text{верхнее}}$ ограничивается точкой 3, где $r_{22} = r_{22}(\Omega^{\downarrow})_{\text{верхнее}}$. Этой точке соответствует слабое пороговое поле Ω^{\downarrow} , значительное возбуждение r_{22} небольшое значение R . Для этих параметров спектры излучения показаны на Рис. 5.5. Здесь обнаруживается не большая разница в расстояниях между спектральными линиями по сравнению с со спектром одиночного КИ. В отличие от точки 1 триплет фотолюминесценции для модели $\bar{\Delta}$ занимает более узкий диапазон частот по сравнению с моделью $\bar{\Omega}$.

Дальнейшее уменьшение возбуждения приведет к переходу на нижнюю ветвь $r_{22} = r_{22}(\Omega)_{\text{нижнее}}$ в точке 4, где $R \approx 1$. Поскольку функция интенсивности

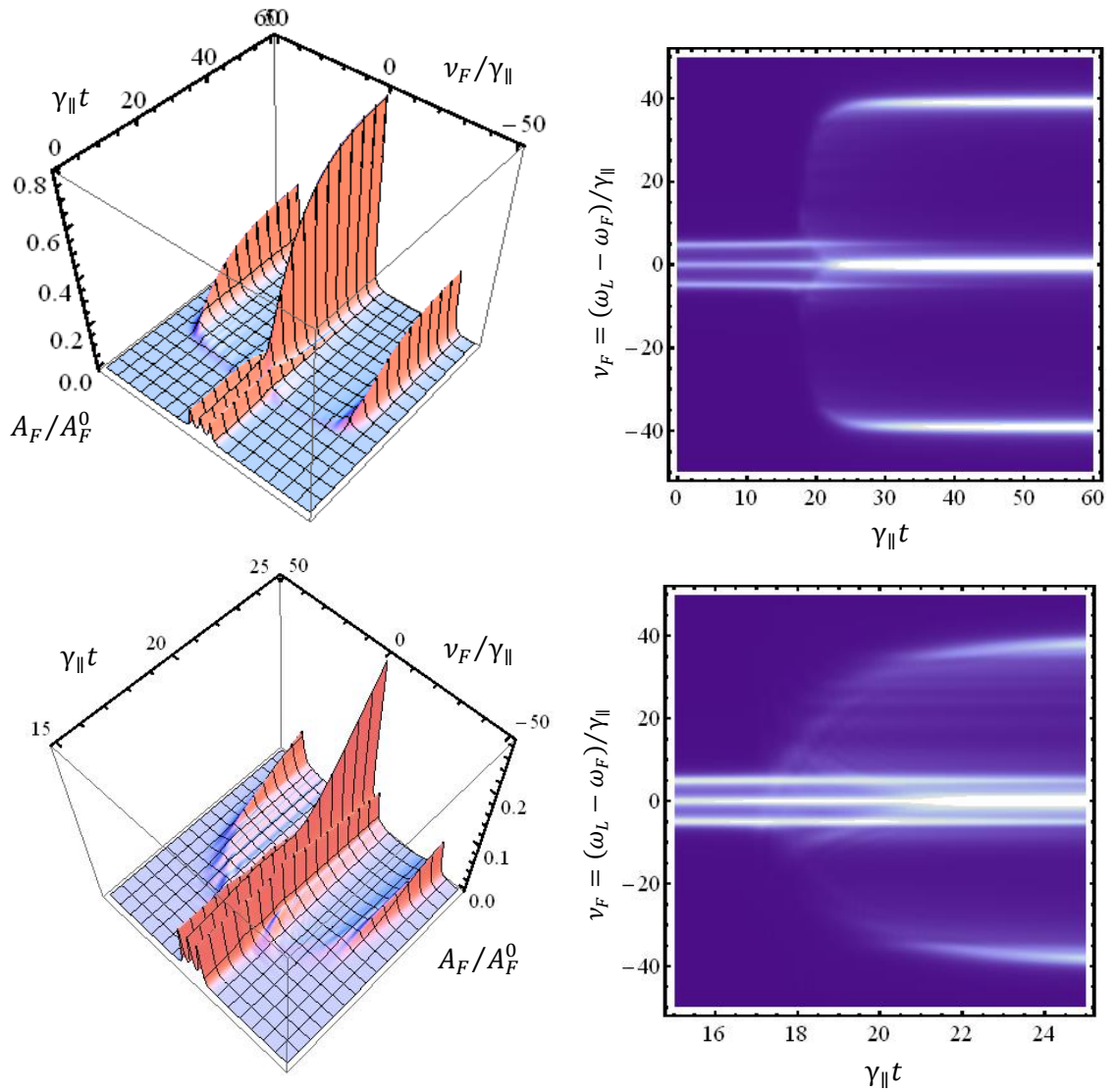


Рисунок 5.9 Эволюция спектра испускания фотолюминесценции в течение переходного процесса между точкой 1 и точкой 2 на S-кривой ВОБ при $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\xi = 50\gamma_{\parallel}$ (Рис. 5.2). Переход вызван малым возмущением $\delta\Omega \sim 10^{-2}\gamma_{\parallel}$ в окрестности $\Omega = 15.67\gamma_{\parallel}$. В верхнем ряду показана эволюция спектральной картины на временном масштабе до $t = 60\tau_0$, $\tau_0 = 1/\gamma_{\parallel}$. В нижнем ряду более подробно показана начальная фаза переходного процесса длительностью $t_{\text{переход}} \approx 25\tau_0$.

фотолюминесценции $A_F(\nu_F) \propto (r_{22})^2$, интенсивность сигнала в этой точке кривой возбуждения должна быть слабой и состоять из единственной линии.

На Рис. 5.6 и 5.7 показаны профили спектров поглощения/усиления пробного поля для точек 1 и 2 на S-кривой ВОБ на Рис. 5.2. В модели ВОБ с $\bar{\Omega}$ переход между устойчивыми состояниями $1 \rightarrow 2$ сочетается с престойкой спектра поглощения, аналогичной по общему характеру со спектрами

испускания. Расстояние между максимумом поглощения ($\alpha_F(\nu_F) < 0$) и максимумом усиления ($\alpha_F(\nu_F) > 0$) увеличивается (Рис. 5.7). При этом значения α_F изменяются по причине увеличения насыщения переходов КИ. В модели ВОБ с $\bar{\Delta}$ должна наблюдаться более сложная пристройка контура поглощения/усиления. При переходе $1 \rightarrow 2$ максимум усиления и максимум поглощения поменяются местами на частотной прямой (Рис. 5.7).

Переходы между устойчивыми состояниями, образующим S-кривую возбуждения ВОБ происходят за конечное время. Это может быть показано из численного анализа кинетической системы уравнений для матрицы плотности КИ. На Рис. 5.8 показано развитие во времени переходного процесса между точкой 1 и точкой 2 на S-кривой ВОБ при $\Delta = 3\gamma_{\parallel}$, $\xi = 50\gamma_{\parallel}$ (Рис. 5.2). Переход вызван малой добавкой к частоте Раби $\delta\Omega \sim 10^{-2}\gamma_{\parallel}$ в окрестности критического значения $\Omega^{\dagger} \approx \Omega = 15.67\gamma_{\parallel}$. Установление нового устойчивого состояния происходит на значительном временном масштабе, равном до ста радиационных времен жизни КИ $\tau_0 = 1/\gamma_{\parallel}$. Время активной фазы переходного процесса можно приближенно оценивать как $t_{\text{переход}} \approx 25\tau_0$. При оптической бистабильности переходные процессы могут длиться гораздо дольше, вплоть до нескольких порядков τ_0 . Динамика распределения фотонов фотолюминесценции по модам в течение времени установления нового устойчивого стационарного состояния ансамбля КИ может быть исследована, если воспользоваться вторым определением спектра излучения в Главе 3.

Для описания нестационарной картины фотолюминесценции необходимо провести согласованное интегрирование системы кинетических уравнений

$$i \frac{d}{dt} r = [\hat{H}_0 + \hat{V}, r] + i\hat{\mathcal{R}}[r], \quad (5.49)$$

$$i \frac{d}{dt} \Phi_D = M_D(\nu_F)\Phi_D - \mathbf{S}_{rad}$$

и уравнения для скорости срабатывания фотонного детектора

$$\frac{dD_F}{dt} + \eta_F D_F = 2\eta_F n_A \hbar \omega_F \text{Re}(\lambda_F^*(\Phi_D)_1). \quad (5.50)$$

В уравнении для вектора Φ_D используется матрица

$$M_D = \begin{bmatrix} \nu_F + \bar{\Delta} - i\left(\gamma_2 + \frac{\eta_F}{2}\right) & -2\bar{\Omega}^* & 0 \\ -\bar{\Omega} & \nu_F - i\left(\gamma + \frac{\eta_F}{2}\right) & \bar{\Omega}^* \\ 0 & 2\bar{\Omega} & \nu_F - \bar{\Delta} - i\left(\gamma_2 + \frac{\eta_F}{2}\right) \end{bmatrix}, \quad (5.51)$$

где η_F – скорость затухания фотонной моды F за счет работы фотодетектора.

Результаты численного решения уравнений (4.49)-(5.50) для переходного процесса (Рис. 5.8) показаны на Рис. 5.9. Видно, что перестройка спектра испускания фотолюминесценции сопровождается излучением на множестве частот. При этом процессы формирования боковых сателлитов, свойственных картине насыщенной фотолюминесценции, и процессы затухания близких сателлитов, типичных для ненасыщенного перехода КИ, значительно перекрываются во времени.

5.5 Динамические неустойчивости

В качестве следующего шага рассмотрим явление бистабильности и проведем анализ устойчивости решений для матрицы плотности излучателя на примере более сложной конфигурации собственных состояний КИ. Для ансамбля трёхуровневых КИ можно ожидать появление колебаний населенностей (или хаос). Среди трех возможных конфигураций энергетических уровней трехуровневых КИ ограничимся анализом бистабильности в ансамбле излучателей V-типа. Уравнение движения для матрицы плотности V-системы, возбуждаемой непрерывным лазерным пучком, было получено в Главе 3. Для возникновения бистабильности внутреннего типа необходимо наличие обратной связи в операторе взаимодействия с управляющим полем. Такой оператор, как и в случае с ансамблем двухуровневых КИ, содержится в структуре общего уравнения движения для примесной частицы (4.63). Из-за очевидной сложности

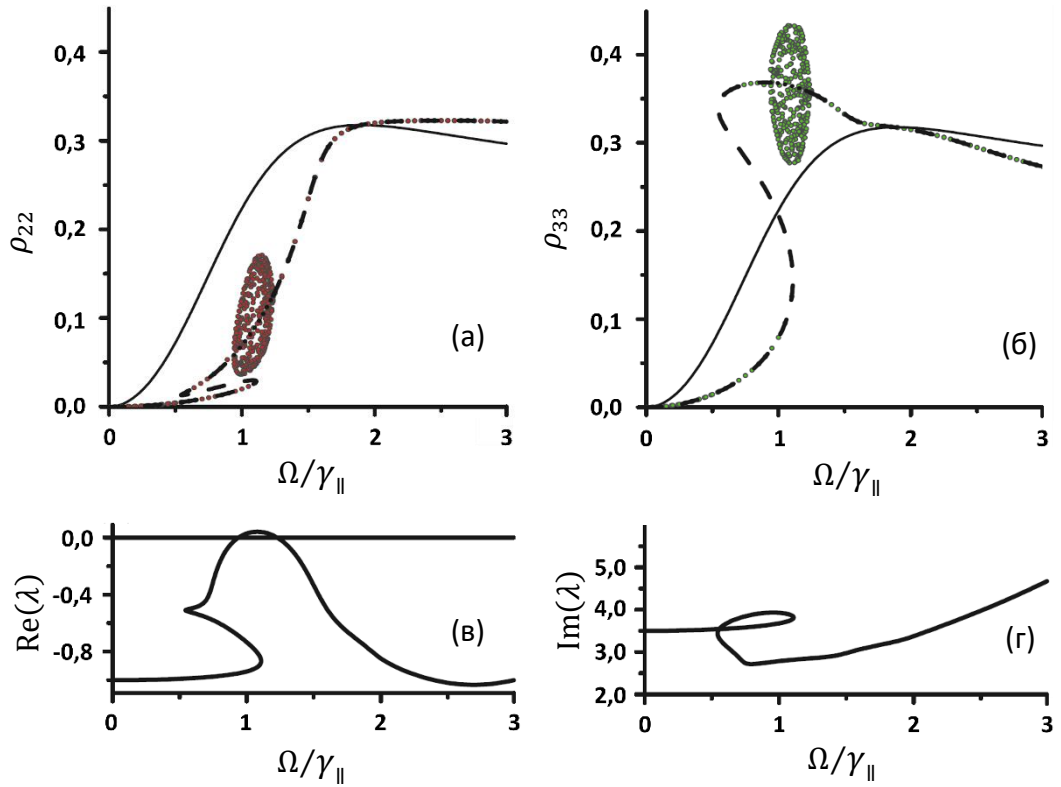


Рисунок 5.10 (а)-(б): профили насыщения возбуждений трехуровневого КИ ρ_{22} и ρ_{33} для параметров $\Delta_{31} = -\Delta_{21} = 1,75\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 6\gamma_{\parallel}$. Тонкой сплошной линией показаны профили возбуждения одиночного свободного КИ. Пунктирная линия обозначает решения системы нелинейных алгебраических уравнений (стационарные решения уравнений). Красными и зелеными точками отмечены результаты численного интегрирования дифференциальных уравнений на больших временах. Области совпадения стационарных корней и решений дифференциальных уравнений соответствуют устойчивым значениям ρ_{22} и ρ_{33} . (в)-(г): зависимости действительной и мнимой частей собственного значения матрица Якоби от частоты Раби Ω . Для профиля действительной части собственного значения показана область значений в положительной полуплоскости.

задачи, связанной с большим количеством динамических переменных и параметров, ниже будут описаны результаты только численного анализа.

Излучатель V-типа имеет три энергетических уровня, которые включают основное состояние $|1\rangle$ и два возбужденных состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$. Переход $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ запрещен (дипольный момент перехода $\mathbf{d}_{23} = 0$), а два разрешенных перехода $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ связаны с одним лазерным возбуждением с частотой ω_L . Частоты переходов подчиняются условию $\omega_{32} \ll \omega_{12}, \omega_{13}$. Для ознакомления с общей картиной бистабильности и оптических неустойчивостей достаточно провести численный анализ для модельной схемы взаимодействия

трехуровневого излучателя с монохроматическим возбуждением. Для упрощения расчетов можно обратиться к модели, где абсолютные значения дипольных моментов переходов равны, т. е. $|\mathbf{d}| = |\mathbf{d}_{12}| = |\mathbf{d}_{13}|$. Если рассматривать систему при отсутствии интерференции переходов, то полная интенсивность фотолюминесценции будет определяться только распадом состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$. Когда частота непрерывного лазерного возбуждения настроена между возбужденными состояниями, то отстройки поля от частот переходов $\Delta_{i1} = \omega_{i1} - \omega_L$ равны по абсолютной величине $|\Delta_{21}| = |\Delta_{31}|$. Если моменты переходов одинаковы, то константы связи переходов с управляющим полем (частоты Раби) также равны $\Omega_{12} = \Omega_{31} = \Omega$. Равными также оказываются кооперативные факторы Лоренца: $\xi_2 = \xi_3 = \xi$. Для скорости радиационной релаксации возбужденных состояний можно использовать приближение $\gamma_2 \approx \gamma_3 = \gamma_{\parallel}$. Для такой системы операторы энергии и релаксационная матрица в уравнении (5.1) принимают следующий вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{21} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{31} \end{pmatrix}, & \hat{V}_A &= - \begin{pmatrix} 0 & \Omega & \Omega \\ \Omega^* & 0 & 0 \\ \Omega^* & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{V}_C &= -\xi \begin{pmatrix} 0 & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{21} & 0 & 0 \\ \rho_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix}, & & (5.52) \\ \hat{\mathcal{R}}[\rho] &= -\gamma_{\parallel} \begin{pmatrix} -\rho_{22} - \rho_{33} & \gamma_{12}\rho_{12} & \gamma_{13}\rho_{13} \\ \gamma_{12}\rho_{21} & \rho_{22} & \gamma_{23}\rho_{23} \\ \gamma_{13}\rho_{31} & \gamma_{23}\rho_{32} & \rho_{33} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Здесь дополнительно представлены скорости дефазировки, записанные в единицах γ_{\parallel} , то есть $\gamma_{ij} = (\gamma_{\perp})_{ij}/\gamma_{\parallel}$. Однако имеет смысл сначала рассмотреть только радиационный режим релаксации, а затем выяснить влияние дефазировки на картину бистабильности. В радиационном режиме $\gamma_{12} = \gamma_{13} = \gamma_{23}/2 = 1/2$. Для отстроек верно равенство $\Delta \equiv \Delta_{31} = -\Delta_{21}$. Подстановка (5.52) в общее уравнение движения (5.1) приводит к системе кинетических уравнений для элементов матрицы плотности, которые по своей структуре похожи на уравнения, исследованные в более ранних работах. Например в работе [112]

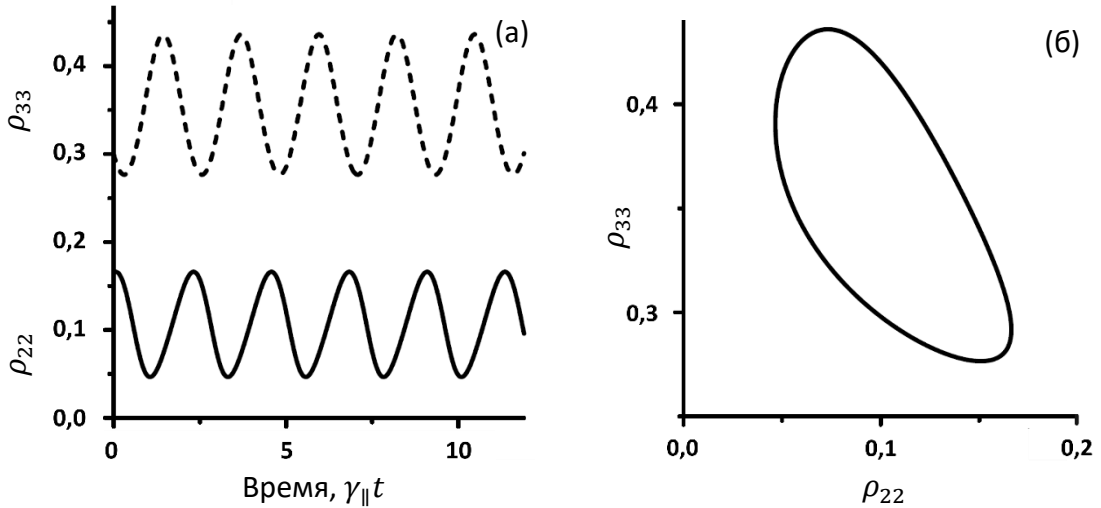


Рисунок 5.11 (а): временная динамика заселенностей возбужденных состояний КИ ρ_{22} (сплошная линия) и ρ_{33} (пунктирная линия) после времени переходного процесса $\tau = 100/\gamma_{\parallel}$ в области существования динамической неустойчивости на Рис. 5.10 при $\Omega = 1,1\gamma_{\parallel}$. (б): проекция аттрактора на плоскость (ρ_{22}, ρ_{33}) .

используется феноменологический подход для учета локального поля Лоренца в ансамбле КИ с V-конфигурацией состояний и квантовой интерференцией переходов. Однако авторы не решают задачи о бистабильности ансамбля.

Для численного решения уравнений и анализа устойчивости стационарных решений необходимо перейти к восьми вещественным компонентам вектора Блоха. На Рис. 5.10 показаны стационарные решения для матричных элементов ρ_{22} и ρ_{33} в виде их зависимостей от частоты Раби Ω , которая изменяется по шкале в единицах величины γ_{\parallel} . Параметры кинетической системы $\gamma_{\parallel}=1$, $\Delta_{31} = -\Delta_{21} = 1,75\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 6\gamma_{\parallel}$. Решения получены численно для системы нелинейных алгебраических уравнений для случая $d\rho_{ij}/dt = 0$. Кривые составлены из функций $\rho_{22}(\Omega)$ и $\rho_{33}(\Omega)$, которые являются вещественными решениями системы нелинейных алгебраических уравнений. Устойчивые решения отмечены пунктирной кривой с наложенными точками, а неустойчивые решения обозначены черным пунктиром. Контуры зависимостей, образованные соединением полного набора решений, показывают наличие бистабильности. Красными и зелеными точками отмечены результаты численного интегрирования дифференциальных уравнений на больших временах, т. е.

$\rho_{22}(t \rightarrow \infty)$ и $\rho_{33}(t \rightarrow \infty)$, для разных значений Ω . К моменту времени интегрирования $\tau = \gamma_{\parallel} t = 100$ эволюция населенностей, как правило, сходится к соответствующим стационарным устойчивым решениям $\rho_{22}(\Omega)$ и $\rho_{33}(\Omega)$. Исключением является диапазон возбуждения, ограниченный полосой $\delta\Omega$. В этом диапазоне к концу времени интегрирования решения приходят к точкам внутри ограниченной области относительно стационарной кривой. Для сравнения на Рис. 5.10 (а)-(б) сплошными линиями показаны кривые насыщения возбуждения в отсутствие обратной связи в операторе возбуждения. На Рис. 5.10 (в)-(г) представлены профили значений действительной и мнимой частей комплексного собственного значения матрицы Якоби, полученного в ходе анализа линейной устойчивости стационарного решения. Из анализа профилей следует, что существует нестабильная область $\delta\Omega$, в которой существует пара комплексно-сопряженных чисел с положительной действительной частью. Это свидетельствует о возникновении бифуркации Пуанкаре–Андронов–Хопфа и возможности возникновения автоколебаний элементов матрицы плотности $\rho_{ij}(t)$. Другими словами, локальное поле Лоренца в операторе взаимодействия излучателей V-типа может приводить к динамическим неустойчивостям в ансамбле излучателей. Прямое численное интегрирование системы кинетических уравнений показывает наличие периодических колебаний $\rho_{22}(t)$ и $\rho_{33}(t)$ в области $\delta\Omega$, определяемой из анализа профиля возбуждения на Рис. 5.10. Динамика населенностей трехуровневой среды и проекция соответствующего аттрактора на фазовую плоскость (ρ_{22}, ρ_{33}) при значении частоты Раби $\Omega = 1,1\gamma_{\parallel}$ показаны на Рис. 5.11. Как видно из рисунка, характер временных изменений населенностей имеет периодический характер, а колебания $\rho_{22}(t)$ и $\rho_{33}(t)$ смещены по фазе относительно друг друга. Расчет спектра показателей Ляпунова по алгоритмам, описанным в работе [113], приводит к результату $\{0, -, -, -, -, -, -, -\}$. Этот спектр также подтверждает периодичность колебаний. В проведенном анализе не учитывались эффекты

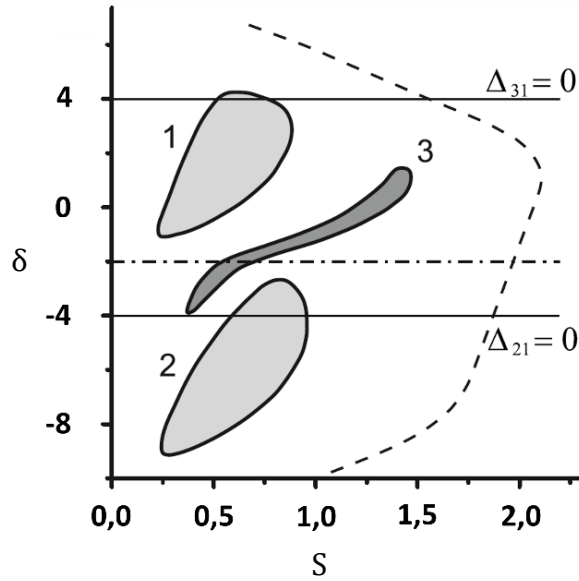


Рисунок 5.12 Карта стабильности ансамбля КИ в координатах отстройки лазерного возбуждения $\delta = ((\omega_{21} + \omega_{31})/2 - \omega_L)/\gamma_{\parallel}$ и натурального параметра S устойчивой кривой в восьмимерном фазовом пространстве. В областях 1 и 2 возникает бистабильность, а в области 3 – динамическая неустойчивость колебательного типа. Тонкие сплошные линии указывают на резонансы с энергетическими уровнями КИ. Пунктирная линия соответствует значению частоты Раби $\Omega = 20\gamma_{\parallel}$, при котором прекращался численный анализ.

квантовой интерференции. В противном случае обнаруженные автоколебания должны быть полностью подавлены.

На Рис. 5.10 показано, что автоколебания населенностей и бистабильность могут наблюдаться при некоторой фиксированной частоте возбуждающего поля и сменяют друг друга при изменении возбуждения. Кроме того, численный анализ показывает, что для рассматриваемой системы КИ существуют соотношения параметров, при которых динамические неустойчивости могут возникать независимо от образования петли бистабильности. На Рис. 5.12 показана карта устойчивости системы КИ при фиксированном параметре $\xi = b\gamma_{\parallel}$, который определяет нелинейную обратную связь при возбуждении излучателей непрерывным световым пучком. На карте имеются две зоны бистабильности и одна зона автоколебаний. Пример прохождения автоколебательного режима при изменении интенсивности возбуждения показан на Рис. 5.13. Из рисунка видно, что кривые населенностей $\rho_{22}(\Omega)$ и $\rho_{33}(\Omega)$

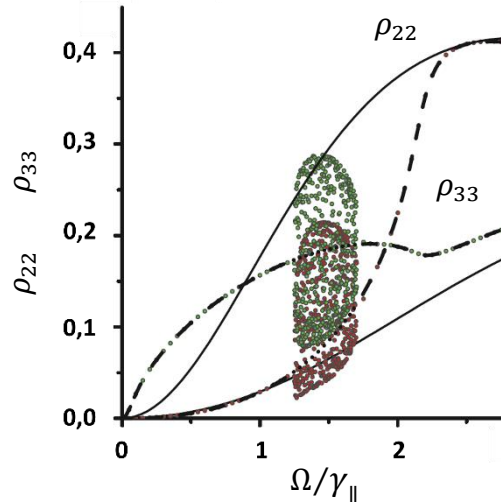


Рисунок 5.13 Профили насыщения возбуждений трехуровневого КИ ρ_{22} и ρ_{33} для параметров $\Delta_{21} = -2\gamma_{\parallel}$, $\Delta_{31} = 6\gamma_{\parallel}$, и $\xi = 6\gamma_{\parallel}$. Тонкой сплошной линией показаны профили возбуждения одиночного свободного КИ. Пунктирная линия обозначает решения системы нелинейных алгебраических уравнений (стационарные решения уравнений). Красными и зелеными точками отмечены результаты численного интегрирования дифференциальных уравнений на больших временах. Области совпадения стационарных корней и решений дифференциальных уравнений соответствуют устойчивым значениям ρ_{22} и ρ_{33} .

сильно искажены по сравнению со случаем, когда нелинейная обратная связь в механизме возбуждения отсутствует ($\xi = 0$). Искаженные стационарные кривые насыщения в целом соблюдают форму функциональной зависимости, кроме некоторой полосы частот Раби $\delta\Omega$. Для значений Ω внутри $\delta\Omega$ возбужденные состояния показывают колебательную неустойчивость. Эта неустойчивость развивается, если возбуждающий лазер перестраивается в некотором диапазоне частот. Здесь показан случай, где частота возбуждения такая, что $\Delta_{31} = 6\gamma_{\parallel}$ и $\Delta_{21} = -2\gamma_{\parallel}$. Параметр на оси ординат диаграммы Рис. 5.11 обозначает отстройку лазера от средней частоты переходов:

$$\delta = \frac{\omega_{21} + \omega_{31}}{2} - \omega_L. \quad (5.53)$$

Пример зависимостей на Рис. 5.13 соответствует значению $\delta = -2$. На оси абсцисс представлен натуральный параметр s устойчивой кривой в восьмимерном фазовом пространстве.

В реальных системах ширина спектральной линии может превышать естественную радиационную ширину из-за взаимодействия КИ с окружающей средой. Для появления динамических неустойчивостей наличие как однородного, так и неоднородного уширения может быть критически важным. Влияние механизма однородного уширения спектральных линий показано на Рис 5.14. Из рисунков следует, что область динамической неустойчивости и амплитуды колебаний населенностей радикально уменьшаются при относительно небольшом значении скорости γ_{\perp} . Увеличение параметра ξ приводит к расширению области колебаний и к увеличению их амплитуды. Из серии численных экспериментов следует вывод, что условие возникновения области динамической неустойчивости можно приближенно представить «эмпирическим» соотношением между скоростным фактором обратной связи и скоростями $(\gamma_{\perp})_{ij}$:

$$\xi > \sum_{i,j} (\gamma_{\perp})_{ij}, \quad (5.54)$$

То есть, параметр обратной связи должен быть больше, чем суммарная скорость релаксации недиагональных элементов матрицы плотности КИ. Такая оценка совпадает с критерием возникновения бистабильности для двухуровневого КИ. С дальнейшим увеличением поперечных скоростей затухания условие (5.54) становится жестче и требует

$$\xi \gg \sum_{i,j} (\gamma_{\perp})_{ij}. \quad (5.55)$$

Именно это условие выполнено для графиков на Рис 5.14. Расчеты показывают, что пороговые условия (5.54) и (5.55) теряют смысл при $\gamma_{ij} > 100\gamma_{\parallel}$, когда эффекты наличия обратной связи перестают проявляться. Таким образом, можно заключить, что условием существования колебаний населенности является близость в пределах одного порядка скоростей релаксации γ_{\parallel} и γ_{\perp} . Также из общих представлений можно предположить, что любой дополнительный процесс релаксации в многоуровневых КИ, такой как релаксационные переходы

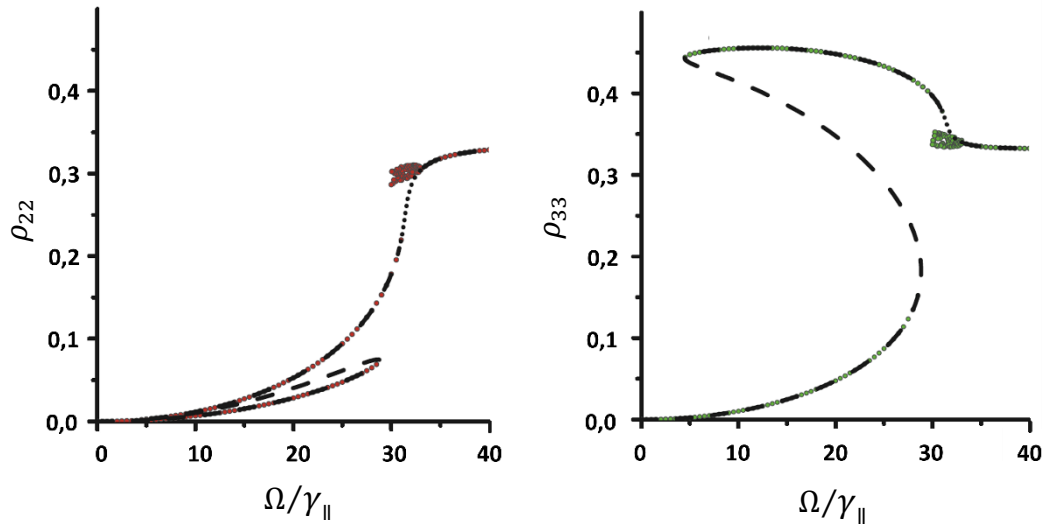


Рисунок 5.14 То же, что на Рис. 5.10 (а) для параметров $\delta = 55\gamma_{\parallel}$, $\xi = 500\gamma_{\parallel}$, $\gamma_{12} = \gamma_{13} = 10$, $\gamma_{23} = 4$.

между возбужденными состояниями, коллективная релаксация и т. п., скорее всего будут подавлять автоколебания, выполняя роль дополнительного «трения» в нелинейной системе. Это предположение следует из основных принципов динамики нелинейных систем. Наличие неоднородного уширения может значительно усложнить задачу. Справедливо предположить, что неоднородное уширение может привести к более сложной динамике системы и стать причиной хаотического поведения вместо периодических изменений населенностей. Также возможно полное подавление эффекта в зависимости от типа неоднородной функции распределения.

Экспериментальные условия для наблюдения динамических неустойчивостей в рамках модели плотного ансамбля КИ предполагаются выполнимыми. Для случая радиационной релаксации объемная концентрация КИ в ансамбле должна быть не менее 10^{12} см^{-3} . При скорости дефазировки γ_{\perp} от одного до двух порядков величины радиационной γ_{\parallel} , что достижимо при низких температурах для множества примесных сред, концентрация должна быть в диапазоне $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Необходимую минимальную интенсивность непрерывного лазерного возбуждения можно оценить как $\sim 1 \text{ кВт см}^{-2}$. При этом данное соотношение параметров получено для модели коллективного ансамбля с единственным и простейшим механизмом обратной связи. Более полное

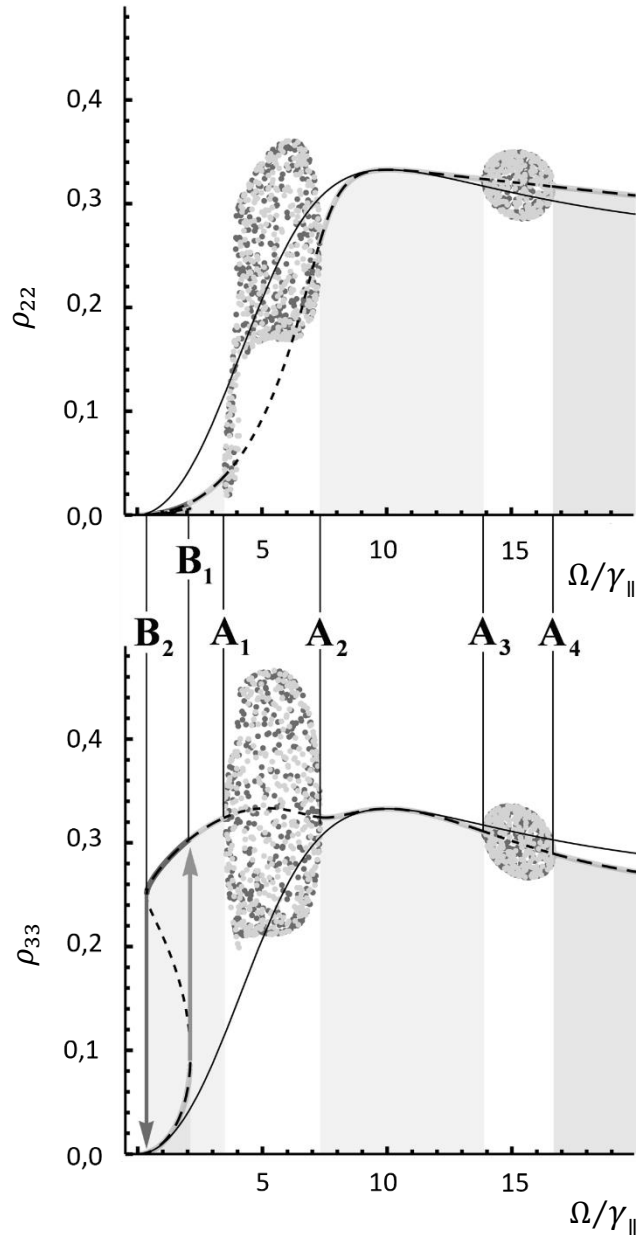


Рисунок 5.15 Профили насыщения возбуждений трехуровневого КИ ρ_{22} и ρ_{33} для параметров $\Delta_{31} = -\Delta_{21} = 10\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 6\gamma_{\parallel}$. Тонкой сплошной линией отмечены профили возбуждения одиночного свободного КИ. Штрихованными линиями с затемненной областью под ними отмечены устойчивые участки стационарной кривой, короткими штрихами выделены неустойчивые участки, определенные с помощью линейного анализа устойчивости стационарного решения; точки – значения ρ_{22} и ρ_{33} , получаемые при прямом численном интегрировании системы кинетических уравнений. Интегрирование проводилось на временном интервале до $\tau = 100$ в сторону как увеличения, так и уменьшения частоты Раби Ω . Символами \mathbf{B}_i и \mathbf{A}_i отмечены границы ВОБ и зон динамической неустойчивости колебательного типа.

описание ВОБ следует из уравнения (4.63), которое учитывает влияние среды на все характеристики примесного КИ. Также необходим учет зависимости скорости дефазировки от интенсивности возбуждения $\gamma_{\perp}(\Omega^2)$, что может иметь

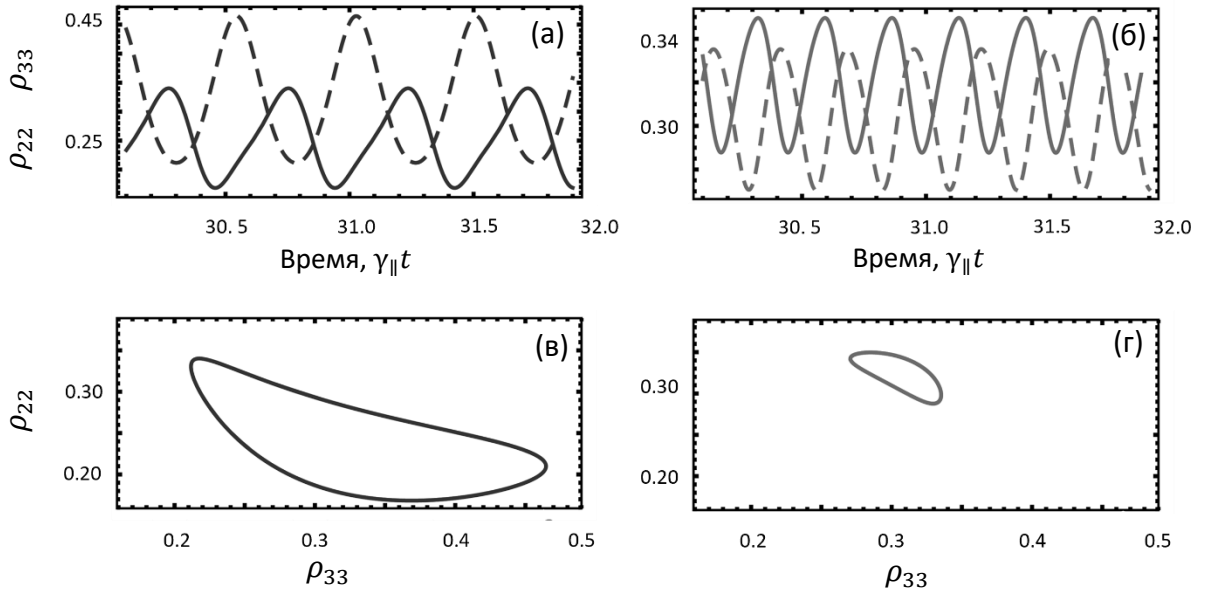


Рисунок 5.16 Временная динамика возбуждений и траектории населенностей в фазовом пространстве при $\Delta = 10\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 20\gamma_{\parallel}$. Штриховые линии – динамика ρ_{33} , сплошные линии – динамика ρ_{22} . (а) и (в): $\Omega = 5\gamma_{\parallel}$; (б) и (г): $\Omega = 15\gamma_{\parallel}$.

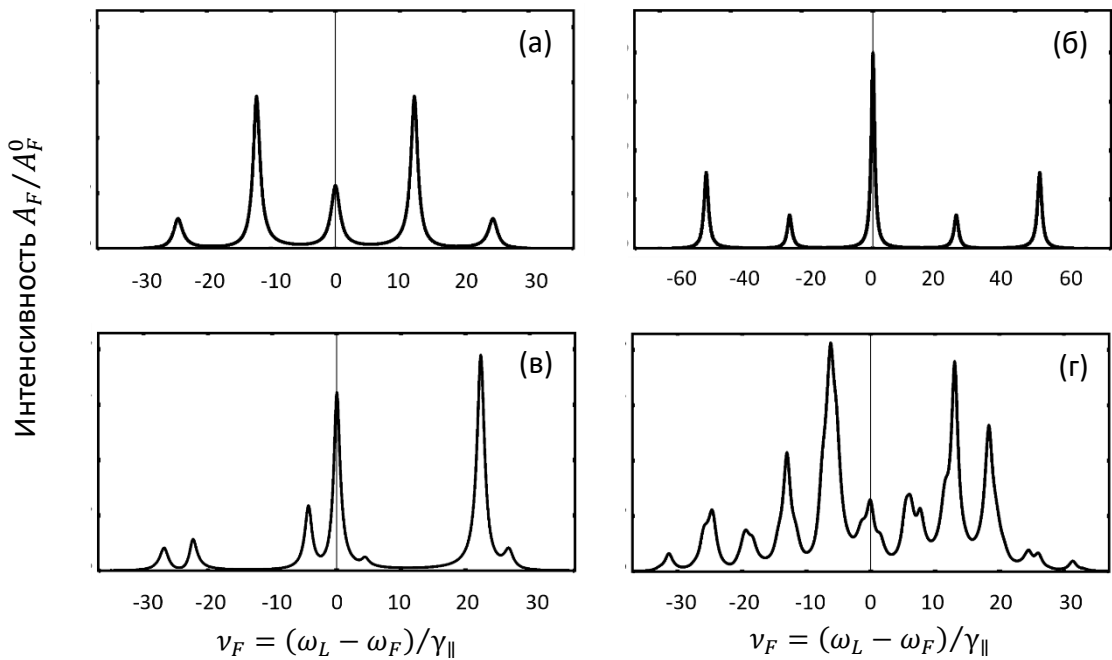


Рисунок 5.17 (а)-(б): стационарные спектры испускания фотолюминесценции одиночного свободного КИ для $\Delta = 10\gamma_{\parallel}$ при $\Omega = 5\gamma_{\parallel}$ (а) и $\Omega = 15\gamma_{\parallel}$ (б). (в)-(г): мгновенные «кадры» распределения фотонов фотолюминесценции по частотам при колебательной неустойчивости ансамбля КИ на Рис. 5.16 для параметров $\Delta = 10\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 20\gamma_{\parallel}$ при $\Omega = 5\gamma_{\parallel}$ (в) и $\Omega = 15\gamma_{\parallel}$ (г).

место для некоторых примесных систем, особенно в пределе интенсивного взаимодействия. Учет подобного явления может быть проведен в рамках

подхода, основанного на цепочках ББГКИ, как например в работе [37].

В качестве иллюстрации особого случая можно привести профиль возбуждения ансамбля трехуровневых КИ, на котором присутствуют зона ВОБ и две зоны колебательной неустойчивости вдоль оси Ω (Рис. 5.15). Такой профиль имеет место для параметров $\Delta = 10\gamma_{\parallel}$ и $\xi = 20\gamma_{\parallel}$. Характер колебаний $\rho_{22}(t)$ и $\rho_{33}(t)$ для значений $\Omega = 5\gamma_{\parallel}$ и $\Omega = 15\gamma_{\parallel}$ показан на Рис. 5.16. Для этих значений Ω были вычислены стационарные спектры испускания фотолюминесценции одиночного свободного КИ и мгновенные распределения фотонов фотолюминесценции по частотам при колебательной неустойчивости ансамбля КИ. Для анализа «наблюдаемого» спектрального состава свечения при динамической неустойчивости возбужденных состояний КИ динамический «спектр» $D_F(\nu)$ необходимо проинтегрировать по времени:

$$\overline{D_F(\nu)} = \frac{1}{t_{\text{изм}}} \int_0^{t_{\text{изм}}} D_F(\nu, t) dt. \quad (5.56)$$

где $t_{\text{изм}}$ – время регистрации. Спектральные профили на Рис. 5.17 (в)-(г) показывают динамические изменения частотного состава свечения внутри полосы, ограниченной шириной стационарного мультиплета резонансной фотолюминесценции.

5.6 Основные результаты

В данной главе были исследованы кооперативные взаимодействия в больших ансамблях КИ, которые приводят либо ко внутренней оптической бистабильности, либо к колебательным неустойчивостям для некоторых диапазонов значений интенсивности непрерывного лазерного возбуждения. Приведены примеры конфигураций ансамблей КИ, для которых в процессе возбуждения внешним лазерным пучком возникает обратная связь. В результате этого для каждого КИ в составе ансамбля взаимодействие с управляющим полем становится нелинейным. Показано, что обратная связь может возникать как в сосредоточенных (ограниченных субволновыми размерами) ансамблях, так и

макроскопических. Для макроскопических ансамблей рассмотрены модели, которые не учитывают эффекты распространения лазерного излучения в среде. Оба приближения для конфигурации ансамбля КИ могут применяться при рассмотрении примесных КИ внутри нано- и микрокристаллов, а также в тонких твердотельных пленках. Проведен анализ устойчивости по Ляпунову для стационарных решений уравнений для элементов матрицы плотности КИ. Для ансамбля двухуровневых КИ показана возможность образования оптической бистабильности и принципиальная невозможность возникновения динамических неустойчивостей. Для ансамбля трехуровневых КИ с V-конфигурацией собственных состояний показана возможность возникновения как бистабильности, так и колебательных неустойчивостей. Показано, что динамическая неустойчивость состояний КИ может наблюдаться в виде периодических колебаний полной интенсивности фотолюминесценции с периодом порядка радиационного времени жизни.

Явление внутренней оптической бистабильности было проанализировано с точки зрения перестройки оптических спектров. Получены аналитические выражения для стационарного спектра испускания фотолюминесценции и стационарного спектра поглощения/усиления пробного поля кооперативного ансамбля двухуровневых излучателей. Проведено сравнение с другими моделями внутренней бистабильности, известными из литературы, без обсуждения их корректности. Определены специфические особенности спектральных профилей, позволяющие идентифицировать физические механизмы (модели), формирующие бистабильный отклик ансамбля квантовых излучателей. Проведено численное моделирование эволюции спектрального состава свечения кооперативного ансамбля КИ, которая может развиваться при оптической бистабильности в течение времени переходного процесса между двумя устойчивыми стационарными состояниями. Для кооперативного ансамбля трехуровневых КИ показана возможность динамической перестройки частотного состава фотолюминесценции внутри полосы частот, ограниченной шириной стационарного мультиплета резонансной фотолюминесценции.

Глава 6.

Модель кооперативного ансамбля КИ

и «странная» фотолюминесценция микрокристалла алмаза с центрами окраски

6.1 Введение

Как показано в Главе 5, фотолюминесценция отдельных КИ и ансамблей КИ может сильно отличаться по своим свойствам и быть полезной в различных приложениях. Главным отличием и преимуществом ансамблевого излучения является то, что оно может представлять собой не просто совокупность света от нескольких отдельных источников, а сигнал с необычными свойствами. Наряду с эффектами, описанными выше, из научной литературы известно, что ансамблевая фотолюминесценция может формировать когерентный свет, иметь более одного стационарного режима свечения и, при соблюдении некоторых условий, демонстрировать длительные переходные процессы и динамический хаос [22]. Алмазы с центрами окраски – дефектами кристаллической решетки «примесь-вакансия», относятся к классу люминесцентных материалов, для которых было показано, что они могут излучать как набор одиночных КИ [114], так и как сложный ансамбль КИ [115]. Такие алмазы нашли свое применение во многих приложениях, включая использование в качестве люминесцентных маркеров [116], зондирование магнитного поля [117], создание однофотонных источников для квантовой криптографии и обработки информации [118], датчиков температуры [119] и др [120]. Дефекты азот-вакансия (NV) являются наиболее хорошо изученными центрами окраски в алмазе [114]. Однако, такие алмазы имеют ряд существенных недостатков. К ним относится широкий спектр излучения, в котором доминирует фонное крыло. В последние годы значительные усилия были направлены на создание и исследование алмазов с

центрами, в которых примеси представлены кремнием (SiV) [121,122] и германием (GeV) [121,123]. Благодаря симметричной структуре SiV-центры имеют узкую неоднородную ширину линии и демонстрируют спектральную и эмиссионную стабильность. GeV-центры имеют аналогичную структуру и, вероятно, могут конкурировать по своим оптическим свойствам с SiV алмазами. GeV-алмазы являются относительно новым материалом. Они производятся с использованием различных технологий синтеза, таких как «высокое давление и высокая температура» [5], химическое осаждения из газовой фазы (CVD) и ионной имплантации [118], что позволяет получать кристаллы различных форм и размеров. Во всех вариантах синтеза GeV-фотолюминесценция демонстрирует узкую бесфононную линию (БФЛ) с длиной волны 602,5 нм с шириной на полувысоте 4–5 нм при комнатной температуре [5,118].

В этой Главе описываются результаты исследования спектральных свойств набора из нескольких десятков одиночных микрокристаллов алмаза с центрами окраски GeV, полученных путем синтеза «высокое давление и высокая температура». Синтез алмазов был произведен Е. А. Екимовым в ИФВД РАН им. Л. Ф. Верещагина. Эксперименты по исследованию спектральных свойств алмазов выполнены И. Ю. Еремчевым и А. В. Наумовым в Институте спектроскопии РАН. Для одного из кристаллов было обнаружено, что он демонстрирует необычную динамику фотолюминесценции. Особенности свечения, которые привлекли внимание, состояли в появлении стохастических обратимых возрастаний интенсивности фотолюминесценции. Каждый подъем и падение интенсивности выше одного стабильного уровня образовывали профиль «супервспышек» фотолюминесценции разной длительности. Для каждой вспышки наблюдалась плавная динамика возрастания и убывания интенсивности. Оба процесса развивались на масштабе секунд и дольше. Анализ других свойств «необычного» микрокристалла не выявил его отличий от остальных образцов, синтезированных одновременно с ним. Для исследования флуоресцентных свойств кристаллов применялись комплексные спектроскопические подходы, которые включали методы широкопольной и

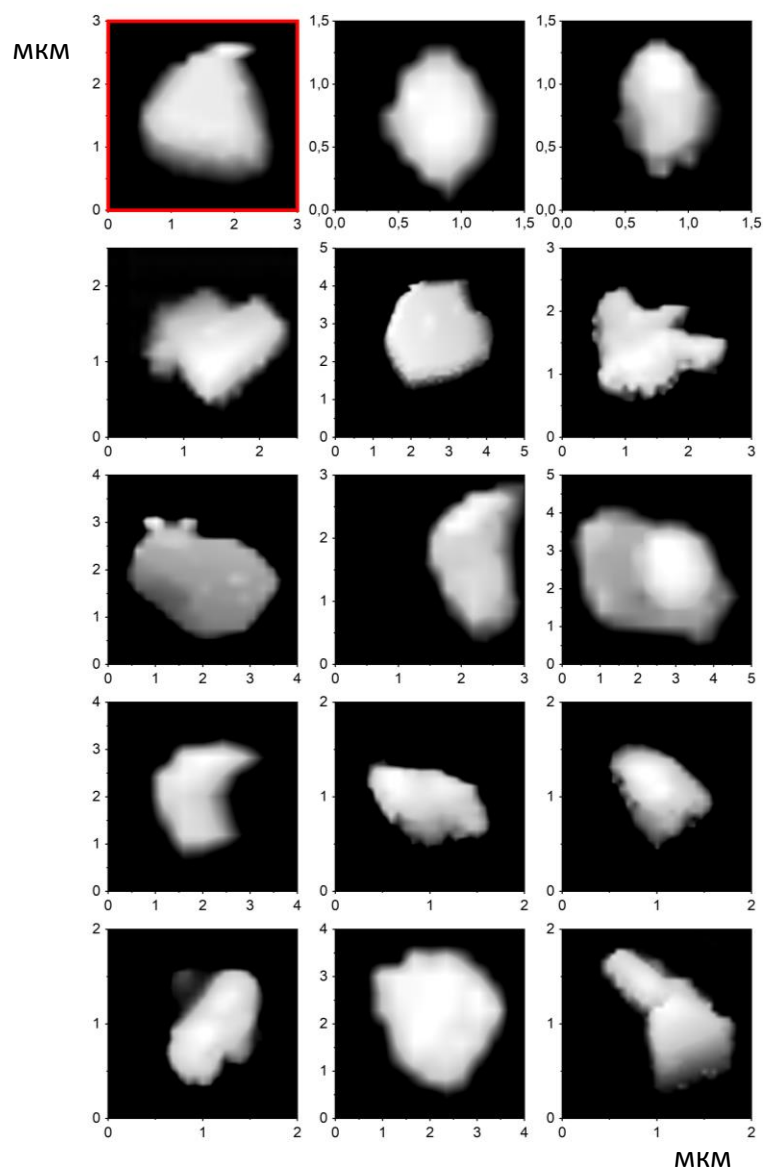


Рисунок 6.1 Типичные АСМ-изображения микрокристаллов алмаза, на которых были получены хорошо детектируемые сигналы фотолюминесценции. Красной рамкой отмечен кристалл с нетипичной динамикой фотолюминесценции. Остальные образцы показали однотипные картины фотолюминесценции и формы оптических спектров. Во всех циклах измерений все образцы демонстрировали хорошее разрешение БФЛ при комнатной температуре.

конфокальной флуоресцентной микроскопии. Также отличия не были обнаружены в изображениях атомно-силовой микроскопии. На Рис. 7.1 показаны примеры отдельных кристаллов, соразмерных с кристаллом с необычной фотолюминесценцией. Для объяснения этого явления была

предложена теоретическая модель внутренних оптических неустойчивостей, развивающихся в плотном кооперативном ансамбле квантовых излучателей.

6.2 Фотолюминесценции микрокристалла алмаза

Интенсивность фотолюминесценции одиночных микрокристаллов алмаза при непрерывном лазерном возбуждении измерялась в зависимости от времени с помощью эпилюминесцентного микроскопа с использованием подходов, описанных в работах [124–127]. Микрокристаллы идентифицировались по наличию характерной безфонной линии в спектре излучения фотолюминесценции вблизи длины волны 602 нм и в спектре возбуждения фотолюминесценции.

Размеры отдельных кристаллов были определены с помощью атомно-силового микроскопа. Было показано, что они варьируются от сотен нанометров до нескольких микрометров. На правой и средней вставках на Рис. 6.2 показаны профили поверхности образца, содержащего три объекта, два из которых — алмазы с GeV-центрами. Символом «Т» отмечен типичный кристалл, оптические свойства которого совпадали со свойствами остальных, кроме одного, из исследуемого набора. Символом «N» отмечен нетипичный кристалл, демонстрировавший «странную» фотолюминесценцию. Размеры составили 600 нм для типичного и 2 мкм для нетипичного кристалла. Все объекты в образце были разделены расстоянием около 5 мкм, что позволяло получать неперекрывающиеся флуоресцентные изображения (см. Рис. 6.2, вставка слева) и извлекать данные о флуоресценции от каждого объекта одновременно. На Рис. 6.2 снизу показаны траектории интенсивности фотолюминесценции кристаллов «Т» и «N», которые были получены в одном цикле измерений. Видно, что интенсивность фотолюминесценции кристалла «Т» имеет сравнительно небольшие флуктуации и остается стабильной в течение всего времени наблюдения. Такое же поведение наблюдалось для всех остальных микрокристаллов, кроме кристалла «N». Из траектории внизу Рис. 6.2 видно, что излучение «N» возрастало в случайные моменты времени и возвращалось

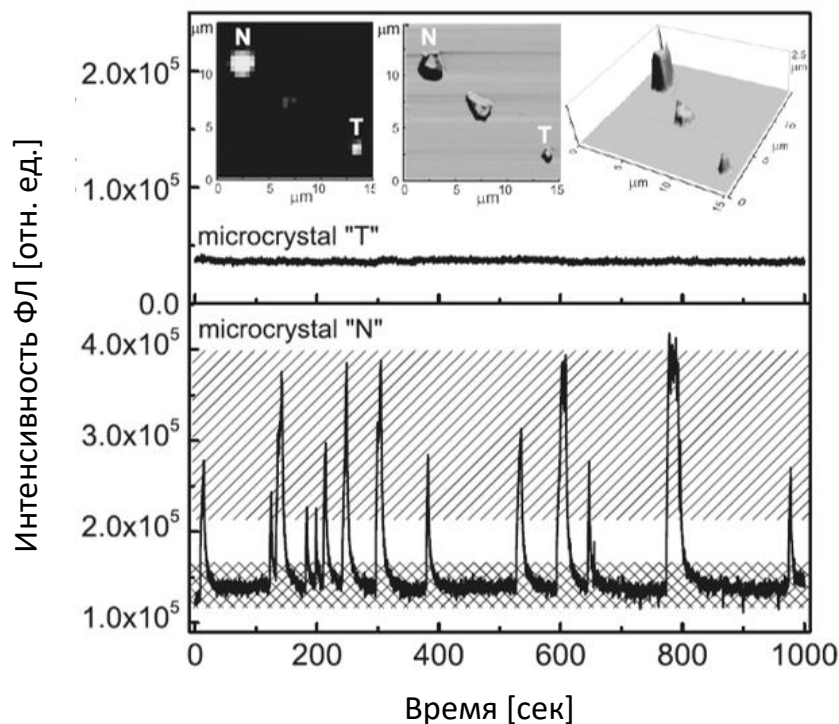


Рисунок 6.2 Типичные «Т» (вверх) и нетипичные «N» (низ) траектории интенсивности фотолюминесценции микрокристаллов алмаза с центрами окраски GeV. Длина волны возбуждения – 602 нм. Вставки: флуоресцентное изображение (слева) и изображения АСМ (в центре и справа). Диагональная штриховка выделяет яркие состояния, сеточная штриховка выделяет тусклое состояние.

обратно на один и тот же уровень. Переходы интенсивности свечения как вверх, так и вниз всегда демонстрировали выраженную долговременную динамику. Два уровня интенсивности фотолюминесценции можно называть «тусклым» и «ярким» состояниями. На Рис. 6.3 показаны зависимости состояний от мощности возбуждения. Уровень интенсивности «тусклых» состояний (обозначены звездами) демонстрирует линейный рост с незначительными флуктуациями при каждом фиксированном возбуждении. В «ярких» состояниях (обозначены кружками) наблюдаются большие разбросы величины интенсивности, что отмечено заштрихованной областью. Существование таких значений усложняет анализ зависимости от мощности возбуждения, так как данные могут одинаково хорошо аппроксимироваться как линейной, так и нелинейной функцией, с поведением, подобным насыщению. При этом очевидно, что в обоих случаях

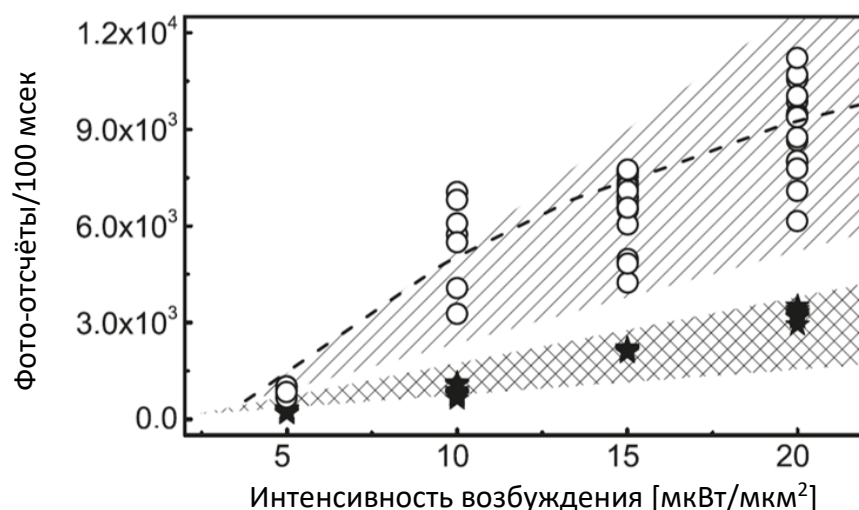


Рисунок 6.3 Зависимость уровня интенсивности «ярких» и «тусклых» состояний свечения нетипичного микрокристалла алмаза с GeV центрами окраски от мощности возбуждения.

производные аппроксимирующих функций для «ярких» состояний должны быть больше, чем для кривых, соответствующих росту интенсивности «тусклых» состояний. Кроме этого, вблизи первого значения мощности возбуждения имеется точка расщепления, которая является порогом существования состояний «яркой» интенсивности.

На Рис. 6.4 (а) показаны спектры испускания фотолюминесценции для кристалла «N» в различных состояниях испускания. Здесь можно выделить хорошо разрешенные узкие безфонные линии около длины волны 602 нм с широким фонным крылом. На вставке показан фрагмент флуоресцентного трека с пронумерованными моментами времени, соответствующими номерам спектральных профилей. Чтобы исследовать возможные изменения формы безфонной линии и фонного крыла, спектральные контуры были нормализованы. Тем не менее, в спектрах не обнаружено заметных различий между яркими и тусклыми режимами, включая ширину линии безфонной линии. Этот результат дает возможность предполагать, что рост интенсивности излучения вряд ли происходил из-за стохастического переключения в режим усиленного спонтанного излучения или случайной лазерной генерации.

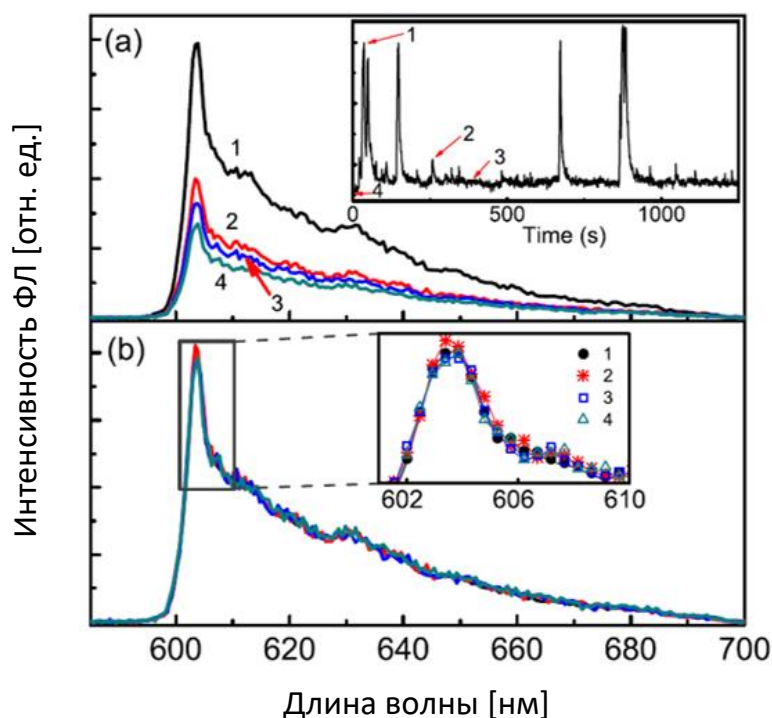


Рисунок 6.4 (а) Спектры фотолюминесценции микрокристалла «N» в разных состояниях. На вставке показан флуоресцентный след с пронумерованными моментами времени для кривых спектра фотолюминесценции. (б) Спектры фотолюминесценции, как показано на (а), масштабированные соответственно соотношению пиковых интенсивностей. Длина волны возбуждения 590 нм; интенсивность возбуждения 18 мкВт/мкм²

Также можно заметить, что существует асимметрия в длительности переходов. В среднем переход от тусклого к яркому свечению обычно короче, чем переходный процесс в обратном направлении. Это видно из временного профиля на Рис. 6.5. Из анализа большого числа профилей был сделан вывод, что при высоких мощностях возбуждения переходы от яркой к тусклой фотолюминесценции имеют тенденцию развиваться быстрее. При этом кривые спада интенсивности лучше всего аппроксимируются биэкспоненциальной функцией времени с характерными постоянными времени t_1 от 0,3 до 4,7 с и t_2 от 1,5 до 38 с, где при более высоких мощностях обе имеют тенденцию к уменьшению. Для переходов от тусклой к яркой фотолюминесценции характерные времена роста интенсивности было невозможно восстановить из-за

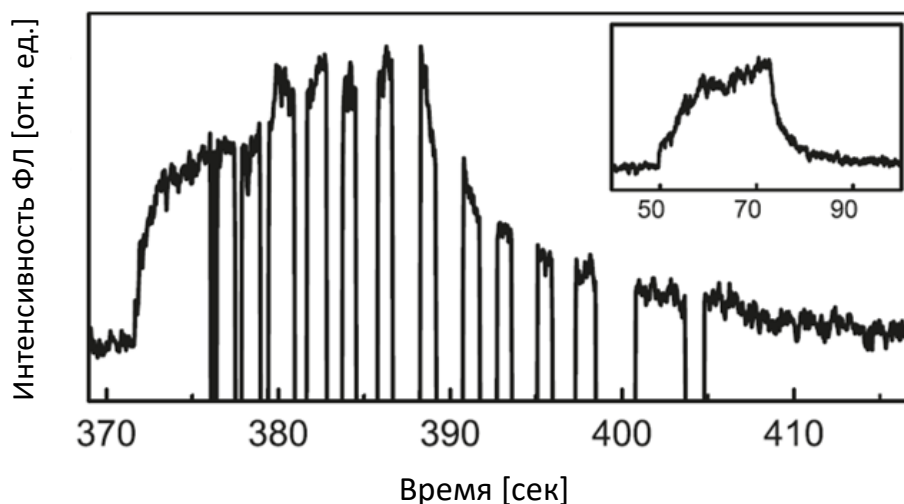


Рисунок 7.5 Временная эволюция интенсивности фотолюминесценции в течение одиночной вспышки интенсивности с периодическим выключением непрерывного возбуждения. На вставке показана аналогичная одиночная вспышка интенсивности, наблюдавшаяся без прерывания возбуждения.

сложной формы наклона. Однако грубая оценка величины дает около 3 и 1 секунды для малой и большой мощности возбуждения соответственно. Кроме того, число переходов за интервал времени растет с увеличением мощности, а длительность яркого излучения имеет тенденцию уменьшаться от нескольких десятков секунд до секунд.

Кристалл «N» демонстрировал еще один пример нетипичного поведения. Оно заключалось в том, что излучение после короткого отключения возбуждения (в течение 1–2 секунд) возвращалось почти на тот же самый уровень интенсивности, что и до отключения. Это явление показано на Рис. 6.5.

Стохастическое переключение между темными и яркими состояниями фотолюминесценции, включая промежуточные серые состояния, является известным свойством некоторых типов квантовых излучателей, называемым мерцанием. Мерцание фотолюминесценции наблюдается в свечении разных типов частиц, включая молекулы и молекулярные комплексы органических красителей [128], квантовые точки [129], частицы перовскита [130], а также у одиночных центров окраски в алмазах [131]. В целом физическая природа мерцания является частным случаем для каждого типа излучателя. В большинстве проявлений мерцание наблюдается при фотолюминесценции

одиноким квантовым излучателем. Оно объясняется существованием одиночных или множественных каналов безызлучательной релаксации возбужденного состояния квантовой системы. В ряде случаев, таких как одиночные органические молекулы при криогенных температурах, NV-центры, мерцание является результатом изменения спектра поглощения. Например, мерцание, наблюдаемое у NV-центров в алмазах было объяснено зарядовой динамикой одиночных дефектов [131]. Подобное объяснение, очевидно, неприменимо к рассматриваемому случаю. Число излучающих GeV-центров в нетипичном микрокристалле было точно больше нескольких единиц. Параметры синтеза позволили изготовителю оценить это число более 100. Такая оценка следует из плотности излучателей более 10^{14} см⁻³. При этом мерцание фотолюминесценции имеет интервалы с резкими границами, т. е. время переключения между ярким и тусклым состоянием значительно короче времени экспозиции. Таким образом, можно предполагать, что за длительные переходные процессы ответственны некоторые кооперативные эффекты в ансамбле излучателей, поскольку им требуется время для установления множественных перекрестных корреляций и выхода в устойчивое стационарное состояние. Порог, показанный на Рис. 6.3, указывает на вероятность фотоиндуцированного процесса. Подобное сложно объяснить как для одиночного излучающего центра, так и для ансамбля независимых излучателей. Изменения коллективного заряда GeV-центров в ансамбле могут быть результатом объемной диффузии заряда, которая может изменять интенсивность фотолюминесценции. Однако, здесь не находится объяснения существованию порога по мощности возбуждения, при котором начинаются долгие вспышки интенсивности.

6.3 Кооперативный ансамбль примесных излучателей

Неустойчивости с длительными переходными процессами могут быть признаками коллективного поведения в ансамбле излучателей, как это было показано в Главе 5. Явление оптической бистабильности выражается в существовании устойчивых режимов свечения разной интенсивности при

одинаковой мощности внешнего возбуждения. В этой части обнаруженная аномальная фотолюминесценция микрокристалла алмаза отвечает именно этой ситуации. Переключения между устойчивыми режимами могут происходить по нескольким причинам. Пока ансамбль находится в устойчивом состоянии его внутренние параметры могут изменяться за счет некоторых малых внешних возмущений. Так как в S-образной кривой бистабильности имеются пороги, то даже незначительное изменение в соотношении параметров могут вызвать переход системы в другое устойчивое состояние через длительный переходный процесс. Из научной литературы известно, что в бистабильных системах как с внешней, так и с внутренней обратной связью при переходе из одного устойчивого состояния в другое наблюдается переходная динамика [132,133] и большие времена переходной фазы [134–136]. Известны работы, где предлагались теоретические модели на основе четырехуровневой схемы GeV-центра для моделирования оптической би- и мультистабильности в кольцевом резонаторе [137]. Авторы также приходят к выводу, что поиск системой устойчивого состояния очень чувствителен к таким параметрам, как отстройки пробных и управляющих полей, их мощности и концентрации излучающих центров. Было показано, что в используемой модели пороговые значения устойчивых решений, а также переключение между режимами би- и мультистабильности определялись через задания этих параметров.

Поскольку в уникальном эксперименте с нетипичным алмазом не было внешней обратной связи, то возникла гипотеза о механизмах, которые приводят к внутренней оптической бистабильности или мультистабильности. В системах примесных излучателей в твердотельных средах экспериментальные наблюдения внутренней бистабильности описаны в ряде работ. Например, в работе [83] с парами ионов иттербия в $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9:\text{Yb}^{3+}$ (также см. ссылки в Главе 5). Для проверки соответствия модели оптической бистабильности ансамбля КИ в диэлектрической среде в этой Главе используются результаты Главы 4 и работ [A25,A26]. Дополнительно к радиационной релаксации излучателей здесь добавлена поперечная релаксация для формального учета

дефазировки. Матрица плотности ρ одиночного КИ из такого ансамбля находится из уравнения, которое в общем виде в картине взаимодействия и в Марковском приближении записывается как

$$\begin{aligned}
 i \frac{d}{dt} \rho = & -\hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{d}}(t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t), \rho] \\
 & - \hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{d}}(t), \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^+(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, t - t') \rho \hat{\mathbf{d}}(t) \right] \\
 & - \hat{l}_\varepsilon \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{d}}(t), \int_0^t dt' \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^-(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, t - t') \hat{\mathbf{d}}(t) \rho \right].
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

где $\hat{\mathbf{d}}(t)$ – оператор дипольного перехода КИ, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t)$ – макроскопическое самосогласованное поле в среде в точке локализации КИ, которое сформировано из внешнего поля и реакции на него ансамбля примесных КИ, $\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon^\pm(0, t - t')$ – тензор Грина поля внутри среды с верхними индексами \pm , обозначающими его опережающую и запаздывающую компоненты, \hat{l}_ε – поправка локального поля, которую вносит среда, характеризуемая комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$, где ω – частота. Поправка представлена в виде оператора, который изменяет величины, ассоциируемые с электромагнитным полем. Изменения могут быть в виде разных поправок, так как зависят от выбранной процедуры перехода к сплошной среде. При ее проведении необходимо учитывать отсутствие вещества среды в местах, занимаемых КИ. Этот учет производится путем построения модели размещения КИ внутри исследуемого образца. Оператор \hat{l}_ε фактически производит действующее на КИ управляющее поле и эффективный оператор радиационной релаксации КИ.

Такую запись уравнения движения для матрицы плотности КИ можно считать общей. Это уравнение описывает возбуждение КИ самосогласованным электрическим полем в рамках электродипольного приближения, а также радиационную релаксацию в окружении диэлектрика. Тензорная функция Грина в полюсе определяет скорость релаксации. Так как в данном уравнении тензор соответствует электромагнитным волнам, распространяющимся в среде, то

скорость релаксации КИ будет учитывать обобщенный эффект Парселла. Самосогласованное поле в (6.1) рассчитывается согласно выражению:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + \int_0^t dt' \sum_{A' \neq A} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') \cdot \mathbf{p}(t'), \quad (6.2)$$

где уже учтено, что сам КИ не участвует в формировании поля своего же возбуждения. Первое слагаемое представляет внешнее воздействие, а второе слагаемое поле реакции остальных КИ в ансамбле. При этом наличие среды уже частично учтено в тензорной функции $\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$. На этом этапе можно задавать модель локального окружения рассматриваемого КИ другими КИ из ансамбля. Однако, для исследования принципиальной возможности существования кооперативного ансамбля с несколькими уровнями интенсивности ФЛ будет разумно поступить так, как это было сделано в предыдущих главах. Поле реакции подразумевает возможность образования обратной связи через ансамбль, к которому принадлежит КИ. Вид обратной связи зависит от суммы в (6.2), но реальное расположение частиц не всегда очевидно. Предполагая, что ансамбль состоит из достаточно большого числа КИ и что они распределены в среде равномерно, возможно снова перейти к пределу сплошной среды через замену суммы интегралом по стандартному правилу:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_A, t) + \int_0^t dt' \int_{\mathbb{V}' - \delta_A} d\mathbf{r}_{A'} \vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_{A'}, t - t') N_{A'}(\mathbf{r}_{A'}) \mathbf{p}(t'), \quad (6.3)$$

где $N_A(\mathbf{r})$ – функция пространственного распределения концентрации КИ. Для однородного ансамбля частиц это выражение снова должно произвести поле Лоренца. Однако, теперь здесь под интегралом стоит другой тензор. Дальнейшие преобразования производятся в пространстве координат (\mathbf{r}, ω)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (6.4)$$

Согласно описанной в Главах 3 и 5 процедурах получается

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega) = \mathbf{E}_M(\mathbf{r}_A, \omega) + \frac{4\pi}{3\varepsilon(\omega)} \mathbf{P}(\omega), \quad (6.5)$$

где $\mathbf{E}_M(\mathbf{r}, \omega)$ – напряженность усредненного по примесной среде электрического поля. Действующее на КИ поле отличается от (6.5) и записывается как

$$\mathbf{E}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \omega) = l(\varepsilon(\omega))\mathbf{E}_M(\mathbf{r}_A, \omega) + \zeta(\omega)\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}(\omega). \quad (6.6)$$

Здесь видно, что действие оператора \hat{l}_ε на $\mathbf{E}(\mathbf{r}_A, \omega)$ производит поле $\mathbf{E}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, \omega)$ и множители для двух его составляющих. Множитель $l(\varepsilon(\omega))$ определяет поправку локального поля, а $\zeta(\omega) = l(\varepsilon(\omega)) / \varepsilon(\omega)$. Поляризация, создаваемая «средой» ансамбля двухуровневых КИ, то есть для оператора $\hat{\mathbf{d}}(t) = (\mathbf{d}\sigma^- e^{-i\omega_0 t} + \mathbf{d}^* \sigma^+ e^{i\omega_0 t})$, вычисляется согласно

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} N_A \text{Tr}(\hat{\mathbf{d}}(t)\rho) e^{i\omega t} dt = \\ &= 2\pi\delta(\omega - \omega_0)N_A \mathbf{d}\langle\sigma^-\rangle + 2\pi\delta(\omega + \omega_0)N_A \mathbf{d}\langle\sigma^+\rangle, \end{aligned} \quad (6.7)$$

где ω_0 – частота, а \mathbf{d} – матричный элемент перехода КИ, $\langle\sigma^-\rangle = \rho_{21}$ и $\langle\sigma^+\rangle = \rho_{12}$ – матричные элементы МП рассматриваемого КИ. Тем самым здесь используется предположение, что все КИ идентичны. Это обуславливает обратную связь в процессе возбуждения. Если внешнее возбуждение осуществляется монохроматической волной (лазером), то $\mathbf{E}_M(\mathbf{r}_A, t) = \text{Re}(\boldsymbol{\varepsilon} e^{i\omega_L t})$, где ω_L – лазерная частота. Тогда действующее на КИ поле в дипольном приближении принимает окончательный вид, в котором зависимость от координат уже не учитывается:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_\varepsilon(\mathbf{r}_A, t) &= \text{Re}(l(\omega_0)\boldsymbol{\varepsilon} e^{i\omega_L t}) \\ &+ \frac{4\pi}{3} N_A \mathbf{d}(\zeta(\omega_0)\langle\sigma^-\rangle e^{-i\omega_0 t} + \zeta^*(\omega_0)\langle\sigma^+\rangle e^{i\omega_0 t}). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Два других слагаемых под интегралом в (6.1) могут быть записаны как оператор

$$\hat{R} = \frac{1}{\hbar} \left(\hat{\mathbf{d}}(t) \cdot \hat{\Phi}(\mathbf{r}_A, t) - \hat{\Phi}(\mathbf{r}_A, t) \cdot \hat{\mathbf{d}}(t) \right), \quad (6.9)$$

в котором матрица $\hat{\Phi}(\mathbf{r}_A, t)$ в пространстве (\mathbf{r}, ω) имеет вид

$$\hat{\Phi}(\mathbf{r}_A, t) = \vec{\mathbf{G}}_{\varepsilon}^{+}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega) \rho \hat{\mathbf{d}}(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_{\varepsilon}^{-}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, t - t') \hat{\mathbf{d}}(\omega) \rho. \quad (6.10)$$

Если повторить те же преобразования, что были проделаны при получении (6.8), и использовать тот факт, что для тензора Грина верно соотношение $\vec{\mathbf{G}}^{\pm}(\mathbf{r}, \omega) = \theta(\mp \omega) \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \omega)$, где θ – ступенчатая функция, получается

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{\varepsilon}(\mathbf{r}_A, t) = & l(\omega_0) \vec{\mathbf{G}}_{\varepsilon}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{d} \rho \sigma^{-} e^{-i\omega_0 t} \\ & + l^*(\omega_0) \vec{\mathbf{G}}_{\varepsilon}^*(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \mathbf{d}^* \rho \sigma^{+} e^{i\omega_0 t}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

где $\hat{\Phi}_{\varepsilon}(\mathbf{r}_A, t)$ формально представляет собой результат действия оператора \hat{l}_{ε} на матрицу $\hat{\Phi}(\mathbf{r}_A, t)$.

Полученные выражения (6.8) и (6.11) теперь необходимо подставить в операторы в правой части уравнения (6.1). После использования приближения вращающейся волны (ПВВ), в представлении Шредингера и в системе координат, вращающейся с лазерной частотой ω_L , получается управляющее уравнение для матрицы плотности r отдельной КИ в ансамбле в виде

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} r = & \Delta_{\varepsilon}[\sigma^{+} \sigma^{-}, r] - i[\Omega_{\varepsilon}^* \sigma^{+} + \Omega_{\varepsilon} \sigma^{-}, r] \\ & - \Delta_{\zeta}[\langle \sigma^{-} \rangle \sigma^{+} + \langle \sigma^{+} \rangle \sigma^{-}, r] \\ & - i\gamma_{\zeta}[\langle \sigma^{-} \rangle \sigma^{+} - \langle \sigma^{+} \rangle \sigma^{-}, r] - i\gamma_{\varepsilon}(\sigma^{+} \sigma^{-} r - 2\sigma^{-} r \sigma^{+} + r \sigma^{+} \sigma^{-}). \end{aligned} \quad (6.12)$$

Это уравнение структурно совпадает с уравнением движения для матрицы плотности, которое было получено в Главе 5 и описывало бистабильность. Однако, здесь скорости процессов, представленных операторами, определяются другой физической ситуацией и зависят от параметров диэлектрической среды. Главной характеристикой среды является комплексная диэлектрическая проницаемость и поэтому будет удобно пользоваться следующими величинами:

$$l(\omega) = l_R(\omega) + il_I(\omega), \quad \zeta(\omega) = \zeta_R(\omega) + i\zeta_I(\omega), \quad \sqrt{\varepsilon} = n + i\zeta, \quad (6.12)$$

Здесь индексы R и I обозначают действительные и мнимые части функций, связанных с поправками на локальное поле, n – коэффициент преломления среды, ζ – коэффициент экстинкции. В этих обозначениях Δ принимает значение эффективной расстройки с резонансом

$$\Delta_\varepsilon = \omega_0 - \omega_L - \delta_{rad}, \quad (6.13)$$

в которой

$$\delta_{rad} = \frac{|\mathbf{d}|^2}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \text{Re}\{l(\omega_0)\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0)\} \cdot \mathbf{e} = \left(l_R - \frac{\zeta l_R + n l_I}{2\delta_0} \gamma_0\right) \delta_0, \quad (6.14)$$

представляет эффективную величину радиационного сдвига резонанса, которая определяется поправочным множителем к его естественной (вакуумной) величине

$$\delta_0 = \frac{|\mathbf{d}|^2}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \text{Re}\vec{\mathbf{G}}_{\text{vac}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{e}. \quad (6.15)$$

Здесь также имеет место динамический частотный сдвиг с постоянной

$$\Delta_\zeta = \zeta_R(4\pi/3)N_A|\mathbf{d}|^2. \quad (6.16)$$

Управляющее внешнее поле представлено частотой Раби

$$\Omega_l = l\Omega_0 = l\frac{\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0}{2\hbar}. \quad (6.17)$$

В уравнении есть два канала затухания – кооперативный и индивидуальный радиационный. Первый имеет динамический характер и пропорционален скоростному коэффициенту

$$\gamma_\zeta = \zeta_I(4\pi/3)N_a|\mathbf{d}|^2. \quad (6.18)$$

Индивидуальный радиационный распад определен оператором Линдблада с эффективной скоростью

$$\gamma_\varepsilon = \frac{|\mathbf{d}|^2}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \text{Im}\{l(\omega_0)\vec{\mathbf{G}}_\varepsilon(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0)\} \cdot \mathbf{e} = \left(nl_R - \frac{\kappa - 2\delta_0}{\gamma_0} l_I\right) \gamma_0, \quad (6.19)$$

которая определяется поправочным множителем к его естественной (вакуумной) величине

$$\gamma_0 = \frac{|\mathbf{d}|^2}{\hbar} \mathbf{e} \cdot \text{Im} \vec{\mathbf{G}}_{\text{vac}}(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_A, \omega_0) \cdot \mathbf{e} = \frac{4}{3} \frac{|\mathbf{d}|^2 \omega_0^3}{\hbar c^3}. \quad (6.20)$$

Во всех выражениях дипольный момент перехода полагался $\mathbf{d} = \mathbf{d}^*$ без ограничений общности самого алгоритма получения управляющего уравнения.

В уравнение (6.12) следует добавить оператор дефазировки $i\hat{D}[r] = i\gamma_{\perp}(2\sigma_z r \sigma_z - \sigma_z \sigma_z r - r \sigma_z \sigma_z)$ для формального учета эффекта температуры. Тогда из производящего уравнения получается кинетическая система для компонент матрицы плотности КИ:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} r_{11} &= -\Omega_l r_{21} + \Omega_l^* r_{12} + 2i\gamma_{\varepsilon} r_{22} + 2i\gamma_{\zeta} |r_{21}|^2, \\ i \frac{d}{dt} r_{22} &= \Omega_l r_{21} - \Omega_l^* r_{12} - 2i\gamma_{\varepsilon} r_{22} - 2i\gamma_{\zeta} |r_{21}|^2, \\ i \frac{d}{dt} r_{21} &= -i \Omega_l (r_{11} - r_{22}) \\ &\quad + \left(\Delta_{\varepsilon} - i(\gamma_{\varepsilon} + \gamma_{\perp}) - (\Delta_{\zeta} + i\gamma_{\zeta})(r_{11} - r_{22}) \right) r_{21}, \\ r_{21} &= r_{21}^*, \quad r_{11} + r_{22} = 1. \end{aligned} \quad (6.21)$$

В стационаре такую систему удобно разрешать относительно разности населённостей $R = r_{11} - r_{22}$. Из третьего уравнения в (6.21) получается

$$r_{21} = \frac{\Omega_l^*}{(\Delta_{\varepsilon} - \Delta_{\zeta} r) - i(\gamma_{\varepsilon} + \gamma_{\perp} + \gamma_{\zeta} r)} R, \quad (6.22)$$

что дает

$$|r_{21}|^2 = \frac{|\Omega_l|^2}{(\Delta_{\varepsilon} - \Delta_{\zeta} r)^2 + (\gamma_{\varepsilon} + \gamma_{\perp} + \gamma_{\zeta} r)^2} R^2, \quad (6.23)$$

и также

$$2\text{Re}(\Omega \rho_{21}) = \frac{2|\Omega_l|^2 (\gamma + \gamma_{\perp} + \gamma_{\zeta} r)}{(\Delta_{\varepsilon} - \Delta_{\zeta} r)^2 + (\gamma_{\varepsilon} + \gamma_{\perp} + \gamma_{\zeta} r)^2} R, \quad (6.24)$$

Из уравнения для r_{22} следует, что

$$\gamma_\varepsilon(1 - R) = 2\text{Re}(\Omega_l r_{21}) - 2\gamma_\zeta |\rho_{21}|^2. \quad (6.25)$$

Комбинирование (6.25) с (6.23) и (6.24) приводит к многочлену третьей степени

$$\gamma_\varepsilon(1 - R) = \frac{2|\Omega_l|^2(\gamma + \gamma_\perp)R}{(\Delta_\varepsilon - \Delta_\zeta R)^2 + (\gamma_\varepsilon + \gamma_\perp + \gamma_\zeta R)^2}, \quad (6.26)$$

который можно привести к каноническому виду

$$A_3 R^3 + A_2 R^2 + A_1 R + A_0 = 0 \quad (6.27)$$

с коэффициентами

$$\begin{aligned} A_3 &= \eta^2, \\ A_2 &= -\eta^2 - \vartheta^2, \\ A_1 &= \vartheta^2 + \Delta_\varepsilon^2 + \Gamma^2 + \beta^2, \\ A_0 &= -\Delta_\varepsilon^2 - \Gamma^2. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Здесь для удобства целесообразно ввести фактор кооперативности

$$\xi = \frac{4\pi}{3} N_A |\mathbf{d}|^2 = \frac{\pi c^3}{\omega_0^3} N_A \gamma_0. \quad (6.29)$$

Тогда выражения (6.15) и 6.17) примут вид $\Delta_\zeta = \zeta_R \xi$ и $\gamma_\zeta = \zeta_I \xi$ и станут понятны как параметры кооперативности, возникшие в ансамбле резонансных КИ и модифицированные наличием среды. При этом эффект коллективной релаксации стимулирован поглощающими свойствами диэлектрического материала. Здесь введены дополнительные параметры

$$\eta^2 = |\zeta|^2 \xi^2, \quad \vartheta^2 = (2\zeta_R \Delta_\varepsilon - \zeta_I \Gamma) \xi, \quad (6.30)$$

где $\Gamma = \gamma_\perp + \gamma$. Они показывают перекрёстный характер влияния нерезонансной среды и возникновение корреляций в ансамбле резонансных частиц. Частота Раби представлена выражением

$$\beta^2 = |\Omega_l|^2 \frac{\Gamma}{\gamma}. \quad (6.31)$$

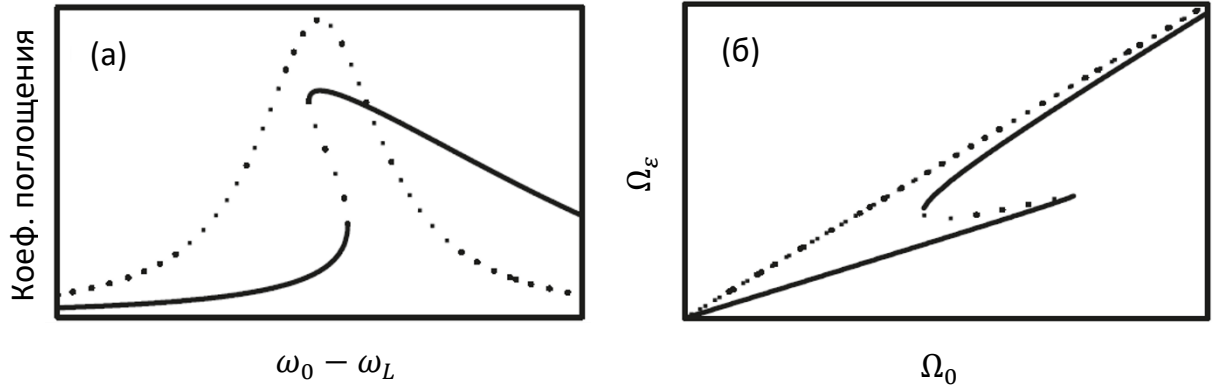


Рисунок 6.6 (а) Спектры поглощения одиночного КИ (пунктирная линия) и ансамбля КИ (сплошная линия). (б) Эффективная частота Раби против частоты Раби для одиночного КИ в отсутствие среды.

Также, согласно выводам Главы 4 параметр фактора локального поля $l(\varepsilon) = E_{loc}/E_M$ может быть выбран из двух вариантов:

$$l(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\varepsilon + 2}{3}, \\ \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}. \end{cases} \quad (6.32)$$

Для одиночного КИ или их малой плотности $N_e \rightarrow 0$, коэффициенты (6.28) с η^2 и ζ^2 исчезают. Бистабильность при этом становится невозможна, и R становится $R = (\Delta_\varepsilon^2 + \Gamma^2)/(\Delta_\varepsilon^2 + \Gamma^2 + \beta^2)$. В отсутствие среды или с $\varepsilon = 1$ это выражение принимает хорошо известный вид решения для одиночного двухуровневого КИ в поле непрерывного монохроматического возбуждения, определяющее спектр возбуждения КИ.

6.4 Переключения и переходные процессы

Физические основы ВОб, которая описывается уравнением (6.27), могут быть пояснено на Рис. 6.6 кривыми (а) и (б). График (а) иллюстрирует сравнение контуров поглощения двухуровневой резонансной среды для фиксированной входной мощности в зависимости от частоты возбуждения $\omega_0 - \omega_L$. Видно, что для определенных частот внешней силы поглощение коллективного ансамбля может быть как аномально низким, так и высоким по сравнению с одиночными или независимыми КИ. Таким образом, для создания возбуждения

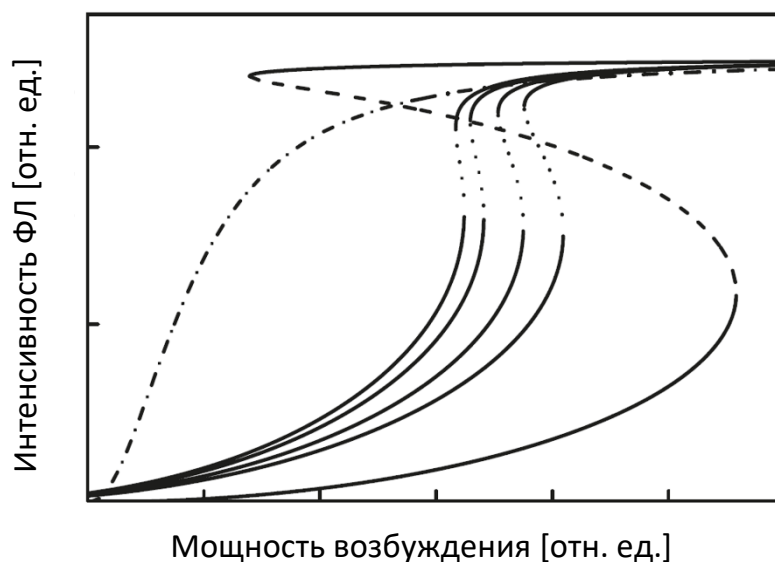


Рисунок 6.7 (а) Профили устойчивых (сплошные линии) и неустойчивых решений (штриховые отрезки) интенсивности фотолюминесценции, образующих S-кривую насыщения ВОБ для разных значений скорости дефазировки; неустойчивые решения (штриховые отрезки).

фотолюминесценции желаемой интенсивности требуется большая или меньшая входная мощность. Эта ситуация аналогична классической задаче о нелинейных колебаниях, описанной, например, в [138]. Кривая (б) показывает зависимость действующего поля от входного поля $\Omega_\varepsilon \sim \Omega_0 + Ar_{21}(\Omega_0)$, где Ω_ε – частота Раби, определяемая действующим полем (6.8), Ω_0 из определения (6.17), A – размерный коэффициент, который зависит от того, как построено локальное поле. При умеренных входных мощностях действующее поле ослабляется откликом ансамбля и не может эффективно создавать возбуждения люминесцентных состояний КИ. При более высоких мощностях процесс, ответственный за формирование отклика, исчезает в некоторой пороговой точке, и система совершает скачкообразный переход, где $\Omega_\varepsilon \sim \Omega_0$. На Рис 6.7 представлены зависимости корней уравнения (6.27) от частоты Раби (возбуждения). Поскольку для двухуровневой квантовой системы полная интенсивность излучения пропорциональна матричному элементу r_{22} , то кривые на этом графике можно интерпретировать как изменение интенсивности фотолюминесценции с ростом возбуждения. Штрихпунктирная линия

показывает нормальную кривую насыщения одиночного КИ без ВОБ. Кривые с S-образной формой соответствуют разным комбинациям параметров в области ВОБ. Ветви S-кривой насыщения, отображенные сплошными линиями, являются устойчивыми решениями и относятся к тусклому и яркому режимам фотолюминесценции. Пунктирные линии указывают на неустойчивые стационарные решения. Устойчивость решений была проверена стандартным способом.

Если все скорости в уравнениях (6.21) и (6.27) зависят от параметров, связанных со средой, то можно рассматривать ВОБ как динамическую систему с изменяющимися во времени коэффициентами (6.28). S-образная область имеет границы на оси возбуждения. Границы обозначены пороговыми значениями $\Omega_0 = \Omega_0^\downarrow$ и $\Omega_0 = \Omega_0^\uparrow$, которые определены точками соединений устойчивых и неустойчивых решений. Пороговые значения и ширина области ВОБ $\Delta\Omega_0 = \Omega_0^\uparrow - \Omega_0^\downarrow$ чувствительны к параметрам в уравнении (6.27). Таким образом, должно быть справедливым предположение, что Ω_0^\uparrow , Ω_0^\downarrow и $\Delta\Omega_0$ могут в реальных условиях изменяться на разных временных масштабах. Соответственно форма S-образной кривой будет эволюционировать, как показано на Рис. 6.7. Например, если система настроена около Ω_0^\uparrow , то позже из-за миграции вдоль оси возбуждения значение Ω_0 в какой-то момент должно покинуть S-образную область $\Delta\Omega_0$. Миграция по причине меняющегося параметра будет фазой медленного возрастания фотолюминесценции. При покидании актуальной области $\Delta\Omega_0$ произойдет переход системы в другое устойчивое состояние с более яркой фотолюминесценцией. Переходный процесс между устойчивыми состояниями может занимать значительное время. Тем не менее этот процесс соответствует фазе быстрого возрастания интенсивности испускания. Временная эволюция этой ситуации была смоделирована численно и показана на Рис. 6.8 (профиль слева). Моделирование фазы быстрого подъема было выполнено путем решения уравнения движения для вектора

$$\mathbf{V}(t) = \{\text{Re}(r_{21}), \text{Im}(r_{21}), R\}^T. \quad (6.33)$$

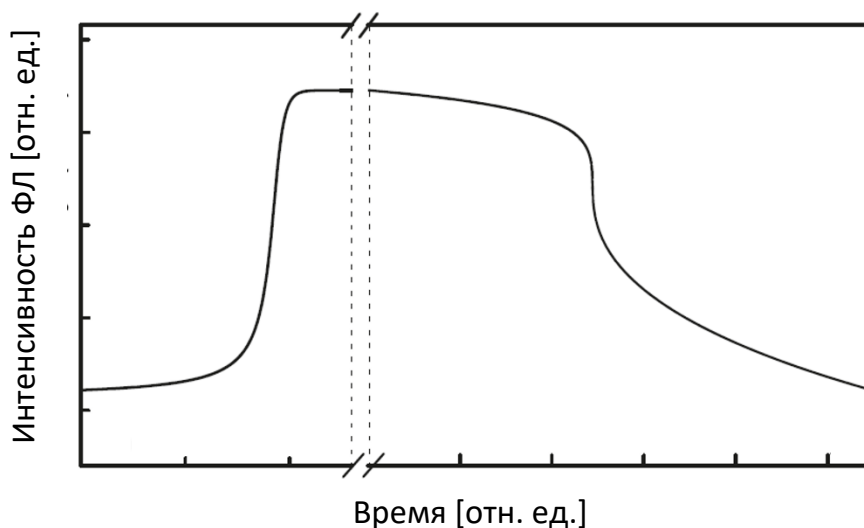


Рисунок 6.8 Переходный процесс от тусклого к яркому (слева) и переходный процесс от яркого к тусклому (справа). Связанные модели показывают вариант типичного временного профиля одиночной вспышки фотолюминесценции, наблюдавшейся в экспериментах.

с начальными условиями

$$\mathbf{V}(0) = \{ \text{Re}r_{21}(\Omega_0^\dagger), \text{Im}r_{21}(\Omega_0^\dagger), R(\Omega_0^\dagger) \}^T, \quad (6.34)$$

и величиной возбуждения $\Omega_0 = \Omega_0^\dagger + \delta_\Omega$ с $\delta_\Omega \ll \Omega_0^\dagger$. Было показано, что быстрый рост может продолжаться до десятков тысяч времен жизни возбужденного состояния КИ. Этот результат согласуется с другими теоретическими моделями ВОБ [92,136,139]. Оказавшись в ярком состоянии фотолюминесценции, система может вернуться к тусклому состоянию аналогичным образом. Сначала можно ожидать фазу медленного падения вместе с «провисанием» верхнего устойчивого состояния. Затем при достижении порога Ω_0^\dagger должна начаться фаза быстрого переходного процесса. Эти процессы были смоделированы численно. Результаты моделирования показаны на Рис. 6.8 (профиль справа).

Временные профили и частота повторений вспышек фотолюминесценции микрокристалла алмаза описываются через изменение параметров γ_\perp или N_A . Первое может происходить при изменении температуры кристалла, а второе за счет выключения или включения отдельных КИ по причине ионизации и рекомбинации GeV-центров. Уравнение (6.27) обеспечивает возврат в яркое

состояние после прерывания возбуждения, что соответствует экспериментальному наблюдению, показанному на Рис. 6.5. Для многоуровневых систем характерны множественные стационарные состояния, более богатое разнообразие неустойчивостей и дополнительные пути переключения, как описано в Главе 5 и в работах [A18,A19]. В моделировании наблюдавшихся вспышек должна быть реализована четырехуровневая схема центра окраски GeV [140,141]. На момент публикации описанных выше результатов, параметры квантовых переходов для GeV-центров и квантовая эффективность КИ не были экспериментально установлены. Без этих данных проведение численных экспериментов было признано нецелесообразным из-за множественности частных вариантов нелинейной динамики многоуровневой системы. Гибридный вариант би- и мультистабильности, включающий учет как внутренних, так и внешних каналов обратной связи может быть рассмотрен с помощью уравнения (6.1) путем задания параметров полей, действующих на образец, через начальные условия.

6.5 Основные результаты

В этой главе представлена модель кооперативного ансамбля КИ, равномерно распределённых в среде, характеризуемой комплектной диэлектрической проницаемостью, для которой реализуется временная динамика фотолюминесценции с квазипериодическими возрастаниями интенсивности свечения. Показано, что созданная модель качественно согласуется с результатами экспериментального наблюдения стохастических вспышек фотолюминесценции в микрокристалле алмаза с центрами окраски германий-вакансия. В главе описано экспериментальное наблюдение явления скачков интенсивности фотолюминесценции. Эффект был обнаружен для одного образца из десятков исследованных микроалмазов. Вспышки возникали стохастически при непрерывном лазерном возбуждении с фиксированной длиной волны и постоянной мощностью. Каждая вспышка выглядела как длительное яркое свечение с быстрым (секунды) нарастанием, установившейся яркой фазой (до

десятков секунд) и медленным (десятки секунд) спадом. Предложена теоретическая модель, качественно описывающая временные профили вспышек и учитывающая неустойчивости в ансамбле излучателей. Модель описывает внутренний механизм переключений, который заключается в образовании сильных корреляций между КИ через самосогласованное поле. Переключения происходят из-за изменения скоростей процессов, определяющих динамику возбужденных состояний КИ, объединенных в ансамбль диэлектрической средой. Анализ экспериментальных данных и расчетного моделирования позволяет сделать выводы, что аномальная динамика фотолюминесценции – редкий наблюдаемый случай. Это согласуется с предположением о возникновении кооперативной внутренней бистабильности ансамбля КИ, требующей определенного сочетания значений нескольких параметров.

Глава 7. Кооперативные оптические явления в ансамбле двух излучателей

7.1 Введение

Фотолюминесценция малых ансамблей сильно скоррелированных КИ несколько десятилетий является предметом исследований в области квантовой оптики и смежных областей. Взаимодействие между КИ через поле излучения приводит к их спутыванию и образованию коллективных возбужденных состояний. Времена жизни коллективных возбуждений значительно отличаются от времени жизни собственного состояния КИ. Коллективные возбуждения могут быть как короткоживущими, так и долгоживущими. С ними связана кооперативная фотолюминесценция, которая характерна наличием в ней ансамблевого сверх- и субизлучения [23,24,32,142–144]. Свойства света, формирующиеся в процессе кооперативной фотолюминесценции, отличаются от свойств света, испускаемого одиночными КИ или нескоррелированными ансамблями КИ. Эти свойства вызывают особый интерес во многих областях исследований и приложений. Например, построение запутанных квантовых состояний является отдельной темой в направлении квантовых вычислений и квантовой информатики [145–147]. Долгоживущие субизлучательные состояния важны как возможная основа устройств оптической и квантовой памяти [148–152]. Рост интереса к кооперативному излучению в последние годы был мотивирован достижениями в спектроскопии одиночных молекул. Использование современной экспериментальной техники позволяет обнаружить два или несколько примесных КИ, находящихся друг от друга на расстояниях, существенно меньших, чем длина волны излучения. Со времени выхода пионерских работ [153,154] появился целый ряд экспериментальных методов, которые к настоящему времени стали стандартными подходами в разных

междисциплинарных исследованиях. В этот ряд входят техника спектроскопии одиночных органических молекул [155], квантовых точек [129], ионов [156] и др. Наблюдение одиночных КИ достигло высокой эффективности и точности после того, как оказалось возможным обнаруживать БФЛ в спектрах возбуждения и испускания фотолюминесценции (см. обзор [3]). Использование этой техники позволило наблюдать кооперативную фотолюминесценцию двух органических молекул [23,24].

В настоящее время успешно разрабатываются новые методы определения малых расстояний между неподвижными КИ с высокой точностью. Это позволяет анализировать взаимосвязь между поглощением и испусканием света ансамблем КИ и расстоянием между частицами в ансамбле. Например, в работах [A5,A6] описан новый экспериментальный метод прямого измерения расстояния (до 20–10 нм) между двумя полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками по их флуоресцентным изображениям. Достижения последних лет в технике подготовки образцов позволяют размещать КИ в одно-, двух- и трехмерных структурах микро- и наномасштабов. В дополнение к примесным твердотельным средам в распоряжении исследователей имеется достаточное количество способов захвата и удержания небольших групп КИ в пределах желаемой геометрии. К этим способам относятся магнитооптические ловушки [157], управление положением квантовых точек в жидких средах [158], и т. д.

Система двух спутанных двухуровневых КИ представляет простейший случай ансамблевой кооперативности. В такой системе имеется наименьшее количество параметров, что делает ее удобной для экспериментального исследования и теоретического описания. После выхода первых теоретических работ [159,160], посвященных этой задаче, стало интенсивно развиваться направление по исследованию особенностей кооперативного спонтанного распада пары КИ. Сформировавшиеся общие представления о парных спутанных излучателях были описаны в обзоре [161] в 2002 году. В этом же году появилось сообщение об экспериментальной регистрации спектров возбуждения фотолюминесценции двух диполь-дипольно спутанных молекул [23]. К

настоящему времени опубликован ряд работ, в которых описывается экспериментальное наблюдение кооперативной фотолюминесценции пар разных типов КИ [24,157,162]. Однако, несмотря на долгую историю теоретических исследований, многие работы ограничиваются рассмотрением отдельных конфигураций кооперативных ансамблей и испускаемого ими излучения [163–165]. Также значительное количество работ посвящено анализу перспектив практического применения свойств квантово-спутанных ансамблей КИ [166–169].

Среди относительно ранних расчетно-теоретических работ, посвященных кооперативным парам излучателей можно выделить несколько направлений. В работе [170] исследована временная эволюция одно- и двукратно возбужденных состояний системы двух кубитов (двухуровневых атомов), связанных одномерным волноводом. Методика субволновой оптической микроскопии близко расположенных частиц описана, например, в работах [171–174]. В работах [175,176] изучался обмен между симметричными и антисимметричными состояниями за счет изменения параметров лазерного возбуждения расстояния между КИ. В работе [177] система двух неодинаковых атомов рассматривалась с точки зрения возможности эффекта захвата населенности. В [32,178] рассчитывались полная интенсивность флуоресценции, спектры флуоресценции и корреляционные функции в случаях бегущей и стоячей волн. В большинстве теоретических работ используется управляющее уравнение для кооперативной пары КИ, полученное в работах [179,180].

Экспериментальное наблюдение кооперативной фотолюминесценции пар примесных органических молекул подчеркивает актуальность дальнейшего развития теоретических методов описания таких систем, включая описание оптических спектров. Приближение идентичных КИ в кооперативной паре не применимо к системе из примесных органических молекул [A4,A7,A13,A14]. Расположение КИ внутри твердотельной матрицы произвольно, следовательно, необходимо учитывать пространственную конфигурацию КИ, поляризационный состав возбуждающего лазерного пучка и геометрию схемы детектирования.

Кроме этого, диполь-дипольное спутывание и кооперативная фотолюминесценция могут быть подвержены влиянию среды [A7,A23,A24]. Эти обстоятельства могут быть учтены с помощью метода ББГКИ для матрицы плотности многокомпонентной системы.

7.2 Спектр возбуждения фотолюминесценции двух идентичных излучателей

При рассмотрении задачи о фотолюминесценции пары идентичных двухуровневых КИ можно получить явные аналитические выражения для зависимости полной интенсивности люминесцентного излучения от частоты возбуждающего лазерного пучка (спектр возбуждения фотолюминесценции). Для стационарного режима испускания решение такой задачи было представлено в работе [181]. Однако выражения, полученные авторами, достаточно громоздки и неудобны для анализа. Можно показать, что ход решения и результаты значительно упрощаются, если контур каждого максимума в спектре возбуждения фотолюминесценции описывать отдельно от остальных.

В Главе 3 с помощью метода ББГКИ было получено общее уравнение движения для пары КИ с произвольными оптическими характеристиками квантовых переходов и индуцируемыми дипольными моментами. Матрица плотности ρ двух невырожденных двухуровневых КИ является решением уравнения

$$i \frac{d}{dt} \rho = \sum_{i=1}^2 \Delta_i [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, \rho] - \sum_{i=1}^2 [\Omega_i(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^- + \Omega_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^+, \rho] - \sum_{i,j;i \neq j}^2 \Omega_{ij} [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, \rho] - \frac{i}{2} \sum_{i,j=1}^2 \gamma_{ij} ([\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^- \rho] + [\rho \hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-]), \quad (7.1)$$

где Δ_i – отстройки лазерной частоты ω_L от частот переходов КИ ω_1 и ω_2 , $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ – частоты Раби для каждого КИ, Ω_{ij} – кооперативный радиационный сдвиг

частоты (параметр диполь-дипольного взаимодействия), γ_{ij} – коллективные ($i \neq j$) и индивидуальные ($i = j$) скорости радиационной релаксации. Параметры производящего уравнения (7.1) определяются из следующих выражений:

$$\begin{aligned}\Delta_i &= \omega_i - \omega_L, \\ \Omega_i(\mathbf{r}_i) &= \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}_0}{2\hbar} e^{-ik_L \cdot \mathbf{r}_i}, \\ \Omega_{ij} &= \frac{2|\mathbf{d}_i||\mathbf{d}_j|}{\hbar} \mathbf{e}_i \cdot \text{Re}\{\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \omega_0)\} \cdot \mathbf{e}_j, \\ \gamma_{ij} &= \frac{2|\mathbf{d}_i||\mathbf{d}_j|}{\hbar} \mathbf{e}_i \cdot \text{Im}\{\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \omega_0)\} \cdot \mathbf{e}_j.\end{aligned}\tag{7.2}$$

Интегральная интенсивность стационарного испускания фотолюминесценции в точке \mathbf{r} вдали от источника в точке \mathbf{r}_A равна

$$A(\mathbf{r}) = \sum_{i,j=1}^2 \langle \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- \rangle_{\text{стац}} \sin^2 \beta \frac{\omega_i^2 \omega_j^2 |\mathbf{d}_i||\mathbf{d}_j|}{\pi c^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2} e^{i\phi_{ij} + i(k_i - k_j)r}.\tag{7.3}$$

Здесь $\langle \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- \rangle_{\text{стац}}$ обозначает стационарное решение для матричного элемента матрицы ρ , \mathbf{d}_i – дипольные моменты переходов КИ, β – угол между вектором в сторону «наблюдателя» \mathbf{r} и векторами \mathbf{d}_i , $r = |\mathbf{r}|$, $k_i = \omega_i/c$. Величина ϕ_{ij} – фазовый множитель или параметр наблюдателя, который равен

$$\phi_{ij} = k_0 r_{ij} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_{ij}),\tag{7.4}$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = r_{ji}$, $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij} = -\mathbf{n}_{ji}$, $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, $k_0 = (k_1 + k_2)/2$. Другими словами, ϕ_{ij} представляет угол между направлением в сторону «наблюдателя» и осью, на которой лежат КИ. Интенсивность (7.3) является функцией частоты лазера ω_L , так как от нее зависят матричные элементы $\langle \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- \rangle_{\text{стац}}$. Функцию $A(\omega_L)$ удобно представить в виде зависимости $A(\Delta)$, где

$$\Delta = \omega_0 - \omega_L,\tag{7.5}$$

$$\omega_0 = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}.$$

Так как КИ в паре разделены расстоянием сильно меньше длины волны излучения, можно предполагать, что их индуцированные дипольные моменты параллельны.

Для идентичных КИ с частотами переходов $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, моментами переходов $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2| = |\mathbf{d}|$ и скоростями радиационной релаксации $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma = \gamma_{\parallel}$ уравнения (7.1) и (7.3) принимают более простую форму. Также можно рассмотреть случай, когда распространение возбуждающего светового пучка \mathbf{k}_L перпендикулярно \mathbf{n}_{12} . В этом случае исчезает фазовый множитель при частотах Раби Ω_1 и Ω_2 , а интенсивность кооперативной фотолюминесценции вычисляется с помощью выражения

$$A(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r})(\langle \hat{\sigma}_1^+ \hat{\sigma}_1^- \rangle + \langle \hat{\sigma}_1^+ \hat{\sigma}_1^- \rangle + \langle \hat{\sigma}_1^+ \hat{\sigma}_2^- \rangle e^{i\phi} + \langle \hat{\sigma}_2^+ \hat{\sigma}_1^- \rangle e^{-i\phi}), \quad (7.6)$$

где общий пространственный множитель и параметр наблюдения принимают значения

$$A_0(\mathbf{r}) = \sin^2 \beta \frac{\omega^4 |\mathbf{d}|^2}{\pi c^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2}, \quad (7.7)$$

$$\phi = kr_{12}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_{12}),$$

где $k = \omega/c$.

Кооперативную систему из двух идентичных КИ удобно рассматривать в базисе коллективных состояний:

$$\begin{aligned} |G\rangle &= |g_1 g_2\rangle, \\ |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_1 g_2\rangle + |g_1 e_2\rangle), \\ |A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_1 g_2\rangle - |g_1 e_2\rangle), \\ |U\rangle &= |e_1 e_2\rangle, \end{aligned} \quad (7.8)$$

где $|g_i\rangle$ обозначает основное состояние одиночного КИ, а $|e_i\rangle$ – возбужденное. В этом базисе сумма матричных элементов матрицы ρ в выражении (7.6) запишется в виде

$$A = 2\rho_{UU} + \rho_{SS}(1 + \cos \phi) + \rho_{AA}(1 - \cos \phi) - \text{Im}\rho_{SA}\sin\phi. \quad (7.9)$$

Из (7.4) следует, что возможно регистрация сигнала фотолюминесценции может быть проведена в пространственной конфигурации, когда $\phi = 0$ и всё видимое излучение кооперативной пары КИ определяется двумя диагональными матричными элементами ρ_{UU} и ρ_{SS} . Согласно (7.8) в этом случае поток фотонов обеспечивается релаксацией состояния с двумя возбужденными КИ и распадом состояния с возбуждением, обобщенным между двумя КИ. Также можно отметить, что для многих вариантов геометрии возбуждения и детектирования вклад матричных элементов ρ_{AA} и ρ_{SA} должен быть небольшим. Для расстояний между КИ $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < 0,1\lambda_L$, $\lambda_L = 2\pi/k_L$, максимальное значение ϕ меньше единицы. Таким образом можно рассматривать реалистичный случай, когда

$$A = 2\rho_{UU} + 2\rho_{SS}. \quad (7.10)$$

Уравнения для матричных элементов матрицы ρ в базисе коллективных состояний имеют вид:

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt}\rho_{UU} &= -\sqrt{2}\Omega(\rho_{SU} - \rho_{US}) - i2\gamma\rho_{UU}, \\ i\frac{d}{dt}\rho_{SS} &= \sqrt{2}\Omega\{(\rho_{SU} - \rho_{US}) + (\rho_{SG} - \rho_{GS})\} + \\ &\quad + i(\gamma + \gamma_{12})(\rho_{UU} - \rho_{SS}), \\ i\frac{d}{dt}\rho_{AA} &= -i(\gamma - \gamma_{12})(\rho_{AA} - \rho_{UU}), \\ i\frac{d}{dt}\rho_{GG} &= -\sqrt{2}\Omega(\rho_{SG} - \rho_{GS}) + i(\gamma + \gamma_{12})\rho_{SS} + i(\gamma - \gamma_{12})\rho_{AA}, \\ i\frac{d}{dt}\rho_{SU} &= -\sqrt{2}\Omega(\rho_{GU} + \rho_{UU} - \rho_{SS}) - \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$-\{(\Delta - \Omega_{12}) - i(3\gamma + \gamma_{12})/2\}\rho_{SU},$$

$$i \frac{d}{dt} \rho_{GU} = -\sqrt{2}\Omega(\rho_{SU} - \rho_{GS}) + 2(\Delta - i\gamma/2)\rho_{GU},$$

$$i \frac{d}{dt} \rho_{SG} = -\sqrt{2}\Omega(\rho_{GG} - \rho_{SS} + \rho_{UG}) + \\ + \{(\Delta + \Omega_{12}) - i(\gamma + \gamma_{12})/2\}\rho_{SG} + i(\gamma + \gamma_{12})\rho_{US}.$$

Также в системе (7.11) присутствуют еще четыре сопряженных уравнения для недиагональных матричных элементов и условие

$$\rho_{UU} + \rho_{SS} + \rho_{AA} + \rho_{GG} = 1. \quad (7.12)$$

Кинетическая схема процессов представлена на Рис. 7.1. Третье уравнение в системе (7.11) не содержит слагаемых, зависящих от внешнего поля возбуждения. Вероятность возбуждения кооперативного состояния $|A\rangle$ с одним возбуждением, распределённым на два КИ, определяется только процессом «медленного» распада состояния $|U\rangle$ с двумя возбужденными КИ. Действительно, при $d\rho_{AA}/dt = 0$ и $\gamma - \gamma_{12} \neq 0$ $\rho_{AA} = \rho_{UU}$. Таким образом уравнение для матричного элемента ρ_{AA} можно исключить из качественного анализа. В этом приближении четырехуровневая конфигурация состояний кооперативного излучателя может быть формально рассмотрена как взаимодействие лазерного пучка и «трехуровневого атома». Для системы (7.11), редуцированной до трехуровневой схемы взаимодействия, можно выделить три резонансные частоты: $\omega - \Omega_{12}$, ω и $\omega + \Omega_{12}$. Важен случай, когда КИ разделены достаточно малым расстоянием в пространстве, чтобы расстояние Ω_{12} на частотной шкале было достаточно большим. Если частота возбуждающего лазерного пучка ω_L настроена в области $\omega_L \approx \omega - \Omega_{12}$, то это соответствует резонансу с переходом $|S\rangle \leftrightarrow |U\rangle$. Однако в стационарном состоянии кооперативной пары КИ вероятность этого перехода и возбуждение двух КИ

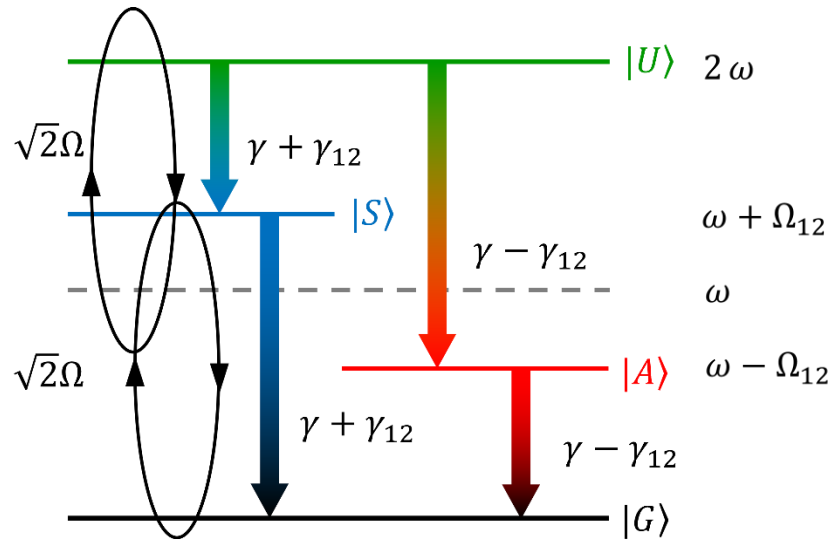


Рисунок 7.1 Схема процессов в системе кинетических уравнений (7.11) для двух идентичных двухуровневых КИ с диполь-дипольным взаимодействием в поле лазерного возбуждения. Ω – частота Раби, γ – скорость радиационной релаксации одиночного независимого КИ, γ_{12} – скорость коллективной релаксации в кооперативном ансамбле КИ, ω – частота перехода одиночного независимого КИ, Ω_{12} – константа диполь-дипольного взаимодействия.

одновременно оказывается незначительной. уравнения следует, что в стационаре вероятность возбуждения $|U\rangle$ равна Этот вывод следует из того обстоятельства, что населенность симметричного коллективного состояния ρ_{SS} должна быть достаточно низкой из-за значительной отстройки лазерного поля от частоты $\omega_{GS} = \omega + \Omega_{12}$ перехода $|G\rangle \rightarrow |S\rangle$.

Если частота возбуждающего лазерного пучка настроена в области $\omega_L \approx \omega + \Omega_{12}$, то лазерное излучение должно стимулировать переход $|G\rangle \leftrightarrow |S\rangle$ из основного состояния в симметричное коллективное состояние. При этом вероятность возбуждения двух КИ одновременно будет низкой по причине значительной отстройки лазерной частоты от частоты $\omega_{SU} = \omega - \Omega_{12}$ перехода $|S\rangle \leftrightarrow |U\rangle$. Следовательно, вблизи резонанса $\omega_L \approx \omega + \Omega_{12}$ поведение кооперативной системы двух КИ может быть приближенно описано как поведение одиночного модельного двухуровневого излучателя с переходом $|G\rangle \leftrightarrow |S\rangle$ с частотой перехода ω_{GS} и дипольным моментом перехода $\mathbf{d}_{GS} = \sqrt{2}\mathbf{d}$. Полагая, что $\rho_{UU} = 0$ система кинетических уравнений (7.10) запишется в виде:

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} \rho_{SS} &= \sqrt{2} \Omega \{(\rho_{SU} - \rho_{US}) + (\rho_{SG} - \rho_{GS})\} - i(\gamma + \gamma_{12}) \rho_{SS}, \\
i \frac{d}{dt} \rho_{GG} &= -\sqrt{2} \Omega (\rho_{SG} - \rho_{GS}) + i(\gamma + \gamma_{12}) \rho_{SS}, \\
i \frac{d}{dt} \rho_{SG} &= -\sqrt{2} \Omega (\rho_{GG} - \rho_{SS}) + \{\Delta_{GS} - i(\gamma + \gamma_{12})/2\} \rho_{SG},
\end{aligned} \tag{7.13}$$

где $\Delta_{GS} = \omega_{GS} - \omega_L$. Сравнение системы (7.13) с системой уравнений (1.24) для двухуровневого КИ в Главе 1 позволяет сразу записать контур линии возбуждения фотолюминесценции в окрестности частоты $\omega + \Omega_{12}$ в виде зависимости (1.48) [A20]:

$$A_S(\Delta) = 2 \frac{2\Omega^2}{\Delta_{GS}^2 + (\gamma + \gamma_{12})^2/4 + 4\Omega^2}. \tag{7.14}$$

Максимум интенсивности в этой спектральной области достигается на частоте лазера, которая отстроена от резонанса с переходом реального КИ в сторону «синей области спектра» на величину кооперативного сдвига частоты Ω_{12} . Другими словами, спектральное положение максимума интенсивности фотолюминесценции, создаваемой релаксацией симметричного кооперативного состояния, определяются условием $\Delta = -\Omega_{12}$. Контур этой смещенной спектральной компоненты подвержен сильному влиянию полевого уширения, так как из (7.14) следует, что

$$\Delta\omega_L = 4\sqrt{|\Omega|^2 + (\gamma + \gamma_{12})^2/16}. \tag{7.15}$$

Величина Ω_{12} не вносит вклада в ширину и высоту линии, а лишь определяет ее спектральное положение. Скорость релаксации этого возбуждения $\gamma_S = \gamma + \gamma_{12}$ также значительна, что означает короткое радиационное время жизни состояния $|S\rangle$. Следовательно ширина Лоренцева контура (7.14) при $\Omega \rightarrow 0$ будет больше, чем радиационно-ограниченная ширина возбуждения одиночного КИ.

При настройке частоты лазера вблизи резонанса с частотой перехода КИ $\omega_L \approx \omega$ имеет место равное удаление ω_L от резонансов с переходами $|G\rangle \leftrightarrow |S\rangle$ и $|S\rangle \leftrightarrow |U\rangle$. Вероятность возбуждения состояния $|S\rangle$ оказывается невысокой из-за

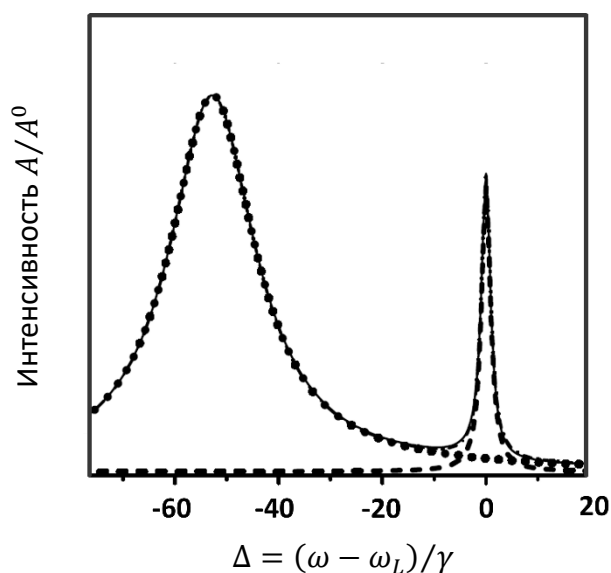


Рисунок 7.2 Контуры спектра возбуждения фотолюминесценции кооперативной пары идентичных КИ. Сплошная линия – полная интенсивность фотолюминесценции (7.18); пунктирная линия – контур возбуждения сверхизлучательной кооперативной фотолюминесценции (7.14); штриховая линия – контур возбуждения каскадной кооперативной фотолюминесценции. Параметры: $\mathbf{d} \perp \mathbf{r}_{12}$; $kr_{12} = 0,25$; $\Omega = 5\gamma$; $\Omega_{12} = 53\gamma$; $\gamma_{12} = \gamma$.

отстройки $\Delta_{GS} \approx \Omega_{12}$. При этом значение ρ_{SS} , вероятно, оказывается достаточным, чтобы происходил переход $|S\rangle \leftrightarrow |U\rangle$ с отстройкой $\Delta_{SU} \approx -\Omega_{12}$. В результате сложения двух процессов в кооперативной системе возникает резонансный отклик, который проявляется в виде второго максимума в спектре возбуждения фотолюминесценции. В эксперименте такой отклик наблюдается как максимум интенсивности свечения в результате релаксации двух КИ и определяется условием $\Delta = 0$. Для возбуждения состояния $|U\rangle$ через каскад переходов $|G\rangle \rightarrow |S\rangle \rightarrow |U\rangle$ требуется поглощение двух фотонов лазерного излучения. В литературе процесс создания $|U\rangle$ и его последующий распад с испусканием фотонов фотолюминесценции часто называется «двухфотонным» или «каскадным». Этот процесс связан с интерференцией колебаний дипольных переходов и существенным образом зависит от величины константы диполь-дипольного взаимодействия Ω_{12} [A20]. Если рассматривать когерентное взаимодействие эффективного трехуровневого излучателя со светом на временах $t \ll 1/(\gamma + \gamma_{12})$, то из уравнений (7.10) следует, что индуцированные дипольные

моменты на переходах $|G\rangle \leftrightarrow |S\rangle$ и $|S\rangle \leftrightarrow |U\rangle$ определяются матричными элементами ρ_{GS} и ρ_{SU} и должны осциллировать соответственно на частотах $\Delta + \Omega_{12}$ и $\Delta - \Omega_{12}$. Возбуждение состояния $|U\rangle$ зависит от возбуждения промежуточного состояния $|S\rangle$, которое определяется динамикой матричного элемента ρ_{SS} . В свою очередь динамика ρ_{SS} складывается из суммы колебаний $(\rho_{SU} - \rho_{US})$ и $(\rho_{SG} - \rho_{GS})$. Наложение гармонических процессов приводит к возникновению интерференционного слагаемого, пропорционального произведению $\cos(\Delta t) \sin(\Omega_{12} t)$. Интерференция имеет максимум при $\Delta = 0$ и ослабевает при $\Omega_{12} \rightarrow 0$. Следовательно каскадное возбуждение пары КИ является кооперативным процессом, образованным диполь-дипольным взаимодействием между КИ.

В стационарном режиме число уравнений для трехуровневой схемы взаимодействия сводится к системе их шести уравнений через связь (7.12) и соотношения, получаемые из двух первых уравнений в (7.11):

$$\begin{aligned}\rho_{UU} &= i\sqrt{2}\Omega \frac{\rho_{SU} - \rho_{US}}{2\gamma}, \\ \rho_{UU} - \rho_{SS} &= i\sqrt{2}\Omega \frac{(\rho_{SU} - \rho_{US}) + (\rho_{SG} - \rho_{GS})}{\gamma + \gamma_{12}}.\end{aligned}\tag{7.16}$$

Из системы шести уравнений следует соотношение между ρ_{UU} и ρ_{SS} :

$$\begin{aligned}\rho_{SS} &= 2\rho_{UU} \frac{2\Delta^2 + 2\Omega^2 + \gamma^2}{4\Omega^2}, \\ \rho_{UU} &= \frac{\Omega^4}{\Delta^4 + a_1\Delta^3 + a_2\Delta^2 + a_3\Delta + a_4}, \\ a_4 &= \left(2\Omega^2 + \frac{\gamma^2}{4}\right)^2 + \frac{\gamma^2}{4} \left(\Omega_{12}^2 + \gamma_{12}^2 \frac{(2\gamma + \gamma_{12})}{4}\right), \\ a_3 &= -\frac{\gamma^2}{2}\Omega_{12}, \\ a_2 &= 4\Omega^2 + \Omega_{12}^2 + \frac{1}{4}(\gamma^2 + (\gamma + \gamma_{12})^2), \\ a_1 &= -2\Omega_{12}.\end{aligned}\tag{7.17}$$

В результате выражение для функции (7.10) принимает вид [A20]:

$$A(\Delta) = 4\Omega^2 \frac{\Delta^2 + \Omega^2 + \frac{\gamma^2}{4}}{\Delta^4 + a_1\Delta^3 + a_2\Delta^2 + a_3\Delta + a_4}. \quad (7.18)$$

Чтобы получить функцию, описывающую контур возбуждения фотолюминесценции при каскадном кооперативном процессе, нужно взять разницу выражений (7.18) и (7.14):

$$A_{\omega\omega}(\Delta) = 2(1 - A_S(\Delta)) \frac{\Psi^2}{\Delta^2 + 2\Psi^2 + \frac{\gamma^2}{4}}, \quad (7.19)$$

$$\Psi^2(\Delta) = \frac{1}{2}\Omega^2 A_S(\Delta).$$

В окрестности резонанса $\Delta = 0$ можно принять приближение $A_S(\Delta) \approx A_S(0)$. Тогда величина Ψ становится константой $\bar{\Psi} = \Omega^2 A_S(0)/2$ и контур линии возбуждения фотолюминесценции описывается Лоренцианом [A20]

$$A_{\omega\omega}(\Delta) = 2(1 - A_S(0)) \frac{\bar{\Psi}^2}{\Delta^2 + 2\bar{\Psi}^2 + \frac{\gamma^2}{4}}, \quad (7.20)$$

с шириной

$$\Delta\omega_L = \sqrt{8\bar{\Psi}^2 + \gamma^2} \quad (7.21)$$

и максимальным значением

$$A_{\omega\omega}(0) = 2(1 - A_S(0)) \frac{\Psi^2}{2\Psi^2 + \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (7.22)$$

При близком расстоянии между КИ и большом значении Ω_{12} , когда $\Omega_{12} \gg \Omega, \gamma$, $\Psi \rightarrow 2\Omega^4/\Omega_{12}$ согласно (7.14). При $\gamma\Omega_{12} \gg \Omega^2$, ширина контура возбуждения каскадного процесса становится $\Delta\omega_L = \gamma$, а максимум ограничивается значением $A_{\omega\omega}(0) = 16\Omega^4/(\gamma\Omega_{12})^2$. Последние оценки согласуются с результатами более ранней работы [182]. Сравнение контуров возбуждения фотолюминесценции (7.20), (7.18) и (7.14) показано на Рис. 7.2.

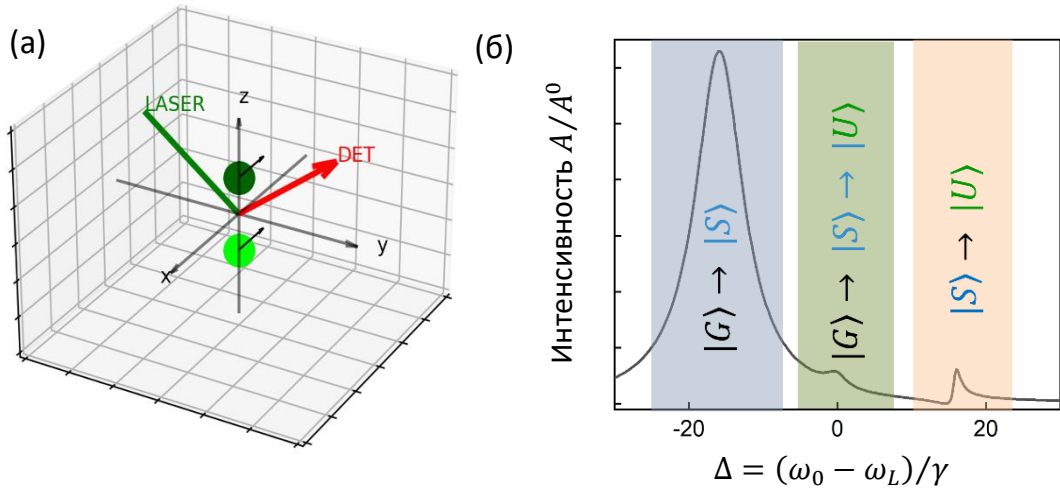


Рисунок 7.3 (а): задаваемая пространственная конфигурация при моделировании контура возбуждения кооперативной фотолюминесценции двух неодинаковых КИ. (б): типичный спектральный контур возбуждения кооперативной фотолюминесценции с выделенными областями сверхизлучения, каскадного излучения и субизлучения.

7.3 Спектр возбуждения фотолюминесценции двух неидентичных излучателей

Сильная корреляция, индуцированная лазерным возбуждением, между КИ с количественно разными характеристиками переходов, приводит к образованию квантово-спутанной кооперативной пары. Фотолюминесценция такого ансамбля в целом сохраняет основные характеристики кооперативной фотолюминесценции двух идентичных КИ. Для двухуровневых КИ контур возбуждения кооперативной фотолюминесценции в общем случае состоит из трех максимумов, разделенных значительным расстоянием вдоль частотной шкалы в случае умеренной интенсивности лазера (см. Рис. 7.1 и 7.3). Каждый спектральный максимум определяет лазерную частоту, при которой наиболее эффективно происходит возбуждение одного из трех кооперативных состояний. Пространственная конфигурация в системе «лазер-пара КИ-детектор» и свойства лазерного пучка определяют конечную форму контура спектра возбуждения. Выше было показано, что для идентичных КИ возможны конфигурации, когда

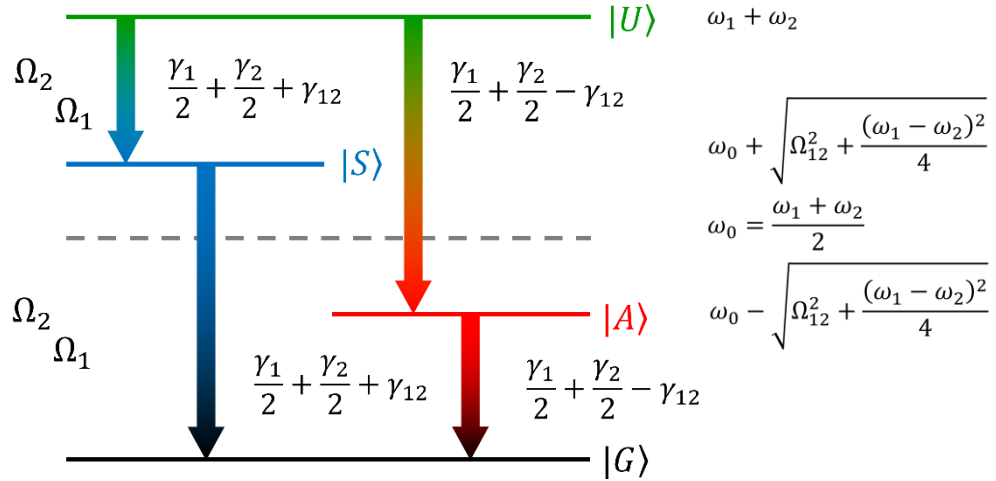


Рисунок 7.4 Схема кинетических процессов для двух неидентичных двухуровневых КИ с диполь-дипольным взаимодействием в поле лазерного возбуждения. Ω_1 и Ω_2 – частоты Раби, γ_1 и γ_2 – скорости радиационной релаксации одиночных независимых КИ, γ_{12} – скорость коллективной релаксации в кооперативном ансамбле КИ, ω_1 и ω_2 – частоты переходов КИ, Ω_{12} – константа диполь-дипольного взаимодействия.

«наблюдателю» могут быть видны только две компоненты кооперативной фотолюминесценции – сверхизлучательная и каскадная (двухфотонная). Из теории и эксперимента [23,24] следует, что химически однородные, но отличающиеся по фотофизическим свойствам, кооперативные пары чаще демонстрируют излучение, связанное с релаксацией долгоживущего кооперативного состояния (см. Рис. 7.1). Контур возбуждения кооперативной фотолюминесценции неидентичных КИ показывает, что вероятность возбуждения субизлучательного процесса сравнима с вероятностями возбуждения сверхизлучательного и каскадного процессов. Таким образом, приближения, принятые для системы кинетических уравнений (7.10), не применимы для пары КИ с разными частотами и моментами переходов. Для расчета спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции необходимо использовать полную систему кинетических уравнений, которая следует из производящего уравнения (7.1). Интегральная интенсивность фотолюминесценции определяется выражением (7.3). Элементы матрицы

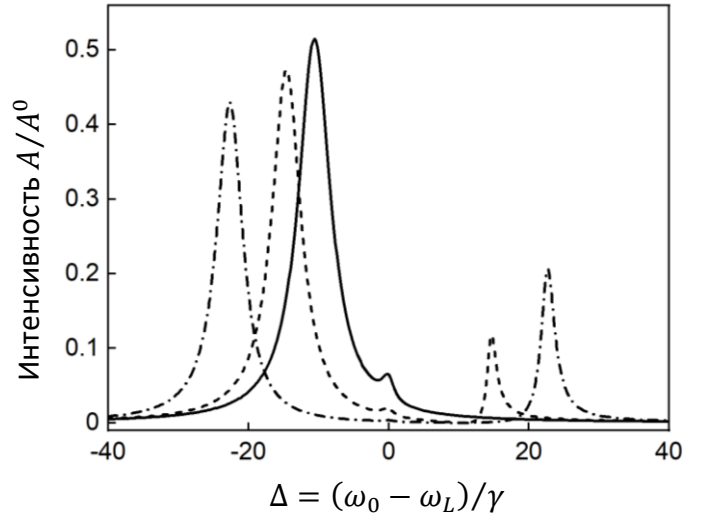
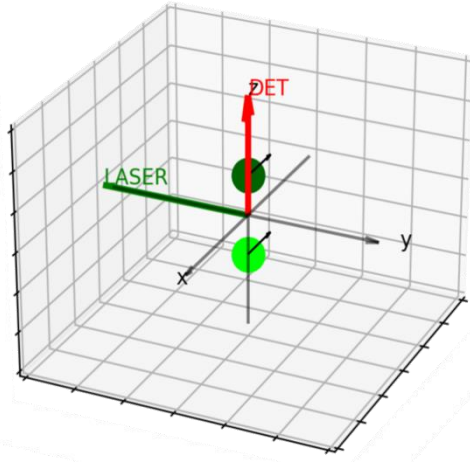


Рисунок 7.5 Спектры возбуждения фотолюминесценции для двух идентичных КИ с $\delta_{12} = 0$, $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2|$ (сплошная линия) и двух неидентичных КИ с $\delta_{12} = 10\gamma$, $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2|$ (штриховая линия) и $\delta_{12} = 20\gamma$, $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2|$ (штрихпунктирная линия). Общие параметры для систем КИ: $k\Gamma_{12} = 0,08$, $\xi = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/2$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 2\gamma$.

плотности парного излучателя удобно записать, используя базис кооперативных состояний для неидентичных излучателей:

$$\begin{aligned}
 |G\rangle &= |g_1 g_2\rangle, \\
 |S\rangle &= b|e_1 g_2\rangle + a|g_1 e_2\rangle, \\
 |A\rangle &= a|e_1 g_2\rangle - b|g_1 e_2\rangle, \\
 |U\rangle &= |e_1 e_2\rangle,
 \end{aligned} \tag{7.23}$$

где a и b определены соотношениями

$$\begin{aligned}
 a &= \sqrt{\frac{o^2}{o^2 + \Omega_{12}^2}}, \\
 b &= \sqrt{\frac{\Omega_{12}^2}{o^2 + \Omega_{12}^2}}, \\
 o &= \frac{\delta_{12}}{2} + \sqrt{\Omega_{12}^2 + \frac{\delta_{12}^2}{4}}, \\
 \delta_{12} &= \omega_1 - \omega_2.
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

В случае, если излучатели идентичны, коэффициенты $a = b = 1/\sqrt{2}$. В базисе состояний (7.23) выражение для полной интенсивности испускания от кооперативной системы двух частиц записывается в виде:

$$\begin{aligned}
 A(\mathbf{r}) = & (A_{11}(\mathbf{r}) + A_{22}(\mathbf{r}))(\rho_{UU} + b^2\rho_{SS} + a^2\rho_{AA}) + \\
 & + (A_{11}(\mathbf{r}) - A_{22}(\mathbf{r}))2ab\text{Re}(\rho_{SA}) - 2A_{12}(\mathbf{r})\sin(\psi)\text{Im}(\rho_{SA}) + \\
 & + 2abA_{12}(\mathbf{r})\cos(\psi)(\rho_{SS} - \rho_{AA}) + 2A_{12}(\mathbf{r})\cos(\psi)(a^2 - b^2)\text{Re}(\rho_{SA}).
 \end{aligned} \tag{7.25}$$

Здесь пространственные коэффициенты определяются выражениями

$$\begin{aligned}
 A_{11}(\mathbf{r}) &= \sin^2 \beta \frac{\omega_1^4 |\mathbf{d}_1|^2}{\pi c^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2}, \\
 A_{22}(\mathbf{r}) &= \sin^2 \beta \frac{\omega_2^4 |\mathbf{d}_2|^2}{\pi c^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2}, \\
 A_{12}(\mathbf{r}) &= \sin^2 \beta \frac{\omega_1^2 \omega_2^2 |\mathbf{d}_1| |\mathbf{d}_2|}{\pi c^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|^2},
 \end{aligned} \tag{7.26}$$

$$\psi = kr_{12}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_{12}) + i(k_1 - k_2)r.$$

В отличие от (7.6) и (7.9) в зависимости (7.25) общий пространственный фактор определяется только как множитель $\sin^2 \beta / r^2$. Таким образом вклады от матричных элементов оказываются взвешенными, а соотношение весовых коэффициентов определяется конфигурацией всей системы. Конфигурация включает фотофизические характеристики каждого КИ, свойства лазерного пучка, расположение в пространстве КИ и фотодетектора.

Система из 15 кинетических уравнений и условия нормировки для матричных элементов довольно громоздка и решается численно. Стационарные значения для матричных элементов и функция $A(\Delta)$ вычисляются для задаваемой пространственной конфигурации, как показано на Рис. 7.3 (а). На Рис. 7.3 (б) представлен типичный контур спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции с указанием процессов, создающих основные спектральные области. Схема кинетических процессов для неидентичных КИ показана на Рис. 7.4. Релаксация $|S\rangle \rightarrow |G\rangle$ со скоростью $\gamma_S = (\gamma_1 + \gamma_2)/2 + \gamma_{12}$

формирует сверхизлучение, каскадная релаксация $|G\rangle \rightarrow |S\rangle \rightarrow |U\rangle$ с той же скоростью на каждом этапе формирует центральную область спектра, а релаксация $|A\rangle \rightarrow |G\rangle$ с меньшей скоростью $\gamma_A = (\gamma_1 + \gamma_2)/2 - \gamma_{12}$ формирует субизлучение.

На Рис 7.5 показаны результаты моделирования спектров возбуждения для трех конфигураций, иллюстрирующих особенности неоднородной системы КИ. Сплошная кривая соответствует спектру возбуждения двух идентичных КИ, рассмотренному выше аналитически, когда конфигурация возбуждения-детектирования позволяет наблюдать только излучение, испускаемое в результате релаксации коллективных состояний $|U\rangle$ и $|S\rangle$. Это происходит, когда пространственная конфигурация удовлетворяет условию, что \mathbf{r}_{12} ортогонален векторам \mathbf{k}_L и \mathbf{r} , а \mathbf{k}_L и \mathbf{r} находятся на одной оси. Для пары КИ с разницей в частотах переходов $\delta_{12} \neq 0$ перестройка частоты возбуждающего лазера индуцирует все три кооперативных режима свечения. При этом видно, что чем значительнее контраст между энергией переходов КИ, тем более выраженным становится субизлучательное испускание.

Времена жизни кооперативных возбуждений можно оценивать как $\tau_A > \tau_U > \tau_S$, где $\tau_A = 1/((\gamma_1 + \gamma_2)/2 - \gamma_{12})$, $\tau_U = 1/(\gamma_1 + \gamma_2)$ и $\tau_S = 1/((\gamma_1 + \gamma_2)/2 + \gamma_{12})$. Состояние $|U\rangle$ создается за счет поглощения двух лазерных фотонов и объединяет два возбужденных КИ. В результате распада $|U\rangle$ с разной вероятностью образуются состояния $|S\rangle$ или $|A\rangle$. Разница вероятностей составляет $2\gamma_{12}$. Далее происходит или быстрое, или медленное испускание фотонов из максимально спутанных состояний $|S\rangle$ или $|A\rangle$. В результате при настройке лазера на среднюю частоту ω_0 происходит группировка фотонов фотолюминесценции. Группировка фотонов наблюдалась в экспериментах с органическими молекулами [23,24]. В первой работе была исследована кооперативная фотолюминесценция двух молекул террилена в пленке пара-терфенила толщиной 0,25 мкм при температуре $T = 1,4$ К. Во второй работе описан успешный эксперимент с двумя молекулами

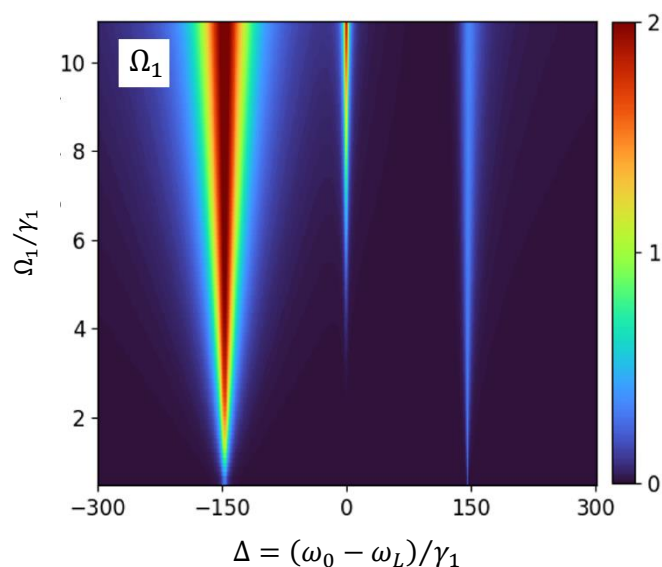


Рисунок 7.6 Спектр возбуждения кооперативной фотолюминесценции двух неидентичных КИ в зависимости от интенсивности лазерного пучка: $\delta_{12} = 100\gamma$, $|\mathbf{d}_2| = 1,5|\mathbf{d}_1|$, $kr_{12} = 0,04$, $\xi = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/4$.

дибензантантрена (ДВАТТ) в слое поликристаллического нафталина толщиной не более 5,0 мкм при температуре $T = 2$ К. В обеих работах были измерены спектры возбуждения фотолюминесценции в зависимости от управляемых внешних условий: изменение мощности лазерного пучка [23,24], индуцируемое изменение поляризаций молекул [24], изменение разницы частот электронных переходов, достигаемое посредством приложения внешних статических полей (контролируемый эффект Штарка) [24]. Расстояние между молекулами террилена в [23] было определено авторами и составило $r_{12} \approx 9 \pm 2$ нм. Возбуждение проводилось непрерывным перестраиваемым лазером с изменением интенсивности до двух порядков величины. Расстояние между молекулами дибензантантрена в [24] оценивалось авторами в пределах одного-двух десятков нанометров. Возбуждение осуществлялось с помощью непрерывного перестраиваемого лазера с изменением интенсивности от 2 до 250 Вт см⁻².

На Рис. 7.6 показано изменение спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции с ростом интенсивности лазера. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями, представленными в

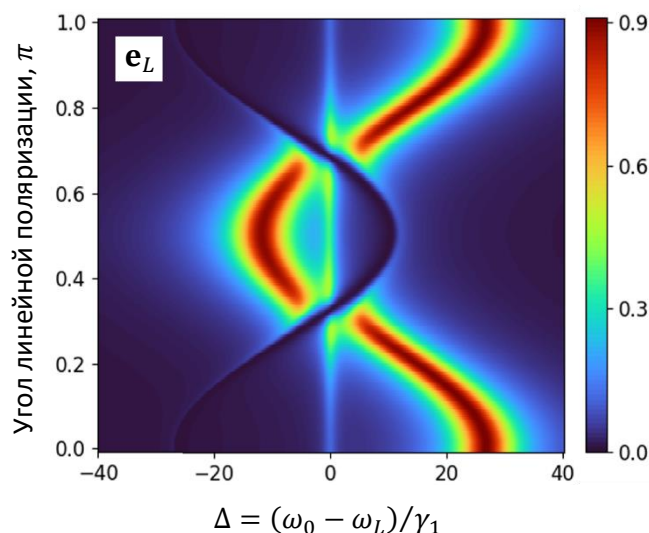


Рисунок 7.7 Спектр возбуждения кооперативной фотолюминесценции двух неидентичных КИ в зависимости от поляризации лазерного пучка: $\delta_{12} = 10\gamma$, $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2|$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 2\gamma$, $k\gamma_{12} = 0,04$, $\xi = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/4$.

[23] (см. по ссылке Рис. 2) и [24] (см. по ссылке Рис. 1 (b)). На Рис. 7.7 показан результат моделирования перестройки спектра возбуждения при изменении ориентации дипольных моментов КИ относительно оси \mathbf{r}_{12} , которое согласуется результатами эксперимента [24] (см. по ссылке Рис. 1 (d)). Показано, что при круговом изменении поляризации лазерного пучка спектральные положения интенсивности сверх- и субизлучения на оси лазерной частоты могут изменяться вплоть до смены знака отстройки и «зеркальной» перестройки контура. На Рис. 7.8 представлены результаты моделирования изменения спектрального контура возбуждения в зависимости от разности частот переходов δ_{12} в паре КИ. Эта зависимость также хорошо согласуется с экспериментальными измерениями в [24] (см. по ссылке Рис. 2 (f)). Контроль свойств КИ в эксперименте осуществлялся с помощью использования эффекта Штарка. Кристаллическая пленка нафталина, легированная молекулами ДВАТТ, помещалась над микроструктурированной гребенкой золотых электродов с периодом 20 мкм для создания электрических полей напряженностью до нескольких десятков МВ м⁻¹. Сравнение результатов моделирования на Рис. 7.6-7.8 позволяет сделать вывод, что модель невырожденного двухуровневого КИ является достаточной для описания трехпиковых спектров возбуждения кооперативной

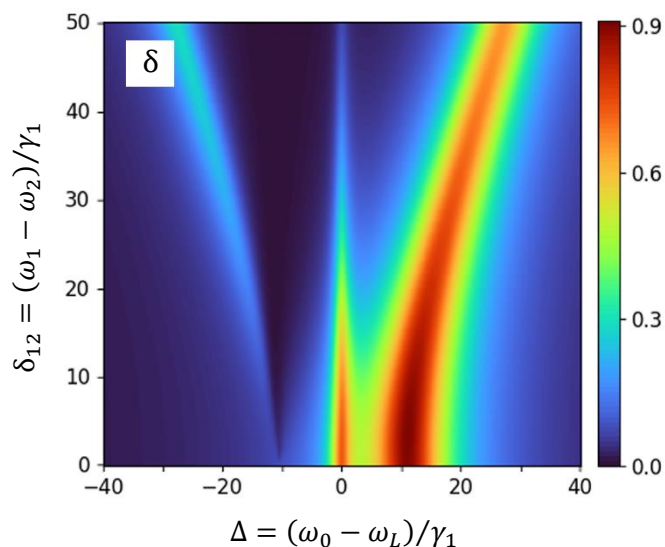


Рисунок 7.8 Спектр возбуждения кооперативной фотолюминесценции двух неидентичных КИ в зависимости от разницы частот переходов КИ: $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2|$, $k\gamma_{12} = 0,07$, $\xi = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, $\theta = \pi/2$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 3\gamma$.

фотолюминесценции квантово-спутанных органических молекул в органических матрицах при криогенных температурах. Этот вывод согласуется с оценкой, основанной на сравнении времен жизни электронных и электрон-колебательных переходов, что при непрерывном лазерном возбуждении диполь-дипольное спутывание молекул возникает за счет вклада в поляризацию только чистых электронных переходов.

7.4 Спектры испускания кооперативной фотолюминесценции

Из научной литературы известно, что одиночные молекулы красителя в твердотельной матрице при криогенной температуре $T = 1.4$ К демонстрируют спектры резонансной фотолюминесценции [17]. Форма спектра одиночной молекулы полностью соответствует триплету Апанасевича-Моллоу. Результаты спектроскопии возбуждения, описанные выше и наблюдение симметричного триплета испускания позволяет предположить, что некоторые примесные органические молекулы могут рассматриваться как эффективные двухуровневые КИ в задачах о резонансном рассеянии света. Таким образом представляется интересным исследовать особенности спектров испускания кооперативной фотолюминесценции двух невырожденных двухуровневых КИ.

Согласно результатам Главы 3 спектр испускания фотолюминесценции и спектр поглощения пробного сигнала, связанные с ансамблем КИ, могут быть рассчитаны согласно следующим определениям:

$$\begin{aligned} A_F(\nu_F) &= 2n_A\omega_F \operatorname{Re}(\lambda_F^* \mathbf{M}^{-1}(\nu_F) \mathbf{S}_{rad})_1, \\ \alpha_F(\nu_F) &= -\frac{4\pi}{\hbar} N\mu^2 k_F \operatorname{Re}(\lambda_F^{-1} \mathbf{M}^{-1}(\nu_F) \mathbf{S}_{prob})_1, \end{aligned} \quad (7.27)$$

где матрица $\mathbf{M}(\nu_F)$, вектора \mathbf{S}_{rad} и \mathbf{S}_{prob} определяются из матричной записи уравнения для корреляции излучающей системы и фотонной моды $\Phi = \operatorname{Tr}_F(\hat{a}_F^\dagger g_{AF})$. Для кооперативной системы из двух КИ уравнение движения для корреляции записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \Phi &= \nu_F \Phi + \sum_{i=1}^2 \Delta_i [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, \Phi] - \sum_{i=1}^2 [\Omega_i(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^- + \Omega_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^+, \Phi] - \\ &- \sum_{i,j;i \neq j}^2 \Omega_{ij} [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, \Phi] - \frac{i}{2} \sum_{i,j=1}^2 \gamma_{ij} ([\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^- \Phi] + [\Phi \hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-]) + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^2 \lambda_F(\mathbf{r}_i) (\hat{\sigma}_i^+ - \langle \hat{\sigma}_i^+ \rangle) \rho + n_F \frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^2 \lambda_F(\mathbf{r}_i) [\hat{\sigma}_i^+, \rho]. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Это уравнение содержит неоднородные слагаемые с матрицами плотности кооперативного излучателя ρ . Уравнение (7.28) в паре с уравнением (7.1) для ρ удобно переписать в условных обозначениях для матриц операторов энергии, релаксационных матриц и матриц источников:

$$i \frac{d}{dt} \rho = [\hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{V}_{dd}, \rho] + i \hat{\mathcal{R}}[\rho], \quad (7.29)$$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \Phi &= \nu_F \Phi + [\hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{V}_{dd}, \Phi] + i \hat{\mathcal{R}}[\Phi] - \\ &- \hat{S}_{rad}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)[\rho] - n_F \hat{S}_{prob}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)[\rho], \end{aligned} \quad (7.30)$$

где матрицы \hat{H}_0 , \hat{V} , \hat{V}_{dd} , $\hat{\mathcal{R}}[\rho]$, $\hat{\mathcal{R}}[\Phi]$, $\hat{S}_{rad}[\rho]$ и $\hat{S}_{prob}[\rho]$ определяются из соответствия с уравнениями (7.1) и (7.28). Здесь для некоторых слагаемых в

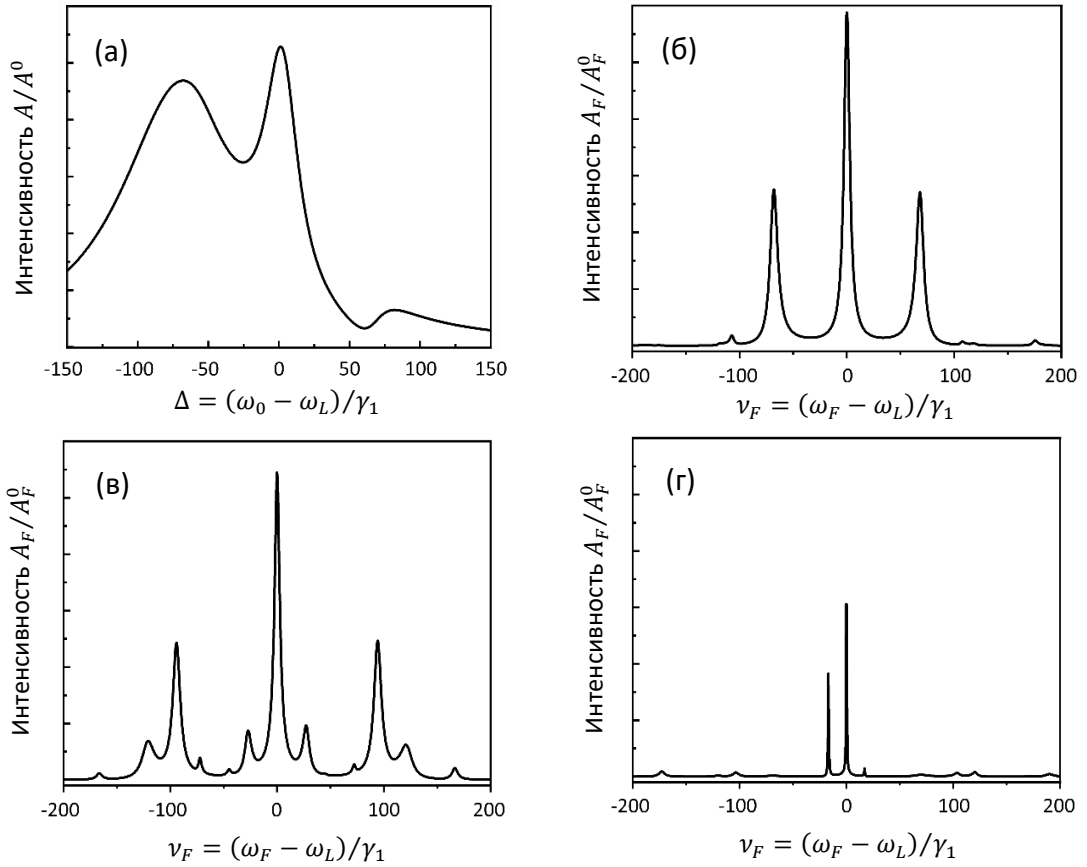


Рисунок 7.9 (а): спектр возбуждения кооперативной фотолюминесценции двух неидентичных КИ: $\delta_{12} = 10\gamma$, $|\mathbf{d}_1| = 1,5|\mathbf{d}_2|$, $k\Gamma_{12} = 0,05$, $\xi = \varphi = \theta = \pi/2$, $\Omega_1 = 20\gamma$, $\Omega_2 = 30\gamma$; (б): спектр сверхизлучения; (в): спектр каскадного кооперативного излучения; (г): спектр субизлучения.

явном виде выделены зависимости от положений КИ, так как у них появляются пространственные фазовые множители. Из (7.29) и (7.30) следует общая система кинетических уравнений для элементов матриц ρ и Φ . Для вычисления спектров испускания необходимо найти их стационарные решения, сохраняя в (7.30) только неоднородную матрицу $\hat{S}_{rad}[\rho]$. Необходимые элементы матрицы Φ определяются выражением (7.27). В базисе коллективных состояний (7.23) спектр испускания фотолюминесценции определяется выражением:

$$A_F(\nu_F) = \frac{\sin^2 \beta}{r^2} \hbar \omega_F 2 \operatorname{Re}\{\lambda_F(\mathbf{r}_1)(bg_{GS} + ag_{GA} + ag_{SU} - bg_{AU})\} + \frac{\sin^2 \beta}{r^2} \hbar \omega_F 2 \operatorname{Re}\{\lambda_F(\mathbf{r}_1)(ag_{GS} - bg_{GA} + ag_{AU} + bg_{SU})\}. \quad (7.31)$$

Спектр поглощения пробного поля может быть найден тем же способом — стационарные решения для элементов корреляционной матрицы Φ находятся с

использованием неоднородной матрицы $\hat{S}_{prob}[\rho]$. Уравнения (7.29)-(7.30) решались численно с использованием пакета программ, разработанных Е. А. Смирновой, а также с помощью стандартных приложений компьютерной алгебры. Оригинальные расчетные средства были созданы специально для моделирования оптических спектров на основе метода БГКИ.

На Рис. 7.9 (а) показан профиль спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции для значительных величин двух частот Раби. Спектральный контур подвержен значительному полевому уширению. Это необходимо для спектрального разрешения мультиплетной структуры спектров испускания. На Рис. 7.9 (б)-(г) показаны профили испускания фотолюминесценции для фиксированных частот возбуждения, которые соответствуют максимумам полной интенсивности радиационной релаксации для трех кооперативных состояний. Рисунок 7.9 (б) показывает спектр сверхизлучения, который имеет три выраженные симметричные компоненты. В спектре присутствуют дополнительные смещенные сателлиты, но их интенсивность незначительна. В целом спектральный контур сверхизлучения в наибольшей степени соответствует контуру триплета Апанасевича-Моллоу одиночного КИ. Это согласуется с результатом, полученным в этой Главе при анализе кооперативной фотолюминесценции двух идентичных излучателей.

На Рис. 7.9 (в) представлено распределение фотонов кооперативной фотолюминесценции при подавляющем вкладе процесса каскадного свечения. Этот режим кооперативной радиационной релаксации показывает ярко выраженное многообразие спектральных максимумов. Число спектральных пиков достигает 13, что согласуется с оценочной формулой для максимального числа пиков $Z_S = N_S^2 - N_S + 1$, где N_S – число состояний [32,183]. Эта общая оценка следует из применения концепции «одетых состояний» [21]. Примечательно, что сложность спектральной картины испускания при этой частоте лазера сопровождается группировкой фотонов люминесценции, что не наблюдается при отстройке частоты лазера в другие области.

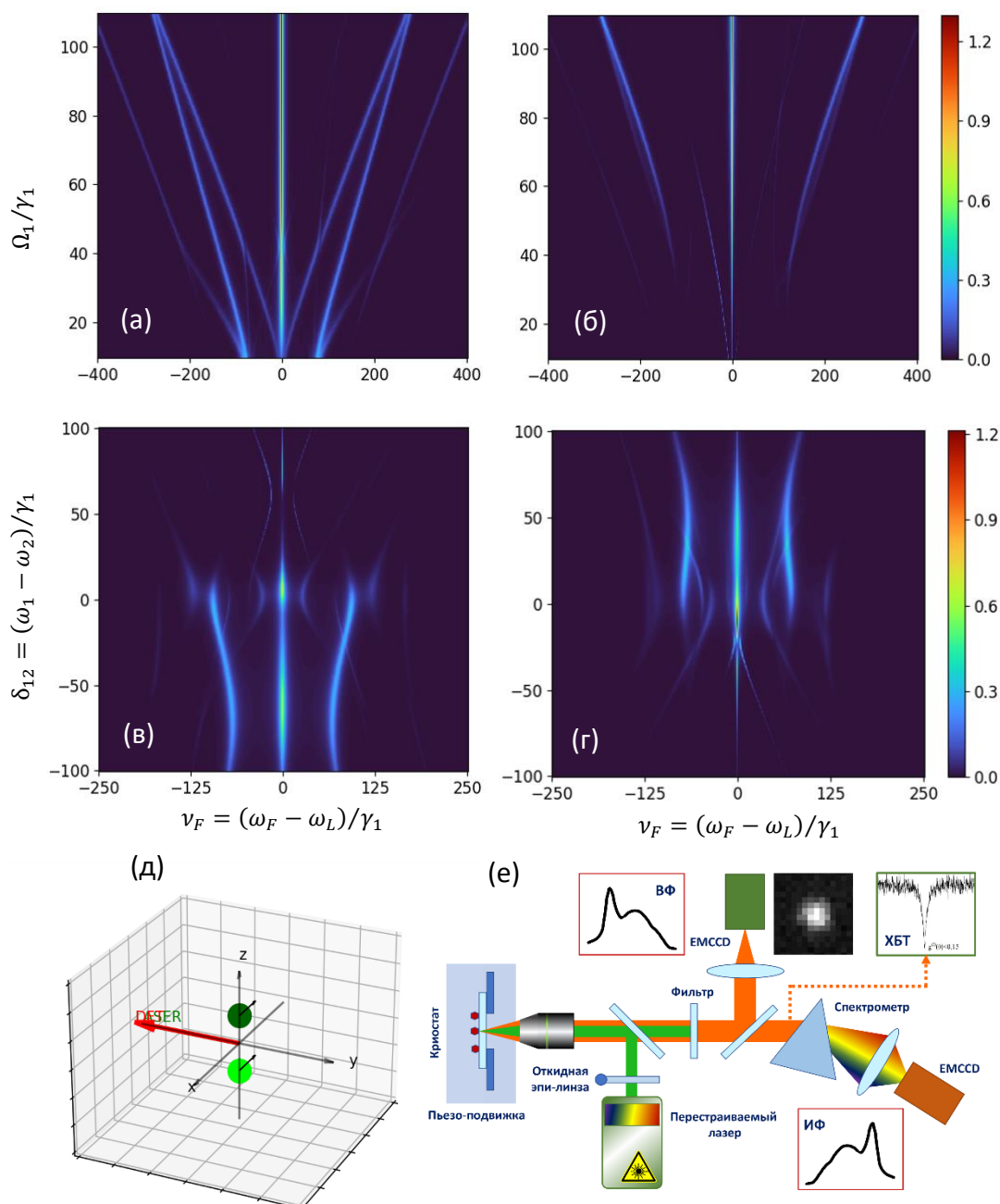


Рисунок 7.10 (а)-(б): спектр сверхизлучения и спектр каскадного кооперативного излучения как на Рис. 7.9 при изменении Ω_1 и Ω_2 ; (в)-(г): спектр сверхизлучения и спектр каскадного кооперативного излучения как на Рис. 7.9 при изменении δ_{12} ; (д)-(е): пространственная конфигурация для спектров на Рис. 7.9-7.10, соответствующая схеме эксперимента по спектроскопии одиночных молекул.

Спектральная картина субизлучения показана на Рис. 7.9 (в). При настройке лазера в эту область частот спектр испускания оказывается асимметричным и имеет только два ярко выраженных спутника. Интенсивность других смещённых компонент спектра мала и не может быть выделена в эксперименте при средних соотношениях сигнала к шуму.

Рисунок 7.10 показывает, как изменяются профили испускания с увеличением интенсивности возбуждения. Видно, что с ростом возбуждения улучшается разрешение многопиковой структуры испускания. Однако, при хорошо разрешаемой структуре испускания, эффект полевого уширения делает бесструктурным контур спектра возбуждения.

Как упоминалось ранее, спектральная картина может существенно меняться при изменении поляризации возбуждающего пучка, поскольку из-за ориентации индуцированных дипольных моментов изменяется константа диполь-дипольной связи. Эти изменения представлены на Рис. 7.11. Здесь показана зависимость частоты излучения от частоты возбуждения при разных направлениях линейной поляризации лазерного пучка. Эту зависимость необходимо регистрировать в экспериментах для обнаружения и анализа квантового спутывания в ансамблях КИ.

Анализ спектров поглощения/усиления пробного сигнала в целом обладает сопоставимой информативностью о процессах в излучающей системе с анализом спектров испускания. Моделирование обеих спектральных картин требует одинаковых ресурсов. Необходимость тех или иных расчетов определяется возможностями экспериментальной техники.

7.5 Основные результаты

В главе описано расчетно-теоретическое исследование кооперативной фотолюминесценции двух квантовых излучателей. Проведен анализ решений кинетических уравнений для матрицы плотности коллективной излучающей системы и неэрмитовых корреляционных матриц. Корреляционные матрицы описывают связь между излучающей системой и отдельной фотонной модой. Уравнение для матрицы плотности ансамбля КИ является независимым. Его решения определяют неоднородные слагаемые в уравнениях для корреляционных матриц. Полная интенсивность фотолюминесценции определяется суммой корреляций, усреднённых по степеням свободы поля излучения. Спектры испускания фотолюминесценции и поглощения пробного

поля определяются недиагональными матричными элементами корреляционных матриц относительно степеней свободы излучателей.

В главе получены аналитические выражения для спектра возбуждения кооперативной фотолюминесценции пары идентичных двухуровневых невырожденных излучателей с диполь-дипольным взаимодействием. Задача решена для условий, когда одна из трех компонент коллективного излучения практически подавлена. Для идентичных излучателей характерна слабая выраженность процесса кооперативного субизлучения – радиационной релаксации несимметричного долгоживущего коллективного состояния. Для определенной геометрии в пространственной конфигурации системы возбуждения и детектирования кооперативной фотолюминесценции субизлучение полностью отсутствует. Это позволяет использовать ряд допущений и провести приближенный анализ кинетических процессов в кооперативном ансамбле КИ. Таким образом были получены выражения для контуров возбуждения двух процессов – сверхизлучения и каскадного кооперативного излучения, имеющих максимумы при разных частотах возбуждающего лазера. Получены выражения для формы спектральной линии, спектрального положения максимума, высоты и ширины контура на полувысоте.

Проведено численное моделирование спектров возбуждения фотолюминесценции и испускания фотолюминесценции кооперативной пары неидентичных двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием при изменении мощности, поляризации и частоты монохроматического пучка непрерывного возбуждения, частот и дипольных моментов переходов каждого из излучателей, расстояния между частицами в ансамбле и их расположения в пространстве относительно падающего лазерного пучка и фотодетектора. Показана возможность применения модели двухуровневых квантовых излучателей с неодинаковыми фотофизическими параметрами для описания полученных в эксперименте кооперативных трехпиковых спектров возбуждения фотолюминесценции квантово-спутанных органических молекул в органических матрицах при криогенных температурах.

Заключение

В результате исследований, выполненных в ходе работы над диссертацией, получены следующие основные результаты:

1. Модифицирована и доработана полуклассическая теория оптических спектров, основанная на анализе феноменологического уравнения движения для матрицы плотности квантового излучателя. Получено точное аналитическое решение задачи о фотолюминесценции (резонансной флуоресценции) однородного ансамбля независимых двухуровневых излучателей, включающее расчет спектра возбуждения фотолюминесценции, спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала.
2. Создана схема построения цепочек квантово-кинетических уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) для ансамблей частиц с различными фотофизическими свойствами, взаимодействующих с модами квантованного электромагнитного поля.
3. Для трех конфигураций энергетических состояний квантового излучателя: двухуровневый излучатель, трехуровневый излучатель Λ -типа и трехуровневый излучатель V-типа, получены уравнения движения (управляющие уравнения) для матрицы плотности излучателя в составе кооперативного ансамбля большого числа частиц, распределённых в твердотельной диэлектрической матрице, находящихся в поле непрерывного лазерного возбуждения.
4. Получено уравнение движения (управляющее уравнение) для матрицы плотности кооперативной пары неподвижных неидентичных двухуровневых квантовых излучателей, квантово-спутанных диполь-дипольным взаимодействием в поле непрерывного лазерного возбуждения.

5. Развита методика расчета интегральной интенсивности фотолюминесценции, стационарного спектра испускания фотолюминесценции и спектра поглощения/усиления пробного сигнала, основанных на нахождении решений кинетических уравнений квантовой цепочки ББГКИ для редуцированных матриц плотности и неэрмитовых корреляционных матриц.
6. Разработан подход к расчету зависящего от времени распределения фотонов фотолюминесценции по полевым модам (нестационарный спектр испускания) при нестационарной динамике релаксационных процессов в ансамбле квантовых излучателей.
7. Получены аналитические выражения для скорости радиационной релаксации и эффективного (самосогласованного) поля возбуждения примесного квантового излучателя, определяющие их зависимость от величины комплексной диэлектрической проницаемости среды на частоте излучения. Показано согласие полученных выражений с экспериментальными данными о временах жизни возбужденных состояний различных типов квантовых излучателей в средах с разными показателями преломления.
8. Построены теоретические основы картирования параметров локальных полей и показателя преломления тонкопленочной диэлектрической среды по данным измерений бесфононных спектральных линий одиночных примесных органических молекул, распределённых в тонкой пленке.
9. Получены аналитические выражения для стационарного спектра фотолюминесценции и стационарного спектра поглощения/усиления пробного поля кооперативного ансамбля двухуровневых излучателей в диэлектрической среде для нескольких механизмов формирования внутренней оптической бистабильности. Определены специфические особенности спектральных профилей, позволяющие идентифицировать физические механизмы, формирующие бистабильный отклик ансамбля квантовых излучателей.

10. Проведено численное моделирование эволюции спектрального состава свечения кооперативного ансамбля квантовых излучателей, которая может развиваться при оптической бистабильности на этапе перехода между двумя устойчивыми стационарными состояниями.
11. Показано, что в ансамбле трехуровневых квантовых излучателей с V-типом конфигурации энергетических состояний, связанных близким диполь-дипольным взаимодействием при непрерывном лазерном возбуждении, возможно возникновение внутренней оптической бистабильности, динамических неустойчивостей и квазипериодического изменения населенностей возбужденных состояний и интенсивности свечения.
12. Создана модель кооперативного ансамбля излучателей, равномерно распределённых в диэлектрической среде, для которой реализуется временная динамика фотолюминесценции, допускающая квазипериодические изменения интенсивности свечения. Показано, что созданная модель находится в согласии с результатами экспериментального наблюдения стохастических вспышек усиленной фотолюминесценции в микрокристалле алмаза с центрами окраски Ge-вакансия.
13. Получены аналитические выражения для спектра возбуждения фотолюминесценции кооперативной пары двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием для определенной геометрии схемы возбуждения и детектирования.
14. Проведено численное моделирование спектров возбуждения фотолюминесценции, спектров испускания фотолюминесценции и спектров поглощения/усиления пробного сигнала кооперативной пары двухуровневых квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием при изменении следующих параметров: мощности, поляризации и частоты монохроматического пучка непрерывного возбуждения, частот и дипольных моментов переходов каждого из

излучателей, расстояния между частицами и расположения в пространстве устройства регистрации фотолюминесценции относительно излучателей.

15. Показана возможность применения модели двухуровневых квантовых излучателей с неодинаковыми значениями характеристик переходов для описания полученных в эксперименте кооперативных трехпиковых спектров возбуждения фотолюминесценции квантово-спутанных органических молекул в органических матрицах при криогенных температурах.

Благодарности

Выражаю благодарность сотрудникам АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», Института спектроскопии РАН, Института физики, технологии и информационных систем Московского педагогического государственного университета, Физического института им. П. Н. Лебедева, где были получены основные результаты моей научной работы. Я также благодарен сотрудникам Института прикладной математики, физики и информатики Владимирского государственного университета и Института физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси за плодотворное научное сотрудничество и совместные публикации. Выражаю благодарности коллективу Центра теоретической физики и вычислительной математики ТРИНИТИ, особенно отделу кинетики неравновесных систем, где начиналась моя научная деятельность и получены первые результаты, которые легли в основу всех дальнейших исследований. Персональные благодарности за становление меня как научного сотрудника выражаю Галине Борисовне Лопанцевой, Юрию Васильевичу Петрушевичу, Михаилу Дмитриевичу Тарану, Виталию Константиновичу Рериху. Особую важность и значимость на моем исследовательском пути сыграли мой научный руководитель по кандидатской диссертации Алексей Анатольевич Пантелеев и мой научный консультант Владимир Константинович Рерих. К ним я испытываю чувство глубокой признательности. Я также благодарен Дмитрию Кузнецову за совместную плодотворную научную работу.

Выражаю глубокую благодарность своим близким коллегам из отдела молекулярной спектроскопии и отдела спектроскопии конденсированных сред ИСАН Ивану Еремчеву и Алексею Горшелеву за совместную работу, глубокие научные обсуждения и дружескую атмосферу.

Выражаю свою признательность сотрудникам кафедры «Физика и прикладная математика» ИПМФИ ВлГУ. Отдельно ее руководителю Сергею

Мартиросовичу Аракеляну и особенно Алексею Валерьевичу Прохорову за совместные успешные проекты и публикации.

Благодарю Александра Лемезу из Института физики НАНБ за совместные статьи по теме оптических неустойчивостей.

Отдельная глубокая благодарность и моим коллегам и соратникам Камиллю Равкатовичу Каримуллину и Константину Арутюновичу Магаряну.

Моя особая большая благодарность моему научному консультанту по диссертации Андрею Витальевичу Наумову. Согласие моих теоретических исследований с экспериментом было достигнуто во многом благодаря его участию.

Большое спасибо моим аспиранткам Наталье Лозинг и Екатерине Смирновой за совместную работу. Благодарю своих молодых коллег Максима Еремчева, Артема Аржанова, Александра Тарасевича, Елизавету Кожину, Марию Князеву, Марину Хецеву, Артура Нелюбова, Алину Голованову.

Спасибо моей семье за их терпение и поддержку.

Свою диссертационную работу я посвящаю памяти моего главного научного учителя Лауреата Ленинской премии, доктора физико-математических наук, профессора Андрея Никоновича Старостина.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации по теме диссертации в рецензируемых изданиях

- A1 Смирнова Е.А., Лозинг Н.А., Гладуш М.Г., Наумов А.В., Спектры поглощения пробного сигнала и резонансной флуоресценции для излучателей при их взаимодействии с локальным окружением в прозрачных средах // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 1. С. 151-159.
- A2 Lozing N.A., Gladush M.G., Eremchev I.Y., Naumov A.V., Ekimov E.A., Stochastic superflares of photoluminescence from a single microdiamond with germanium-vacancy color centers: a general phenomenon or a unique observation // Physical Review B. 2020. Т. 102. № 6. С. 060301.
- A3 Губин М.Ю., Гладуш М.Г., Прохоров А.В., Конфигурационный резонанс и скорость генерации поверхностных плазмон-поляритонов возбужденными полупроводниковыми квантовыми точками вблизи металлической поверхности // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 1. С. 78-86.
- A4 Гладуш М.Г., Аникушина Т.А., Горшелев А.А., Плахотник Т.В., Наумов А.В., Дисперсия времен жизни возбужденных состояний одиночных молекул в органических матрицах при ультранизких температурах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2019. Т. 155. № 5. С. 771-781.
- A5 Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Гладуш М.Г., Баев А.А., Роженцов А.А., Наумов А.В., К вопросу об измеряемых флуктуациях интенсивности люминесценции одиночных точечных излучателей: артефакты обработки микроскопических изображений // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 11. С. 1624-1628.

- A6 Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Баев А.А., Тарасевич А.О., Гладуш М.Г., Роженцов А.А., Наумов А.В., Люминесцентная микроскопия одиночных пар квантовых точек с нанометровым пространственным разрешением // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2018. Т. 108. № 1-2. С. 26-34.
- A7 Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G., Anikushina T.A., Golovanova A.V., Köhler J., Kador L., Micro-refractometry and local-field mapping with single molecules // Nano Letters. 2018. Т. 18. № 10. С. 6129-6134.
- A8 Шестериков А.В., Гладуш М.Г., Пости И.М., Прохоров А.В., Формирование суб-пикосекундных плазмон-поляритонных импульсов в процессе кооперативного распада экситонов квантовых точек вблизи металлической поверхности // ТРУДЫ МФТИ. Труды Московского физико-технического института (национального исследовательского университета). 2018. Т. 10. № 3 (39). С. 101-108.
- A9 Губин М.Ю., Шестериков А.В., Гладуш М.Г., Прохоров А.В., Формирование субпикосекундных плазмон-поляритонных импульсов при использовании кооперативных эффектов в волноводном спазере // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 12. С. 1704-1708.
- A10 Шестериков А.В., Губин М.Ю., Гладуш М.Г., Прохоров А.В., Формирование плазмонных импульсов при кооперативном распаде экситонов квантовых точек вблизи металлической поверхности // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 151. № 1. С. 24-39.
- A11 Голованова А.В., Губин М.Ю., Гладуш М.Г., Прохоров А.В., Кооперативные эффекты в кварцевых средах с квантовыми точками // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 7. С. 885-891.

- A12 Губин М.Ю., Гладуш М.Г., Лексин А.Ю., Аракелян С.М., Прохоров А.В., Формирование неклассических состояний вихревых солитонов в оптических волокнах с квантовыми точками // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 5. С. 778-785.
- A13 Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshchev A.A., Naumov A.V., Single-molecule spectromicroscopy: a route towards sub-wavelength refractometry // Faraday Discussions. 2015. Т. 184. С. 263-274.
- A14 Orrit M., Evans G., Cordes T., Kratochvilova I., Moerner W., Needham L.M., Sekatskii S., Vainer Y., Faez S., Vedral V., Goswami H.P., Clark A., Meixner A.J., Piatkowski L., Birkedal V., Sandoghdar V., Skinner G.M., Langbein W., Du J., Koberling F., Michaelis J., Shi F., Taylor R., Chowdhury A., Lounis B., van Hulst N., El-Khoury P., Novotny L., Wrachtrup J., Farrow T., Naumov A., Gladush M., Hanson R., Quantum optics, molecular spectroscopy and low-temperature spectroscopy: general discussion // Faraday Discussions. 2015. Т. 184. С. 275.
- A15 Губин М.Ю., Лексин А.Ю., Гладуш М.Г., Аракелян С.М., Прохоров А.В., Диссипативные лазерные пули в диэлектрических средах с квантовыми точками // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 3. С. 489-505.
- A16 Prokhorov A.V., Gubin M.Y., Leksin A.Y., Arakelian S.M., Gladush M.G., The effect of atomic and optical perturbations on formation and propagation of vortex solitons in a dense atomic media of gas-filled hollow-core optical fibers // The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics. 2014. Т. 68. № 6. С. 158.
- A17 Власов Р.А., Лемеза А.М., Гладуш М.Г., Резонансная флуоресценция оптически плотных ансамблей трехуровневых резонансных центров в условиях автоколебаний населенности энергетических уровней // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 5. С. 711-718.

- A18 Vlasov R.A., Lemeza A.M., Gladush M.G., Dynamical instabilities of spectroscopic transitions in dense resonant media // *Laser Physics Letters*. 2013. Т. 10. № 4. С. 045401.
- A19 Губин М.Ю., Прохоров А.В., Гладуш М.Г., Лексин А.Ю., Аракелян С.М., Оптическое управление вихревыми солитонами в плотных средах газонаполненных оптических волокон // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2012. Т. 76. № 10. С. 1235.
- A20 Кузнецов Д.В., Гладуш М.Г., Рерих В.К., Стационарная интенсивность флуоресценции двух одинаковых атомов с диполь-дипольным взаимодействием // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2012. Т. 76. № 6. С. 728.
- A21 Губин М.Ю., Прохоров А.В., Гладуш М.Г., Лексин А.Ю., Аракелян С.М., Формирование и оптическое управление диссипативными вихревыми солитонами в заполненных газом холодных атомов полых оптических волокнах // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 7. С. 616-624.
- A22 Прохоров А.В., Губин М.Ю., Лексин А.Ю., Гладуш М.Г., Алоджанц А.П., Аракелян С.М., Диссипативные оптические солитоны в плотных средах с оптической накачкой // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2012. Т. 142. № 1. С. 5-19.
- A23 Gladush M.G., Kuznetsov D.V., Roerich V.K., Emission spectra and intrinsic optical bistability in a two-level medium // *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2011. Т. 64. № 2-3. С. 511-520.
- A24 Кузнецов Д.В., Рерих В.К., Гладуш М.Г., Применение цепочек ББГКИ для исследования влияния локального поля на скорость радиационной релаксации квантовых систем в диэлектрической среде // *Теоретическая и математическая физика*. 2011. Т. 168. № 2. С. 261-280.

- A25 Кузнецов Д.В., Рерих В.К., Гладуш М.Г., Локальное поле и скорость радиационной релаксации в диэлектрической среде // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011. Т. 140. № 4. С. 742-754.

Основные публикации по теме диссертации в тезисах и трудах конференций

- Б1 Naumov A.V., Gladush M.G., Plakhotnik T.V., Eremchev I.Yu., Study of the local field effects in impurity center spectroscopy by fluorescence nanoscopy // XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Book of abstracts. 2022. С. 155-156.
- Б2 Gladush M., Quantum-kinetic theory of the local fields for guest light emitters // XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Book of abstracts. 2022. С. 62.
- Б3 Gladush M.G., Gorshelev A.A., Eremchev I.Y., Köhler J., Kador L., Naumov A.V., Microrefractometry and Mapping of the Local Fields by Multiparameter Fluorescence Nanoscopy of Single Molecules and Quantum Dots // Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO: Science and Innovations 2020), OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper JTu2A.7.
- Б4 Gladush M., Gorshelev A., Eremchev I., Naumov A., Köhler J., Kador L., Characterization of dielectric solids with single quantum emitters: from measuring at the nano-scale to mapping at micro: from macro-level // Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC), Munich, Germany, 2019. 2019. P. 1-1.
- Б5 Гладуш М.Г., Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Екимов Е.А., Наумов А.В., Динамика спонтанных переключений интенсивности фотолюминесценции Ge-V центров в микрокристалле алмаза // XIII международные чтения по квантовой оптике (IWQO - 2019). Сборник тезисов. 2019. С. 58-59.

- Б6 Гладуш М.Г., Смирнова Е.А., Absorption and emission properties of qd-like particles // EPJ Web of Conferences. 2018. № 190. С. 04021. [XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018)]
- Б7 Lozing N.A., Gladush M.G., Eremchev I.Y., Ekimov E.A., Naumov A.V., Spontaneous transitions to enhanced fluorescence for gev centers in a single microcrystalline diamond // EPJ Web of Conferences. 2018. № 190. С. 04012. [XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018)]
- Б8 Naumov A.N., Gorshelev A.A., Gladush M.G., Eremchev I., Köhler J., Kador L., Local and macroscopic characterization with single molecules and single quantum emitters // EPJ Web of Conferences. 2018. № 190. С. 03002. [XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM-2018)]
- Б9 Shesterikov A.V., Gubin M.Yu., Gladush M.G., Prokhorov A.V., The method of surface plasmon-polariton pulses generation via cooperative effects in waveguide spaser // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. № 951. С. 012033.
- Б10 Гладуш М.Г., Лозинг Н.А., Еремчев И.Ю., Динамика спонтанных переключений интенсивности флуоресценции кооперативного ансамбля квантовых излучателей в диэлектрической среде // XVI Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике. Сборник трудов конференции. 2018. С. 12.
- Б11 Gladush M., Lozing N., Eremchev I., Naumov A., Transients and steady-states in fluorescence from collective ensembles in dielectric hosts // Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства. Материалы 7-й Международной конференции. 2018. С. 47.
- Б12 Лозинг Н.А., Гладуш М.Г., Екимов Е.А., Еремчев И.Ю., Спонтанные переключения интенсивности флуоресценции микрокристалла алмаза с

германиевыми центрами // VII Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. 2018. С. 366-367.

- Б13 Lozing N.A., Gladush M.G., Cooperative effects and slow dynamics of fluorescence intensity from quantum emitters in a dielectric // EPJ Web of Conferences. 2017. № 132. С. 03029. [XXV-th Congress on Spectroscopy]
- Б14 Gladush M.G., A quantum-kinetic theory in understanding the properties of single light emitters in locally inhomogeneous media // Zurnal Prikladnoj Spektroskopii. 2016. Т. 83. № 6-16. С. 330-331. [International Conferences on Coherent and Nonlinear Optics, Lasers, Applications and Technologies ICONO/LAT 2016]
- Б15 Golovanova A.V., Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshelev A.A., Eremchev I.Y., Naumov A.V., Kador L., Köhler J., Statistical processing of single-molecule sensing of local fields in dye-doped solid films // Zurnal Prikladnoj Spektroskopii. 2016. Т. 83. № 6-16. С. 332. [International Conferences on Coherent and Nonlinear Optics, Lasers, Applications and Technologies ICONO/LAT 2016]
- Б16 Lozing N.A., Gladush M.G., Resonance fluorescence from an ensemble of optical centres with cooperativities produced by a dielectric host // Zurnal Prikladnoj Spektroskopii. 2016. Т. 83. № 6-16. С. 343. [International Conferences on Coherent and Nonlinear Optics, Lasers, Applications and Technologies ICONO/LAT 2016]
- Б17 Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshelev A.A., Naumov A.V., Local-field effects in the zero-phonon spectral lines of single impurity molecules: probing the refractive index of the medium // 5-ая Международная конференция «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства». Программа и тезисы докладов. 2016. С. 133-134.
- Б18 Gladush M.G., A quantum-kinetic formalism for describing properties of single light emitters and light emitting ensembles in dielectrics // Международная

конференция «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства». Программа и тезисы докладов. 2016. С. 128-129.

- Б19 Гладуш М.Г., Многочастичный квантово-кинетический формализм для описания свойств одиночных квантовых излучателей в замороженных средах // XXV Съезд по спектроскопии. Сборник тезисов. 2016. С. 216-217.
- Б20 Лозинг Н.А., Гладуш М.Г., Влияние кооперативных эффектов на динамику интенсивности и спектры флуоресценции квантовых излучателей в диэлектрической матрице // Проблемы современной физики-2016. Труды 59-й научной конференции МФТИ. Под общей редакцией А.Г. Леонова. Составитель Е.Ю. Чиркина. 2016. С. 21.
- Б21 Аникушина Т.А., Гладуш М.Г., Горшелев А.А., Наумов А.В., Эффекты локального поля в бесфононных спектральных линиях одиночных молекул: зондирование показателя преломления среды // XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике. Тезисы лекций и докладов. 2016. С. 21.
- Б22 Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshchev A.A., Naumov A.V., Local-Field Effects in the Zero-Phonon Spectral Lines of Single Impurity Molecules in Solid Matrices at Low Temperatures // EPJ Web of Conferences. 2015. № 103 С. 05001. [XII International Workshop on Quantum Optics (IWQO-2015)]
- Б23 Gladush M.G., Quantum-kinetic approach to deriving optical Bloch equations for light emitters in a weakly absorbing dielectric // EPJ Web of Conferences. 2015. № 103 С. 02004. [XII International Workshop on Quantum Optics (IWQO-2015)]

Список цитированной литературы

1. Basché T. et al. Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy // *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Wiley Blackwell, 2007. 1–250 p.
2. Осадько И.С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. Москва: Физматлит, 2000.
3. Наумов А.В. Спектроскопия органических молекул в твёрдых матрицах при низких температурах: от эффекта Шпольского к лазерной люминесцентной спектромикроскопии всех эффективно излучающих одиночных молекул // *УФН*. 2013. Vol. 183. P. 633–652.
4. Naumov A., Eremchev I.Y., Gorshelev A.A. Laser selective spectromicroscopy of myriad single molecules: tool for far-field multicolour materials nanodiagnostics // *Eur. Phys. J. D*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. Vol. 68, № 11. P. 348.
5. Ekimov E.A. et al. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures // *JETP Lett. Maik Nauka-Interperiodica Publishing*, 2015. Vol. 102, № 11. P. 701–706.
6. Iwasaki T. et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // *Sci. Reports* 2015 51. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–7.
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Москва: «Наука», 1973.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 8. Электродинамика сплошных сред. 5th ed. / ed. Питаевского Л.П. М: Физматлит, 2001. 656 p.
9. Purcell E.M. Proceedings of the American Physical Society // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1946. Vol. 69, № 11–12. P. 674.

10. Лоудон Р. Квантовая теория света. Москва: Мир, 1976.
11. Milonni P.W. Field Quantization and Radiative Processes in Dispersive Dielectric Media // *J. Mod. Opt.* Taylor & Francis Group, 1995. Vol. 42, № 10. P. 1991–2004.
12. Glauber R.J., Lewenstein M. Quantum optics of dielectric media // *Phys. Rev. A.* 1991. Vol. 43, № 1. P. 467–491.
13. Rikken G.L.J.A., Kessener Y.A.R.R. Local Field Effects and Electric and Magnetic Dipole Transitions in Dielectrics // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1995. Vol. 74, № 6. P. 880.
14. Meltzer R.S. et al. Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 1999. Vol. 60, № 20. P. R14012.
15. Wu F.Y., Grove R.E., Ezekiel S. Investigation of the Spectrum of Resonance Fluorescence Induced by a Monochromatic Field // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1975. Vol. 35, № 21. P. 1426.
16. Kimble H.J., Dagenais M., Mandel L. Photon Antibunching in Resonance Fluorescence // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1977. Vol. 39, № 11. P. 691.
17. Wrigge G. et al. Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence // *Nat. Phys.* 2008. Vol. 4, № 1. P. 60–66.
18. Ulhaq A. et al. Detuning-dependent Mollow triplet of a coherently-driven single quantum dot // *Opt. Express*, Vol. 21, Issue 4, pp. 4382-4395. Optica Publishing Group, 2013. Vol. 21, № 4. P. 4382–4395.
19. Wei Y.J. et al. Temperature-dependent mollow triplet spectra from a single quantum dot: Rabi frequency renormalization and sideband linewidth insensitivity // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2014. Vol. 113, № 9. P. 097401.

20. Chen D. et al. Optical Gating of Resonance Fluorescence from a Single Germanium Vacancy Color Center in Diamond // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2019. Vol. 123, № 3. P. 033602.
21. Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика / ed. Самарцева В.В. Москва: Физматлит, 2003. 512 p.
22. Мандель Л., Вольф Э. Оптическая когерентность и квантовая оптика. Москва: Физматлит, 2000. 896 p.
23. Hettich C. et al. Nanometer Resolution and Coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules // *Science (80-.)*. American Association for the Advancement of Science, 2002. Vol. 298, № 5592. P. 385–389.
24. Trebbia J.B. et al. Tailoring the superradiant and subradiant nature of two coherently coupled quantum emitters // *Nat. Commun.* 2022 131. Nature Publishing Group, 2022. Vol. 13, № 1. P. 1–9.
25. Апанасевич П.А. Основы теории взаимодействия света с веществом. Минск: “Наука и техника,” 1977. 496 p.
26. Apanasevich P.A., Kilin S.Y. Spontaneous emission by relaxing quantum systems in a strong radiation field // *J. Appl. Spectrosc. Springer*, 1976. Vol. 24, № 4. P. 528–537.
27. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии. Москва: Мир, 1987.
28. Раутиан С.Г., Собельман И.И. No Title // *ЖЭТФ*. 1961. Vol. 41. P. 456.
29. Келдыш Л.В. No Title // *ЖЭТФ*. 1964. Vol. 47. P. 1515.
30. Haken H. *Laser Theory*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1970. 1–304 p.
31. Раутиан С.Г., Смирнова Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Москва: Наука, 1979.
32. Rudolph T.G., Ficek Z., Dalton B.J. Two-atom resonance fluorescence in running- and standing-wave laser fields // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1995. Vol. 52, № 1. P. 636.

33. Mollow B.R. Power Spectrum of Light Scattered by Two-Level Systems // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1969. Vol. 188, № 5. P. 1969–1975.
34. Bonitz M. *Quantum kinetic theory*. Second edi. Springer, 2016.
35. Lax M. Formal Theory of Quantum Fluctuations from a Driven State // *Phys. Rev. American Physical Society*, 1963. Vol. 129, № 5. P. 2342.
36. Mollow B.R. Stimulated emission and absorption near resonance for driven systems // *Phys. Rev. A*. 1972. Vol. 5, № 5.
37. Пестов Э.Г. Теория релаксации квантовых систем в сильном электромагнитном поле // *Труды ФИАН*. 1988. Vol. 187. P. 60.
38. Пантелеев А.А., Рерих В.К., Старостин А.Н. Нестационарное рассеяние резонансного излучения в двухуровневой среде // *ЖЭТФ*. 2003. Vol. 123, № 2. P. 255.
39. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2006. Vol. 96, № 11. P. 113002.
40. Shalaginov M.Y. et al. Enhancement of single-photon emission from nitrogen-vacancy centers with TiN/(Al,Sc)N hyperbolic metamaterial // *Laser Photon. Rev. John Wiley & Sons, Ltd*, 2015. Vol. 9, № 1. P. 120–127.
41. Зайцев С.В. et al. Люминесценция редкоземельных ионов Eu^{+3} в наносферах Lu_2O_3 // *Письма в ЖЭТФ*. 2017. № 15–16, 2017, Том 106. P. 138–144.
42. Senden T., Rabouw F.T., Meijerink A. Photonic Effects on the Radiative Decay Rate and Luminescence Quantum Yield of Doped Nanocrystals // *ACS Nano. American Chemical Society*, 2015. Vol. 9, № 2. P. 1801–1808.
43. Novotny L., Hecht B. *Principles of nano-optics*. 2012.
44. Carminati R. et al. Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems // *Surf. Sci. Rep.* 2015. Vol. 70, № 1. P. 1–41.

45. Muljarov E.A., Langbein W. Exact mode volume and Purcell factor of open optical systems // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2016. Vol. 94, № 23. P. 235438.
46. Knoester J., Mukamel S. Intermolecular forces, spontaneous emission, and superradiance in a dielectric medium: Polariton-mediated interactions // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1989. Vol. 40, № 12. P. 7065–7080.
47. Barnett S.M., Huttner B., Loudon R. Spontaneous emission in absorbing dielectric media // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1992. Vol. 68, № 25. P. 3698.
48. Barnett S.M. et al. Decay of excited atoms in absorbing dielectrics // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. IOP Publishing*, 1996. Vol. 29, № 16. P. 3763.
49. Scheel S., Knöll L., Welsch D.-G. Spontaneous decay of an excited atom in an absorbing dielectric // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1999. Vol. 60, № 5. P. 4094–4104.
50. Fleischhauer M. Spontaneous emission and level shifts in absorbing disordered dielectrics and dense atomic gases: A Green's-function approach // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1999. Vol. 60, № 3. P. 2534.
51. Juzelinas G. Spontaneous emission in absorbing dielectrics: an alternative approach // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. IOP Publishing*, 2006. Vol. 39, № 15. P. S627.
52. de Vries P., Lagendijk A. Resonant Scattering and Spontaneous Emission in Dielectrics: Microscopic Derivation of Local-Field Effects // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1998. Vol. 81, № 7. P. 1381.
53. Glauber R.J., Lewenstein M. Quantum optics of dielectric media // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1991. Vol. 43, № 1. P. 467–491.
54. Onsager L. Electric Moments of Molecules in Liquids // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1936. Vol. 58, № 8. P. 1486–1493.

55. Dung H.T., Buhmann S.Y., Welsch D.-G. Local-field correction to the spontaneous decay rate of atoms embedded in bodies of finite size // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 2006. Vol. 74, № 2. P. 023803.
56. Crenshaw M.E., Bowden C.M. Effects of Local Fields on Spontaneous Emission in Dielectric Media // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, № 9. P. 1851–1854.
57. Crenshaw M.E. Comparison of quantum and classical local-field effects on two-level atoms in a dielectric // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 2008. Vol. 78, № 5. P. 053827.
58. Berman P.R., Milonni P.W. Microscopic Theory of Modified Spontaneous Emission in a Dielectric // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2004. Vol. 92, № 5. P. 053601.
59. Milonni P.W., Dolgaleva K., Boyd R.W. Influence of local-field effects on the radiative lifetime of liquid suspensions of Nd:YAG nanoparticles // *JOSA B*, Vol. 24, Issue 3, pp. 516-521. Optica Publishing Group, 2007. Vol. 24, № 3. P. 516–521.
60. Choi Y.G., Song J.H. Local-field correction for intra-4f-configurational transitions of rare earth ions embedded in amorphous chalcogenide solids // *Chem. Phys. Lett. North-Holland*, 2009. Vol. 467, № 4–6. P. 323–326.
61. He E. et al. Local-field effect on the fluorescence relaxation of Tm³⁺:LaF₃ nanocrystals immersed in liquid medium // *Luminescence. John Wiley & Sons, Ltd*, 2010. Vol. 25, № 1. P. 66–70.
62. Maki J.J. et al. Linear and nonlinear optical measurements of the Lorentz local field // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1991. Vol. 67, № 8. P. 972.
63. Lavallard P., Rosenbauer M., Gacoin T. Influence of surrounding dielectrics on the spontaneous emission of sulforhodamine *B* molecules // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1996. Vol. 54, № 6. P. 5450.
64. Schuurmans F.J.P. et al. Local-Field Effects on Spontaneous Emission in a

- Dense Supercritical Gas // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1998. Vol. 80, № 23. P. 5077.
65. Kumar G.M., Rao D.N., Agarwal G.S. Measurement of local field effects of the host on the lifetimes of embedded emitters // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2003. Vol. 91, № 20. P. 203903.
 66. Wuister S.F., De Mello Donegá C., Meijerink A. Local-field effects on the spontaneous emission rate of CdTe and CdSe quantum dots in dielectric media // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 2004. Vol. 121, № 9. P. 4310–4315.
 67. Duan C.K., Reid M.F., Wang Z. Local field effects on the radiative lifetime of emitters in surrounding media: Virtual- or real-cavity model? // *Phys. Lett. A.* North-Holland, 2005. Vol. 343, № 6. P. 474–480.
 68. Rao D.N., Kumar G.M., Agarwal G.S. Experimental studies of spontaneous emission from dopants in an absorbing dielectric // *Opt. Lett.* Vol. 30, Issue 7, pp. 732-734. Optica Publishing Group, 2005. Vol. 30, № 7. P. 732–734.
 69. Zampedri L. et al. Evaluation of local field effect on the I_{1324} lifetimes in Er-doped silica-hafnia planar waveguides // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society, 2007. Vol. 75, № 7. P. 073105.
 70. Dolgaleva K., Boyd R.W. Laser gain media based on nanocomposite materials // *JOSA B*, Vol. 24, Issue 10, pp. A19-A25. Optica Publishing Group, 2007. Vol. 24, № 10. P. A19–A25.
 71. Dolgaleva K., Boyd R.W., Milonni P.W. The effects of local fields on laser gain for layered and Maxwell Garnett composite materials // *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* IOP Publishing, 2009. Vol. 11, № 2. P. 024002.
 72. Kumar G.M., Rao D.N. Modification of the spontaneous emission lifetime of Tb^{3+} in a binary glass // *Opt. Mater. (Amst).* North-Holland, 2009. Vol. 31, № 9. P. 1343–1345.
 73. Donley E.A. et al. The distribution of line widths of single probe molecules in a crystalline host at milliKelvin temperatures // *J. Lumin.* North-Holland, 1999.

- Vol. 83–84. P. 255–259.
74. Donley E.A. et al. Zero-phonon lines of single molecules in polyethylene down to millikelvin temperatures // *J. Lumin.* North-Holland, 2000. Vol. 87–89. P. 109–114.
 75. Skinner J.L., Hsu D. *Optical Dephasing of Ions and Molecules in Crystals.* John Wiley & Sons, Ltd, 1986. P. 1–44.
 76. Vallée R.A.L. et al. Single Molecule Lifetime Fluctuations Reveal Segmental Dynamics in Polymers // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2003. Vol. 91, № 3. P. 038301.
 77. Vallée R.A.L. et al. A Microscopic Model for the Fluctuations of Local Field and Spontaneous Emission of Single Molecules in Disordered Media // *ChemPhysChem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2005. Vol. 6, № 1. P. 81–91.
 78. Moerner W.E. et al. Optical probing of single molecules of terrylene in a Shpol'skii matrix: A two-state single-molecule switch // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society, 1994. Vol. 98, № 30. P. 7382–7389.
 79. Kummer S., Basché T., Bräuchle C. Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures // *Chem. Phys. Lett.* North-Holland, 1994. Vol. 229, № 3. P. 309–316.
 80. Brouwer A.C.J., Groenen E.J.J., Schmidt J. Detecting Magnetic Resonance through Quantum Jumps of Single Molecules // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1998. Vol. 80, № 18. P. 3944.
 81. Moshrefzadeh R.S. et al. Temperature Dependence of Index of Refraction of Polymeric Waveguides // *J. Light. Technol.* 1992. Vol. 10, № 4. P. 420–425.
 82. Erokhin A.I., Morachevskii N.V., Faizullov F.S. Temperature dependence of the refractive index in condensed media // *JETP.* 1978. Vol. 47, № 4. P. 699.
 83. Hehlen M. et al. Cooperative bistability in dense, excited atomic systems. // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1994. Vol. 73, № 8. P. 1103–1106.

84. Hehlen M.P. et al. Cooperative optical bistability in the dimer system Cs₃Y₂Br₉:10% Yb³⁺ // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 1996. Vol. 104, № 4. P. 1232.
85. Hehlen M.P. et al. Site-Selective, Intrinsically Bistable Luminescence of Yb³⁺ Ion Pairs in CsCdBr₃ // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 15. P. 3050.
86. Kuditcher A. et al. Intrinsic bistability of luminescence and stimulated emission in Yb- and Tm-doped glass // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2000. Vol. 84, № 9. P. 1898–1901.
87. Gamelin D.R., Lüthi S.R., Güdel H.U. The Role of Laser Heating in the Intrinsic Optical Bistability of Yb³⁺-Doped Bromide Lattices // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2000. Vol. 104, № 47. P. 11045–11047.
88. Yadav R. V. et al. Effect of Li⁺ on frequency upconversion and intrinsic optical bistability of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped gadolinium tungstate phosphor // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon, 2018. Vol. 119. P. 138–146.
89. Afanas'ev A.A. et al. Local-field effects in a dense ensemble of resonant atoms: Model of a generalized two-level system // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1999. Vol. 60, № 2. P. 1523.
90. Afanas'ev A.A. et al. Hysteresis behavior in light reflection from a dense resonant medium with intrinsic optical bistability // JOSA B, Vol. 15, Issue 3, pp. 1160-1167. Optica Publishing Group, 1998. Vol. 15, № 3. P. 1160–1167.
91. Ryzhov I. V. et al. Nonlinear optical response of a two-dimensional quantum-dot supercrystal: Emerging multistability, periodic and aperiodic self-oscillations, chaos, and transient chaos // Phys. Rev. A. American Physical Society, 2019. Vol. 100, № 3. P. 033820.
92. Malikov R.F., Malyshev V.A. Optical bistability and hysteresis of a thin layer of resonant emitters: Interplay of inhomogeneous broadening of the absorption line and the Lorentz local field // Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2017. Vol. 122, № 6. P.

- 955–963.
93. Ryzhov I. V. et al. Quantum metasurfaces of arrays of Λ -emitters for photonic nano-devices // *J. Opt.* IOP Publishing, 2021. Vol. 23, № 11. P. 115102.
 94. Guillot-Noël O., Binet L., Gourier D. Towards intrinsic optical bistability of rare earth ion pairs in solids // *Chem. Phys. Lett.* North-Holland, 2001. Vol. 344, № 5–6. P. 612–618.
 95. Guillot-Noël O., Binet L., Gourier D. General conditions for intrinsic optical bistability at the atomic and molecular scale: An effective spin-Hamiltonian approach // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2002. Vol. 65, № 24. P. 245101.
 96. Guillot-Noël O., Goldner P., Gourier D. Dynamics of intrinsic optical bistability in two weakly interacting quantum systems // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 2002. Vol. 66, № 6. P. 063813.
 97. Ciccarello F. et al. A new monomeric interpretation of intrinsic optical bistability observed in Yb^{3+} -doped bromide materials // *Chem. Phys. Lett.* North-Holland, 2003. Vol. 381, № 1–2. P. 163–167.
 98. Ciccarello F. et al. A microscopic monomeric mechanism for interpreting intrinsic optical bistability observed in Yb^{3+} -doped bromide materials // *J. Opt. B Quantum Semiclassical Opt.* IOP Publishing, 2004. Vol. 6, № 3. P. S118.
 99. Zhu K. Di, Li W.S. The nonlinear optical response of interacting charge-transfer excitons with a weak probe in a strong pump field // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* IOP Publishing, 2000. Vol. 33, № 20. P. 4255.
 100. Bowden C.M., Sung C.C. First- and second-order phase transitions in the Dicke model: Relation to optical bistability // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 1979. Vol. 19, № 6. P. 2392.
 101. Hopf F.A., Bowden C.M., Louisell W.H. Mirrorless optical bistability with the use of the local-field correction // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 1984. Vol. 29, № 5. P. 2591.

102. Ben-Aryeh Y., Bowden C.M., Englund J.C. Intrinsic optical bistability in collections of spatially distributed two-level atoms // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1986. Vol. 34, № 5. P. 3917.
103. Ben-Aryeh Y., Bowden C.M. Mirrorless optical bistability in a spacially distributed collection of two-level systems // *Opt. Commun. North-Holland*, 1986. Vol. 59, № 3. P. 224–228.
104. Benedict M.G. et al. Reflection and transmission of ultrashort light pulses through a thin resonant medium: Local-field effects // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 1991. Vol. 43, № 7. P. 3845.
105. Noginov A., Vondrova M., Casimir D. Analysis of intrinsic optical bistability in Tm-doped laser-related crystals // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2003. Vol. 68, № 19. P. 195119.
106. Li L. et al. A theoretical study of intrinsic optical bistability dynamics in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped systems with an upconversion avalanche mechanism // *J. Opt. A Pure Appl. Opt. IOP Publishing*, 2009. Vol. 11, № 10. P. 105203.
107. Vamivakas A.N. et al. Spin-resolved quantum-dot resonance fluorescence // *Nat. Phys.* 2009 53. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 5, № 3. P. 198–202.
108. Wei Y.-J. et al. Temperature-Dependent Mollow Triplet Spectra from a Single Quantum Dot: Rabi Frequency Renormalization and Sideband Linewidth Insensitivity // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2014. Vol. 113, № 9. P. 097401.
109. Malyshev V., Jarque E.C. Spatial effects in nonlinear resonant reflection from the boundary of a dense semi-infinite two-level medium: normal incidence // *JOSA B*, Vol. 14, Issue 5, pp. 1167-1178. Optica Publishing Group, 1997. Vol. 14, № 5. P. 1167–1178.
110. Conejero Jarque E., Malyshev V. Nonlinear reflection from a dense saturable absorber: from stability to chaos // *Opt. Commun. North-Holland*, 1997. Vol. 142, № 1–3. P. 66–70.

111. Ferioli G. et al. Storage and Release of Subradiant Excitations in a Dense Atomic Cloud // *Phys. Rev. X*. American Physical Society, 2021. Vol. 11, № 2. P. 021031.
112. Calderón O.G., Antón M.A., Carreño F. Near dipole-dipole effects in a V-type medium with vacuum induced coherence // *Eur. Phys. J. D - At. Mol. Opt. Plasma Phys.* 2003 251. Springer, 2003. Vol. 25, № 1. P. 77–87.
113. Benettin G. et al. Lyapunov Characteristic Exponents for smooth dynamical systems and for hamiltonian systems; A method for computing all of them. Part 2: Numerical application // *Meccanica*. Kluwer Academic Publishers, 1980. Vol. 15, № 1. P. 21–30.
114. Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // *Phys. status solidi*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Vol. 203, № 13. P. 3207–3225.
115. Prasanna Venkatesh B., Juan M.L., Romero-Isart O. Cooperative Effects in Closely Packed Quantum Emitters with Collective Dephasing // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2018. Vol. 120, № 3. P. 033602.
116. Aharonovich I., Greentree A.D., Prawer S. Diamond photonics // *Nat. Photonics* 2011 57. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 5, № 7. P. 397–405.
117. Balasubramanian G. et al. Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond // *Nat. Mater.* 2009 85. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 8, № 5. P. 383–387.
118. Iwasaki T. et al. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // *Sci. Reports* 2015 51. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 1–7.
119. Fan J.W. et al. Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor // *ACS Photonics*. American Chemical Society, 2018. Vol. 5, № 3. P. 765–770.
120. Alkahtani M.H. et al. Fluorescent nanodiamonds: Past, present, and future // *Nanophotonics*. Walter de Gruyter GmbH, 2018. Vol. 7, № 8. P. 1423–1453.

121. Häußler S. et al. Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV⁻ and GeV⁻ color center in diamond // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2017. Vol. 19, № 6. P. 063036.
122. Choi S. et al. Formation of interstitial silicon defects in Si- and Si,P-doped nanodiamonds and thermal susceptibilities of SiV⁻ photoluminescence band // *Nanotechnology.* IOP Publishing, 2020. Vol. 31, № 20. P. 205709.
123. Bhaskar M.K. et al. Quantum Nonlinear Optics with a Germanium-Vacancy Color Center in a Nanoscale Diamond Waveguide // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2017. Vol. 118, № 22. P. 223603.
124. Eremchev I.Y., Eremchev M.Y., Naumov A. V. Multifunctional far-field luminescence nanoscope for studying single molecules and quantum dots (50th anniversary of the Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences) // *Physics-Uspekhi. Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal*, 2019. Vol. 62, № 3. P. 294–303.
125. Ekimov E.A. et al. Effect of Si, Ge and Sn dopant elements on structure and photoluminescence of nano- and microdiamonds synthesized from organic compounds // *Diam. Relat. Mater.* Elsevier, 2019. Vol. 93. P. 75–83.
126. Eremchev I.Y. et al. Observation of structural relaxations in disordered solid media via spectral histories of single impurity molecules // *Phys. Solid State.* Springer, 2013. Vol. 55, № 4. P. 710–719.
127. Eremchev I.Y., Osad'Ko I.S., Naumov A. V. Auger ionization and tunneling neutralization of single CdSe/ZnS nanocrystals revealed by excitation intensity variation // *J. Phys. Chem. C.* American Chemical Society, 2016. Vol. 120, № 38. P. 22004–22011.
128. Dickson R.M. et al. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein // *Nat.* 1997 3886640. Nature Publishing Group, 1997. Vol. 388, № 6640. P. 355–358.
129. Nirmal M. et al. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide

- nanocrystals // Nat. 1996 3836603. Nature Publishing Group, 1996. Vol. 383, № 6603. P. 802–804.
130. Tian Y., Navarro P., Orrit M. Single molecule as a local acoustic detector for mechanical oscillators. // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2014. Vol. 113, № 13. P. 135505.
131. Edmonds A.M. et al. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection // New J. Phys. IOP Publishing, 2013. Vol. 15, № 1. P. 013064.
132. Mandel P., Erneux T. Switching times in absorptive optical bistability // Opt. Commun. North-Holland, 1982. Vol. 42, № 5. P. 362–365.
133. Segard B., Zemmouri J., Macke B. Switching delays in optical bistability: An experimental study // Opt. Commun. North-Holland, 1986. Vol. 60, № 5. P. 323–327.
134. Nishiyama Y. Long-time behavior of optical bistability // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1980. Vol. 21, № 5. P. 1618.
135. Bigot J.Y., Daunois A., Mandel P. Slowing down far from the limit points in optical bistability // Phys. Lett. A. North-Holland, 1987. Vol. 123, № 3. P. 123–127.
136. Nugroho B.S. et al. Bistable optical response of a nanoparticle heterodimer: Mechanism, phase diagram, and switching time // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 2013. Vol. 139, № 1.
137. Li X. et al. Optical bistability and multistability induced by quantum coherence in diamond germanium-vacancy color centers // Appl. Opt. Vol. 58, Issue 10, pp. 2522-2529. Optica Publishing Group, 2019. Vol. 58, № 10. P. 2522–2529.
138. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 1. Механика. 7th ed. / ed. Питаевского Л.П. М: Физматлит, 2015. 224 p.
139. Jarque E.C., Malyshev V.A. Nonlinear resonance reflection from and

- transmission through a dense glassy system built up of oriented linear Frenkel chains: Two-level model // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 2001. Vol. 115, № 9. P. 4275–4284.
140. Chen Y. et al. Ultralow-Power Cryogenic Thermometry Based on Optical-Transition Broadening of a Two-Level System in Diamond // *ACS Photonics*. American Chemical Society, 2023. Vol. 10, № 8. P. 2481–2487.
141. Ekimov E.A. et al. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures // *JETP Lett.* Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 102, № 11. P. 701–706.
142. Dicke R.H., Physical P., Aboratory I. Coherence in Spontaneous Radiation Processes // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1954. Vol. 93, № 1. P. 99.
143. Ku M., Wódkiewicz K. Two-atom resonance fluorescence // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 1981. Vol. 23, № 2. P. 853.
144. Agarwal G.S. et al. Analytical solution for the spectrum of resonance fluorescence of a cooperative system of two atoms and the existence of additional sidebands // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 1980. Vol. 21, № 1. P. 257.
145. Streltsov A., Adesso G., Plenio M.B. Colloquium: Quantum coherence as a resource // *Rev. Mod. Phys.* American Physical Society, 2017. Vol. 89, № 4. P. 041003.
146. Pezzè L. et al. Quantum metrology with nonclassical states of atomic ensembles // *Rev. Mod. Phys.* American Physical Society, 2018. Vol. 90, № 3. P. 035005.
147. Pastori L., Heyl M., Budich J.C. Disentangling sources of quantum entanglement in quench dynamics // *Phys. Rev. Res.* American Physical Society, 2019. Vol. 1, № 1. P. 012007.
148. Kornovan D.F. et al. Extremely subradiant states in a periodic one-dimensional atomic array // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 2019. Vol. 100, № 6. P. 063832.

149. Pak D. et al. Long-range cooperative resonances in rare-earth ion arrays inside photonic resonators // *Commun. Phys.* 2022 51. Nature Publishing Group, 2022. Vol. 5, № 1. P. 1–8.
150. Solano P. et al. Super-radiance reveals infinite-range dipole interactions through a nanofiber // *Nat. Commun.* 2017 81. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 8, № 1. P. 1–7.
151. Makarov A.A., Yudson V.I. Quantum engineering of superdark excited states in arrays of atoms // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 2020. Vol. 102, № 5. P. 053712.
152. Facchinetti G., Jenkins S.D., Ruostekoski J. Storing Light with Subradiant Correlations in Arrays of Atoms // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2016. Vol. 117, № 24. P. 243601.
153. Moerner W.E., Kador L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1989. Vol. 62, № 21. P. 2535–2538.
154. Orrit M., Bernard J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1990. Vol. 65, № 21. P. 2716.
155. Basché T. et al. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1992. Vol. 69, № 10. P. 1516.
156. Anh Pham T. et al. Spectroscopic detection of single Pr³⁺ ions on the 3H₄–1D₂ transition // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2015. Vol. 17, № 8. P. 083018.
157. Richter S. et al. Collective photon emission of two correlated atoms in free space // *Phys. Rev. Res.* American Physical Society, 2023. Vol. 5, № 1. P. 013163.
158. Ropp C. et al. Manipulating quantum dots to nanometer precision by control of

- flow // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2010. Vol. 10, № 7. P. 2525–2530.
159. Milonni P.W., Knight P.L. Retardation in the resonant interaction of two identical atoms // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 1974. Vol. 10, № 4. P. 1096.
160. Ficek Z., Tanaś R., Kielich S. Quantum beats and superradiant effects in the spontaneous emission from two nonidentical atoms // *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* North-Holland, 1987. Vol. 146, № 3. P. 452–482.
161. Ficek Z., Tanaś R. Entangled states and collective nonclassical effects in two-atom systems // *Phys. Rep.* North-Holland, 2002. Vol. 372, № 5. P. 369–443.
162. Lange C. et al. Superradiant and subradiant states in lifetime-limited organic molecules through laser-induced tuning // *arXiv:2308.08037*. 2023.
163. Scheil V. et al. Optical Properties of Concentric Nanorings of Quantum Emitters // *Nanomater.* 2023, Vol. 13, Page 851. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 13, № 5. P. 851.
164. Hu R., Luo J., Yan Y. Distance-dependent emission spectrum from two qubits in a strong-coupling regime // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 2023. Vol. 108, № 2. P. 023706.
165. Bustamante C.M. et al. Tailoring Cooperative Emission in Molecules: Superradiance and Subradiance from First-Principles Simulations // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2022. Vol. 13, № 50. P. 11601–11609.
166. Reitz M., Sommer C., Genes C. Cooperative Quantum Phenomena in Light-Matter Platforms // *PRX QUANTUM*. 2022. Vol. 3. P. 10201.
167. Ruostekoski J. Cooperative quantum-optical planar arrays of atoms // *Phys. Rev. A.* American Physical Society, 2023. Vol. 108, № 3. P. 030101.
168. Rubies-Bigorda O., Ostermann S., Yelin S.F. Dynamic population of

- multiexcitation subradiant states in incoherently excited atomic arrays // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 2023. Vol. 107, № 5. P. L051701.
169. Aubret A. et al. CdSe/ZnS quantum dots as sensors for the local refractive index // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 4. P. 2317–2325.
170. Redchenko E.S., Yudson V.I. Decay of metastable excited states of two qubits in a waveguide // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* American Physical Society, 2014. Vol. 90, № 6. P. 063829.
171. Chang J.T. et al. Measurement of the separation between atoms beyond diffraction limit // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* American Physical Society, 2006. Vol. 73, № 3. P. 031803.
172. Evers J., Qamar S. Subwavelength position measurements with running-wave driving fields // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* American Physical Society, 2011. Vol. 84, № 2. P. 023802.
173. Redchenko E.S., Makarov A.A., Yudson V.I. Nanoscopy of pairs of atoms by fluorescence in a magnetic field // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 2018. Vol. 97, № 4. P. 043812.
174. Sun Q. et al. Subwavelength optical microscopy in the far field // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* American Physical Society, 2011. Vol. 83, № 6. P. 063818.
175. Das S., Agarwal G.S., Scully M.O. Quantum interferences in cooperative dicke emission from spatial variation of the laser phase // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2008. Vol. 101, № 15. P. 153601.
176. Sete E.A., Das S. Quantum interference in timed Dicke basis and its effect on bipartite entanglement // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* American Physical Society, 2011. Vol. 83, № 4. P. 042301.
177. Akram U., Ficek Z., Swain S. Decoherence and coherent population transfer between two coupled systems // *Phys. Rev. A*. American Physical Society, 2000. Vol. 62, № 1. P. 013413.

178. Richter T. Power Broadening and Two-photon Correlations in Two-atom Resonance Fluorescence // Opt. Acta Int. J. Opt. Taylor & Francis Group, 1982. Vol. 29, № 3. P. 265–273.
179. Agarwal G.S. Quantum statistical theories of spontaneous emission and their relation to other approaches. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg, 1974. 1–128 p.
180. Lehmberg R.H. Radiation from an N-Atom System. I. General Formalism // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1970. Vol. 2, № 3. P. 883.
181. Ficek Z., Tana R., Kielich S. Photon antibunching and squeezing in resonance fluorescence of two interacting atoms // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1984. Vol. 29, № 4. P. 2004.
182. Varada G. V., Agarwal G.S. Two-photon resonance induced by the dipole-dipole interaction // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1992. Vol. 45, № 9. P. 6721.
183. Пантелеев А.А. Квантовая теория процессов резонансного взаимодействия интенсивной монохроматической электромагнитной волны произвольного поляризационного состава // ЖЭТФ. 1997. Vol. 111, № 2. P. 440.