

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.378.001

**ПЕРЕСТРОЙКА СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДВУХУРОВНЕВОЙ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ В КРИСТАЛЛЕ В СИЛЬНОМ РЕЗОНАНСНОМ ПОЛЕ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩЕМ НА ФОНОННОЕ УШИРЕНИЕ \***

Б. А. Гришанин

*(кафедра общей физики и волновых процессов)*

**1. Введение.** Спектроскопические исследования примесных молекул в кристаллических матрицах, использующие квантовые нелинейные особенности отклика в сильных полях, позволяют получать эффективную информацию о взаимодействии этих молекул с кристаллическим окружением. В [1, 2] методом фотонного эха были получены точные значения времен жизни и фоновой дефазировки  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода пентацена в нафталине при  $T \sim 1$  К. В этих экспериментах релаксация возбужденной молекулы происходила в отсутствие внешнего поля, поэтому фоновая дефазировка не связана с эффектами изменения релаксации в сильном поле, рассматривавшимися в [3]. Она имеет характер малой добавки к преобладающей дефазировке за счет распада верхнего уровня, а ее величина определяется спектральной плотностью  $S(\nu)$  флуктуаций частоты перехода, обусловленных фононами, на частоте  $\nu=0$ .

В данной работе показывается, что при наличии сильного квазистационарного резонансного поля фоновая дефазировка претерпевает существенное изменение, сравнимая по порядку величины с обратным временем жизни или даже превосходя его при достаточно сильных полях или больших расстройках. Поскольку в данных условиях существен квантовый характер дефазирующего шума, этот эффект приводит к качественной перестройке спектра флуоресценции.

В сильном поле дефазировка определяется не только величиной  $S(0)$ , но и величинами  $S(\pm\Omega)$ , где  $\Omega = (\Omega_0^2 + \delta^2)^{1/2}$  — «полная» частота Раби, учитывающая в отличие от  $\Omega_0$  также и расстройку  $\delta = \omega_0 - \omega_{12}$  частоты внешнего поля  $\omega_0$  относительно частоты перехода  $\omega_{12}$ . Этот факт хорошо известен в теории столкновительного уширения в газах при наличии сильного поля [4, 5]; общие соотношения в [5] учитывают также наличие квантовой частотной асимметрии уширяющих столкновений, т. е. их неупругость в сильном поле: аналогичная асимметрия фоновой шума лежит в основе рассматриваемых здесь эффектов. Как показывается в пп. 2—4, при  $\nu \gg kT/\hbar$  спектральная плотность фоновой шума обладает предельно выраженной асимметрией:

$$S(-\nu) \gg S(0) \gg S(\nu). \quad (1)$$

Убывание  $S(\nu)$  при  $\nu > 0$  отражает вымораживание процессов поглощения фононов двухуровневой системой; возрастание при  $-\nu < 0$  — наличие в процессах отдачи возбуждений фоновому резервуару невымораживаемого вакуумного вклада, пропорционального плотности акусти-

\* Результаты работы докладывались на VIII Вавиловской конференции по нелинейной оптике (Новосибирск, 1984 г.).

ческих мод  $\sim |v|^3$ . Из полученных соотношений, определяющих в случае диффузионного марковского механизма уширения вид релаксационного оператора и спектр флуоресценции двухуровневой системы в сильном резонансном поле, с учетом (1) вытекают два различных типа предельной перестройки спектра, описываемые в п. 5.

2. **Спектральная интенсивность фононных флуктуаций частотного сдвига примесной молекулы.** В слабом поле фононное уширение, определяемое величиной  $S(0)$ , в силу нулевой плотности фононных мод на нулевой частоте и нулевого приращения частотного сдвига в первом порядке по смещению примесной молекулы содержит лишь двухфононный вклад [1, 6]. Пары фононов наиболее интенсивных частот, мультипликативно воздействуя на частотный сдвиг, дают возмущения с ненулевой спектральной плотностью на нулевой частоте. В сильном же поле необходимо учитывать и однофононный вклад. Аналогичная ситуация имеет место, при расчете немарковской дефазировки, определяемой спектральной плотностью шума на нулевой частоте лишь в марковской асимптотике [7].

Аналогично [1] рассмотрим частотный сдвиг примесной молекулы как функцию разностей координат молекулы примеси и молекул матрицы. Флуктуации  $\Delta r_\mu - \Delta r_0$  относительно равновесных разностей  $R_\mu - R_0$  определяют фононное уширение рассматриваемого двухуровневого перехода. Оно выражается через спектральную интенсивность флуктуаций  $\delta\omega$  частоты перехода:

$$S(\nu) = \operatorname{Re} \int_0^\infty \langle \delta\omega(t) \delta\omega(t + \tau) \rangle \exp(i\nu\tau) d\tau. \quad (2)$$

Расчет основан на разложении

$$\delta\omega = \sum_{\mu \neq 0} \frac{\partial \delta\omega}{\partial r_\mu} (\Delta r_\mu - \Delta r_0) + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu \neq 0} \frac{\partial^2 \delta\omega}{\partial r_\mu \partial r_\nu} (\Delta r_\mu - \Delta r_0) (\Delta r_\nu - \Delta r_0).$$

Естественное приближение состоит в пренебрежении влиянием примеси на флуктуации окружающих молекул и в учете дефектности структуры только в колебаниях примесной молекулы, которая с долевыми коэффициентами  $\alpha_n$  принимает участие в колебаниях феноменологически вводимых локальных мод и с остаточной долей  $\beta = 1 - \sum \alpha_n$  участвует в невозмущенных колебаниях кристалла. Это приближение наиболее просто учитывает основную качественную особенность структуры реальных фононных колебаний — наличие квазидискретных и непрерывных составляющих спектра собственных мод системы примесь—матрица [8]. Соответственно

$$\Delta r_\mu = \sum_s \int g_\sigma^{(s)}(\mathbf{k}) [b_s(\mathbf{k}) + b_s^\dagger(-\mathbf{k})] \exp(i\mathbf{k}R_\mu) d\mathbf{k}, \quad (3)$$

$$\Delta r_0 = \sum_n \sqrt{\alpha_n} g_n (b_n + b_n^\dagger) + \sqrt{\beta} \sum_s \int g_\sigma^{(s)}(\mathbf{k}) [b_s(\mathbf{k}) + b_s^\dagger(-\mathbf{k})] d\mathbf{k}. \quad (4)$$

Здесь  $\mu = (m, \sigma)$ , где  $m$  — индекс ячейки,  $\sigma$  — сорта молекулы;  $s$  — индекс коллективных мод;  $b_s(\mathbf{k})$  — континуальный аналог операторов уничтожения;  $b_n$  — операторы уничтожения для локальных мод;

$$g_\sigma^{(s)}(\mathbf{k}) = [\hbar\nu/2(2\pi)^3 m_\sigma \Omega_s(\mathbf{k})]^{1/2} \mathbf{e}_\sigma^{(s)},$$

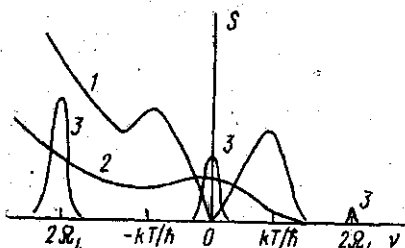
$$g_n = [\hbar/2m_0\Omega_n]^{1/2} \mathbf{e}_n,$$

где  $\Omega_s(\mathbf{k})$ ,  $\Omega_n$  — собственные частоты,  $v$  — объем ячейки;  $e_s^{(s)}$ ,  $e_n$  — векторы поляризации мод;  $m_s$  — массы молекул.

3. **Однофононный вклад.** В предположении симметрии окружения примесной молекулы [1] линейный вклад во флуктуации частотного сдвига определяется колебаниями матрицы (3). Для соответствующего однофононного вклада в (2) получаем

$$S_1(v) = (\hbar v / 32\pi m_0 \bar{c}^5) A_1 \Delta\omega_0^2 |v|^3 [n_{|v|} + \theta(-v)]. \quad (5)$$

Здесь  $\bar{c}$  — эффективная скорость акустических фононов в дебаевском приближении;  $n_\omega$  — среднее число фононов на частоте  $\omega$ ;  $\theta(\omega)$  — функция единичного скачка;  $A_1(v)$  — поправочный коэффициент, вычисляемый путем суммирования по решетке интегралов, учитывающих влияние на квадратичную флуктуацию сдвига геометрии решетчи и отклонения от дебаевского приближения: в асимптотике малых акустических частот  $A_1 \sim 1$ ;  $\Delta\omega_0$  — средний сдвиг частот примеси в матрице.



Спектральная интенсивность фононных флуктуаций кристаллического сдвига: 1 — однофононный вклад, 2 — двухфононный коллективный вклад, 3 — двухфононный вклад локальной моды

Общий вид функции (5) изображен на рисунке (кривая 1) для температуры  $T \ll T_D$ ,  $T_D$  — температура Дебая. Используя те же оценки, что и в [1], в случае пентацена в нафталине при  $T = 1,4$  К для локальных максимумов кривой 1 получаем при  $v \sim kT/\hbar$  численную оценку  $S_1 \sim 10^7 \text{с}^{-1}$ . При положительных  $v$  для  $v \gg kT/\hbar$  интенсивность стремится к нулю, а для отрицательных нарастает как  $|v|^3$ . Математическая асимметрия связана с некоммутативностью  $\delta\omega$  для моментов  $t$ ,  $t+\tau$  в (2) из-за операторного характера  $\Delta\Gamma_n$ . Физически  $v > 0$  соответствуют процессам поглощения молекулой примеси фононов кристалла,  $v < 0$  — процессам возбуждения фононов. Вследствие этого различия только область  $v < 0$  содержит вакуумное крыло  $|v|^3$  при  $n_{|v|} = 0$ .

4. **Двухфононный вклад.** При расчете двухфононного вклада в спектральном представлении величин вида  $\Delta\Gamma_n \Delta\Gamma_n$  возникают два типа членов:  $\omega - \omega' = |v|$ ,  $\omega + \omega' = |v|$ . Первым соответствует поглощение одного фонона и возбуждение другого, вторым — одновременное поглощение или испускание двух фононов. Вакуумную составляющую, существенную при  $\hbar|v|/(kT) \rightarrow \infty$ , содержат только вторые. Оптические колебания вносят вклад только во вторые члены, поскольку частоты оптических фононов  $\sim kT_D/\hbar$ . Для бесфононной линии при  $\Omega \ll kT_D/\hbar$  они несущественны, как и в экспериментах [1, 2].

Двухфононный вклад имеет вид суммы  $S_2 = S_{2D} + S_{2L}$ , где слагаемые описывают вклады коллективных мод, рассматриваемых в дебаевском приближении, и локальных мод. При этом

$$S_{2D}(v) = \beta A_{2D} \frac{k^3 v^{2/3}}{\hbar m^2 \bar{c}^3} \Delta\omega_0^2 f_D \left( \frac{\hbar v}{kT} \right), \quad (6)$$

где безразмерный множитель  $A_{2D}$  аналогичен  $A_1$  в (5), отличаясь тем, что в его выражение входят не первые, а вторые производные частотного сдвига по координатам;  $f_D(x)$  есть линейная комбинация нескольких интегралов по фононному частотному спектру, содержащих числа

фононов в первой и во второй степени и вакуумный член. При этом

$$f_D(0) = \int_0^{\infty} n_{\xi} (n_{\xi} + 1) \xi^2 d\xi, \quad n_{\xi} = (\exp \xi - 1)^{-1};$$

$$f_D(x) = |x|^3/6 + O(e^{-x}), \quad x < 0, \quad |x| \gg 1.$$

Температурная зависимость  $\sim T^3$  в (6) при  $\nu=0$  отличается от полученной в [6]  $\sim T^7$ , где вклад каждой дебаевской моды считался пропорциональным волновому вектору. Приведенный здесь расчет дает такую зависимость лишь для одноатомного кристалла с примесной молекулой, механически идентичной замещенной, когда  $\Delta\Gamma_p - \Delta\Gamma_0 \sim \sim \exp(ikR_m) - 1 \approx ikR_m$  содержит вклад каждой дебаевской моды, пропорциональный  $k$ , как и в [6]; в общем случае данный коэффициент порядка единицы, что учитывается в интегральном виде в множителе  $A_{2D}$  в (6).

Общий вид функции (6) изображен на рисунке (кривая 2). Для  $\nu=0$  численная оценка дает  $S_{2D} \sim 10^6 \text{с}^{-1}$ , что согласуется с уширением, измеренным в [1].

Для вклада локальных колебаний в случае одной узкой моды с симметричной относительно частоты  $\nu=0$  спектральной плотностью  $g$  получаем аналогичное (6) выражение:

$$S_{2L} = \alpha A_{2L} \frac{\hbar^2}{m\Omega_L^2 \nu^{4/3}} \frac{\Delta\omega_0^2}{\gamma_L} f_L(\nu), \quad (7)$$

$$f_L(\nu) = n_L (n_L + 1) G(\nu) + [n_L^2 + \theta(-\nu)(2n_L + 1)] G(|\nu| - 2\Omega_L); \quad (8)$$

$$n_L = [\exp(\hbar\Omega_L/(kT)) - 1]^{-1};$$

$$G(\nu) = \gamma_L \int_0^{\infty} g(\omega) g(\omega + \nu) d\omega -$$

безразмерная автокорреляционная функция,  $\gamma_L$  — ширина моды,  $\Omega_L$  — частота. Первый член в (8) описывает разностный механизм  $\omega - \omega'$ , вымораживающийся при больших  $\hbar\nu/(kT)$ ; второй — суммарный  $\omega + \omega'$ , дающий преобладающий вклад в окрестностях частот  $\pm 2\Omega_L$ . При  $\hbar\Omega_L/(kT) \gg 1$  интенсивность на частоте  $-2\Omega_L$  преобладает над интенсивностями на частотах 0,  $2\Omega_L$  в  $1/n_L$  и  $1/n_L^2$  раз соответственно. Численная оценка дает  $S_{2L}(0) \sim 10^7 \text{с}^{-1}$  для пентацена в нафталине. Качественный вид функции (7) представлен на рисунке кривой 3. Вклад локальной моды отличается от коллективного более выраженным резонансным характером и более сильной зависимостью от температуры при  $\nu=0$ .

**5. Перестройка спектра флуоресценции в сильном поле.** Согласно [3], при резонансной флуоресценции двухуровневой молекулы в сильном поле мощности  $I_1$  левого спутника,  $I_2$  — правого,  $I_3$  — несмещенного рэлеевского пика,  $I_0$  — когерентного отклика определяются выражениями ( $I=1$  соответствует мощности спонтанного излучения полностью насыщенного перехода):

$$I_{1,2} = (1 \mp \omega/\gamma) (\Omega \pm \delta)^2 / (4\Omega^2),$$

$$I_0 = (\omega^2/\gamma^2) \Omega_0^2 / (2\Omega^2), \quad I_3 = (1 - \omega^2/\gamma^2) \Omega_0^2 / (2\Omega^2); \quad (9)$$

$$\omega = \gamma_0 \delta / \Omega + 2(\Omega_0^2 / \Omega^2) [S(\Omega) - S(-\Omega)],$$

$$\gamma = \gamma_0 (\Omega^2 + \delta^2) / (2\Omega^2) + 2(\Omega_0^2 / \Omega^2) [S(\Omega) + S(-\Omega)]. \quad (10)$$

Здесь  $\gamma_0 = 1/T_1$  — скорость спонтанного распада в отсутствие поля. Отношение  $\omega/\gamma$ , определяющее соотношения интенсивностей компонент спектра, реагирует на перестройку фононного уширения в результате изменения безразмерного отношения  $S(\pm\Omega)/\gamma_0$ . Последнее в соответствии с пп. 3.4 резко возрастает на вакуумном крыле  $S(\nu)$ , простирающемся до максимальных акустических частот.

*А. Случай малых расстройек.* При  $|\delta| \ll \Omega_0$ , согласно (10), (1),  $\omega/\gamma \approx -1 + 1/[1 + \gamma_0/4S(-\Omega)]$ . Если  $S(-\Omega_0) \gg \gamma_0/4$ , что должно выполняться при  $\Omega_0 \sim 10^{11}$ , получаем  $\omega/\gamma \approx -1$ . В соответствии с (9) это приводит к предельной перестройке спектра:  $I_2 \approx I_3 \approx 0$ ,  $I_1 \approx I_0 \approx 1/2$ . Триплет преобразуется в дублет когерентного отклика и левого спутника с шириной  $\Gamma = S(-\Omega)$ . Правый спутник и рэлеевский пик «вымораживаются», так как их излучение сопряжено с поглощением фононов. Поскольку  $S(-\Omega) \ll \Omega$ , то излучаемые составляющие дублета хорошо разрешены.

*Б. Случай больших расстройек.* При  $|\delta| \gg \Omega_0$ , т. е. в отсутствие прямого резонанса, если спектральная плотность удовлетворяет более жесткому по сравнению со случаем А условию  $S(-|\delta|) \gg \gamma_0 \delta^2 / \Omega_0^2$ , согласно (10), также получаем  $\omega/\gamma \approx -1$ . При этом в соответствии с (9) в дополнение к  $I_2, I_3$  обнуляются в зависимости от знака  $\delta$  либо только когерентная составляющая; либо  $I_0$  и  $I_1$  одновременно. Таким образом, если частота внешнего поля больше резонансной, при больших расстройках выживает только левый спутник, в котором сосредоточивается вся суммарная мощность  $I_1 = 1$ ; если частота меньше резонансной, флуоресценция отсутствует. Для случая пентацена в нафталине этот эффект в соответствии с приведенными оценками для  $S(\nu)$  возможен при  $\Omega_0 \sim 10^{11} \text{с}^{-1}$ ,  $\delta \sim 10^{12} \text{с}^{-1}$  при  $T \sim 1 \text{ К}$ , если дебаевское приближение качественно справедливо до  $\nu \sim 10^{12} \text{с}^{-1}$ . Выполнение приведенного условия можно облегчить за счет использования более высоких температур благодаря возрастанию  $S(\nu)$  с температурой. Однако эта возможность лимитирована условием вымораживания фононов  $\Omega \gg kT/\hbar$ , ограничивающим  $T$  сверхтемпературами  $\sim 10 \text{ К}$ .

Описанная флуоресценция в отсутствие прямого резонанса аналогична стоксовому излучению при вынужденном рассеянии Мандельштама—Бриллюэна с точностью до геометрических свойств резонанса стоксовой волны, который в данной ситуации не имеет распределенного характера. Излучение внешнего поля с частотой  $\omega_0$  рассеивается на акустических колебаниях, модулирующих частоту примесной молекулы, отдавая фотон с частотой  $\Omega \approx \delta$  и превращаясь в резонансное с шириной спектра  $S(-|\delta|)$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Cooper D. E., Olson R. W., Fayer M. D. J. Chem. Phys., 1980, 72, p. 2332. [2] Morsink J. B. W., Kruizinga B., Wiersma D. A. Chem. Phys. Lett., 1980, 76, p. 218. [3] Гришанин Б. А. ЖЭТФ, 1983, 85, с. 447. [4] Яковленко С. И. УФН, 1982, 136, с. 593. [5] Пестов Э. Г. ЖЭТФ, 1984, 86, с. 1643. [6] Diestler D. J., Lewail A. H. J. Chem. Phys., 1979, 71, p. 3103; 3113. [7] Aihara M. Phys. Rev., 1982, В 25, p. 53. [8] Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975.

Поступила в редакцию  
12.12.84