

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАСЕЛЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ ТРЕХУРОВНЕВОЙ НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДАХ

В.А. Морозов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

morozov@mail.ioc.ac.ru

Поступила 18.05.2016

Проведено математическое моделирование динамики заселенности состояний изолированной трёхуровневой наночастицы при преобразовании ею длительного импульса монохроматического облучения, а также при спонтанном излучении из состояния с наибольшим значением энергии. Использовались два подхода к проведению такого моделирования, один из которых основан на использовании численных решений оптических уравнений Блоха для частицы, а другой – решений уравнения Шредингера для амплитуд вероятности заселенности состояний составной системы из частицы, квантованного поля облучения и вторичного излучения. Полученные результаты моделирования динамики для случая спонтанного излучения согласуются при применении как первого, так и второго из этих подходов, но существенно различаются для случая преобразования частицей длительного импульса облучения. Приведено объяснение происхождения таких различий.

УДК 535.14

Введение

Трёхуровневую модель отдельной наночастицы (изолированного иона, хромофорной группы молекулы, полупроводниковой квантовой точки) часто используют при моделировании динамики заселенности ее состояний. К первым по времени из работ, проводивших такое моделирование при описании результатов детектирования вторичного излучения от одного иона бария или ртути в магнитной ловушке, можно отнести работы [1–3]. Моделирование динамики заселенности трех выделенных состояний иона, одно из которых метастабильно, в этих работах было проведено на основе ис-

пользования решений оптических уравнений Блоха (ОУБ). Эти решения, дополненные квантовыми представлениями о поле излучения, использовались для объяснения происхождения наблюдавшихся нерегулярных спадов и подъемов (от максимального значения до полного исчезновения) значений интенсивности резонансной флуоресценции. Для более последовательного и полного описания этого эффекта во многих последующих работах сами ОУБ модифицировались так, чтобы отражать проявления этих скачков интенсивности соответствующей динамикой заселенности состояний иона и объяснять, например, отсутствие отсчета при детектировании вторичного излучения (“нулевое измерение”) и эффект антигруппировки фотонов вторичного излучения. Использование таких модифицированных уравнений Блоха при рассмотрении динамики заселенности состояний частицы в настоящее время относят к общему методу описания преобразования излучения наночастицей, который получил название “метод квантовых скачков” (список работ см., например, в [4–6]).

Достигнутый к настоящему времени прогресс в технике фотодетектирования излучения позволяет получать данные временной развёртки вторичного излучения одиночных молекул, изолированных молекулярных комплексов и других “квантовых точек” (см., например, в [7]). При моделировании динамики заселенности состояний таких наночастиц также часто используют трехуровневую модель, динамику заселенности состояний которой описывают на основе того или иного варианта ОУБ, не переходя к тем их модификациям, о которых упомянуто выше. Например, при описании мониторинга фотохимической окислительно-восстановительной реакции отдельной молекулы флавинадениндинуклеотид в холестероле [8]; закономерностей мерцания флуоресценции сложной молекулы с аббревиатурой DiI [9]; кинетики резонансной люминесценции одиночной полупроводниковой квантовой точки [10]; наведенного тепловым резервуаром эффекта антигруппировки, сжатых состояний и усиления света во вторичном излучении квантовой точки, содержащей две пары электрон-дырка [11]; управления оптической бистабильностью молекулы, содержащей две квантовых точки [12]. В этих работах отмечается, например, что использование результатов моделирования динамики фотохимических реакций в терминах заселения состояний одной молекулы при обсуждении динамики реакции намного плодотворнее обычных рассмотрений химической кинетики, применяемых для ансамблей молекул, а моделирование динамики заселенности состояний полупроводниковых квантовых точек дает возможность оценки параметров релаксационных процессов, знание которых может быть использовано при создании нового типа нанoeлектронных устройств.

Следует, однако, иметь в виду, что формализм обычных ОУБ содержит существенные допущения и приближения (см., например, в [13]) относительно общего представления и деталей описания взаимодействия света с частицей по сравнению с формализмом квантовой теории излучения (КТИ), использующим строгое – относительно физического смысла – представление о процессе заселения состояний частицы и соответствующее строгое его описание, основанное на решении уравнения Шредингера для составной системы из частицы и квантованного поля излучения. В отличие от формализма ОУБ, который рассматривает молекулу как замкнутую квантовую систему и не учитывает изменения состояния облучения и появление вторичного излучения, формализм КТИ рассматривает молекулу как открытую квантовую систему, описывает изменение состояния поля облучения и появление вторичного излучения, учет поглощения которого макроскопическим окружением (“детектирование” или “регистрация” фото-

нов вторичного излучения) существенно влияет на динамику заселения состояний частицы (по [14] – “динамику спектроскопических переходов”). При таких различиях формализмов ОУБ и КТИ представляет интерес иметь сопоставление результатов применения этих двух подходов для моделирования динамики заселенности состояний частицы.

Сопоставление результатов ОУБ- и КТИ-моделирования динамики заселенности состояний трехуровневой изолированной квантовой частицы, одно из невырожденных возбужденных состояний которой не распадается (“темное” состояние), проведено в [15, 16] для случая монохроматического резонансного облучения частицы в основном состоянии. Установлено существенное различие результатов при использовании таких подходов. Выявлены характерные черты установленных различий и предложено объяснение их происхождения как следствия отмеченных выше различий в представлениях о преобразовании света частицей, принятых в формализмах применявшихся подходов.

В настоящей работе приведены результаты аналогичного сопоставления ОУБ- и КТИ-моделирования динамики заселенности состояний возбуждаемой светом 3-х уровневой частицы с учетом радиационного распада двух невырожденных ее возбужденных состояний как при преобразовании монохроматического резонансного облучения, так и при спонтанном излучении частицей из состояния с наибольшей энергией, в котором она оказывается после действия короткого импульса света.

Моделирование на основе оптических уравнений Блоха

Будем полагать, что значения энергии E_n стационарных состояний модели частицы $n = 1, 2, 3$ таковы, что $E_3 > E_2 \gg E_1$ или $E_3 \gg E_2 > E_1$. Пример одного из таких относительных расположений уровней E_n приведен на рис. 1 в произвольных единицах с указанием учитываемых переходов частицы между соответствующими состояниями.

При использовании формализма ОУБ динамика вероятности заселённости m -того состояния изолированной частицы определяется функцией $\rho_{mm}(t)$, являющейся решением уравнения Лиувилля для $\dot{\rho}_{mm}(t)$ с добавлением слагаемых, учитывающих релаксационный распад этих состояний (см., например, в главе 5 монографии [5]).

Для определенности полагаем, что частица, расположенная в центре декартовой системы координат (X, Y, Z) , облучается импульсом монохроматического света, распространяющимся вдоль оси Z и поляризованном вдоль оси X , напряжённость электрического поля которого в месте расположения частицы $\mathbf{e}(t) = 2e_0 \Theta(t) \Theta(T - t) \cdot \sin \omega_L t$, $\Theta(t) = 1$ при $t \geq 0$ и $\Theta(t) = 0$ при $t < 0$, T – длительность импульса облучения, Оператор энергии взаимодействия между частицей и полем излучения имеет вид $V = -(\mathbf{e}\mathbf{d})$, где \mathbf{d} – оператор дипольного момента частицы. Ограничимся рассмотрением облучения светом с частотой ω_L , равной частоте резонансного перехода $\omega_{31} = \hbar^{-1}(E_3 - E_1)$ и, имея в виду использование справедливого при этом резонансного приближения для системы ОУБ, матричный элемент оператора V по состояниям частицы 1 и 3 будем использовать в виде $V_{13} = i\hbar\Omega_R \cdot \exp(i\omega_L t)$, где $\Omega_R = \hbar^{-1}(\mathbf{e}_0 \mathbf{d}_{13})$ – частота Раби, \mathbf{d}_{13} – матричный элемент оператора \mathbf{d} по состояниям частицы 1 и 3.

При принятом резонансном облучении в системе ОУБ для рассматриваемой частицы можно пренебречь слагаемыми, пропорциональными матричным элементам V_{12} и V_{23} . Используя такое приближение и не учитывая “чисто фазовую релаксацию”, для

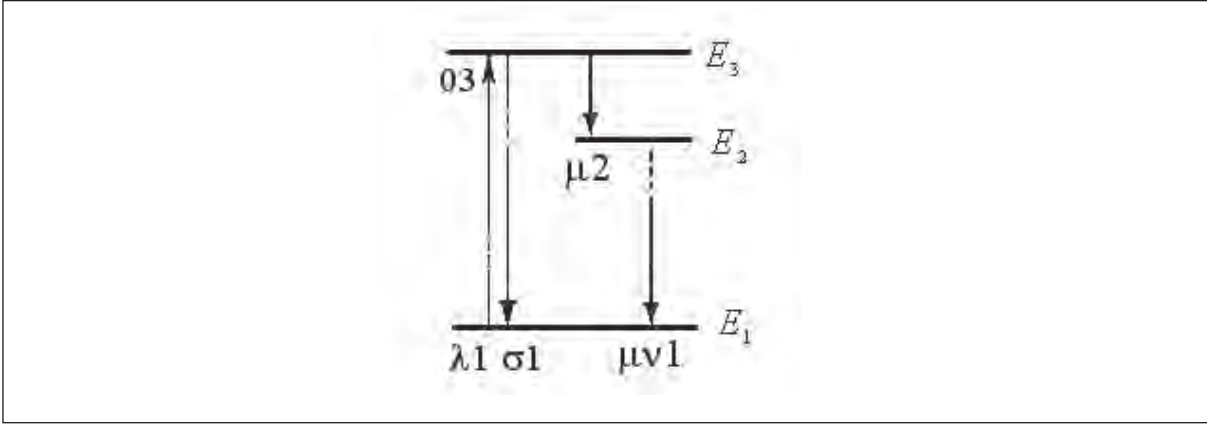


Рис. 1. Схема расположения уровней энергии трёхуровневой модели частицы с указанием состояний составной системы из частицы, поля излучения и учитываемых переходов между этими состояниями.

изучения динамики заселенности состояний принятой модели частицы ограничимся использованием решений следующей системы ОУБ:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= 2\gamma_{3\rightarrow 1}\rho_{33} + 2\gamma_2\rho_{22} + 2\rho_{31}\cdot\Omega_R, \\ \dot{\rho}_{22} &= 2\gamma_{3\rightarrow 2}\rho_{33} - 2\gamma_2\rho_{22}, \\ \dot{\rho}_{33} &= -2\gamma_3\rho_{33} - 2\rho_{31}\cdot\Omega_R, \\ \dot{\rho}_{31} &= -\gamma_3\cdot\rho_{31} + (\rho_{33} - \rho_{11})\cdot\Omega_R = \dot{\rho}_{13},\end{aligned}$$

где $\gamma_{3\rightarrow 1}$, ($\gamma_{3\rightarrow 2}$) – константа скорости радиационного распада состояния 3 с переходом частицы в состояние 1, (в состояние 2); γ_2 – константа скорости радиационного распада состояния 2 с переходом частицы в состояние 1; $\gamma_{3\rightarrow 1} + \gamma_{3\rightarrow 2} \equiv \gamma_3$. Будем полагать, что $\gamma_3 \ll \omega_{31}$ и $\gamma_2 \ll \omega_{21} \equiv \hbar^{-1}(E_2 - E_1)$. Заметим, что интенсивность линии резонансного РР рассматриваемой частицы пропорциональна значению константы $\gamma_{3\rightarrow 1}$, а соответствующего КР – константы $\gamma_{3\rightarrow 2}$. (см., например, [17]).

Форма записи уравнений для $\dot{\rho}_{mn}(t)$ выбрана так, чтобы значения введенных констант затухания состояний частицы совпадали с соответствующими значениями радиационных скоростей переходов частицы при описании динамики состояний составной системы из частицы и поля излучения в том смысле, что для спонтанного излучения частицы из состояния 3 было бы справедливо равенство $\rho_{33}(t) = \exp(-2\gamma_3 t) = |b_{03}(t)|^2$, где $b_{03}(t)$ – амплитуда состояния 03 составной системы (см. следующий раздел).

1. Динамика заселенности состояний при спонтанном излучении.

Для случая спонтанного излучения частицы, оказавшейся в состоянии 3 после взаимодействия с импульсом облучения, длительность которого много меньше $\tau \equiv \gamma_3^{-1}$ (“времени жизни” состояния 3), в приведенной системе ОУБ полагаем $\Omega_R = 0$. Решение системы получившихся при этом уравнений для $\gamma_3 \neq \gamma_2$ имеет вид:

$$\begin{aligned}\rho_{33}(t) &= \exp(-2\gamma_3 t), \\ \rho_{22}(t) &= \gamma_{3\rightarrow 2} [\exp(-2\gamma_3 t) - \exp(-2\gamma_2 t)] / (\gamma_2 - \gamma_3), \\ \rho_{11}(t) &= 1 + [\gamma_{3\rightarrow 2} \exp(-2\gamma_2 t) - (\gamma_2 - \gamma_{3\rightarrow 1}) \exp(-2\gamma_3 t)] / (\gamma_2 - \gamma_3),\end{aligned}$$

а при $\gamma_3 = \gamma_2 \equiv \gamma$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho_{33}(t) &= \exp(-2\gamma t), \\ \rho_{22}(t) &= 2\gamma t \exp(-2\gamma t), \\ \rho_{11}(t) &= 1 - (1 + 2\gamma t) \exp(-2\gamma t). \end{aligned}$$

2. Динамика заселенности состояний при преобразовании монохроматического облучения.

Для случая облучения частицы в состоянии 1 импульсом света, длительность которого много больше τ , в пределе $T \rightarrow \infty$ приведенная система ОУБ имеет стационарное решение: $\rho_{11} = \gamma_2(\Omega_R^2 + \gamma_3^2) \cdot A$, $\rho_{22} = \gamma_{3 \rightarrow 2} \Omega_R^2 \cdot A$, $\rho_{33} = \gamma_2 \Omega_R^2 \cdot A$, где $A^{-1} = \Omega_R^2(\gamma_{3 \rightarrow 2} + 2\gamma_2) + \gamma_2 \gamma_3^2$.

Ограничимся рассмотрением облучения такой интенсивности, которому соответствует значение $\Omega_R = 0.25 \gamma_3$. Когда это не приводит к недоразумению, конкретные значения констант $\gamma_2, \gamma_{3 \rightarrow 1}$ и $\gamma_{3 \rightarrow 2}$ будут приводиться в единицах γ_3 .

Примеры установившихся значений заселенности состояний частицы при трех конкретных значениях γ_2 (0.05, 0.01, 0.001) для трех различных частиц, одна из которых характеризуется значениями $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.99, \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.01$; другая – $\gamma_{3 \rightarrow 1} = \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.5$; третья – $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.01, \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.99$ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, перераспределение первоначальной заселенности основного состояния частицы со временем по всем трем состояниям зависит от значений констант $\gamma_{3 \rightarrow 1}, \gamma_{3 \rightarrow 2}, \gamma_2$. Заметим, что это перераспределение одинаково для одинакового значения отношения $\gamma_2 / \gamma_{3 \rightarrow 2}$. Например, когда это отношение равно 0.01 распределение заселенности по состояниям частицы одинаково как для частицы с $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.99, \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.01$, так и для частицы с $\gamma_{3 \rightarrow 1} = \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.5$ – см. третью и четвертую строку в таблице установившихся значений заселенности состояний. В общем же случае, можно отметить, что установившуюся заселенность можно характеризовать следующим образом: заселённость состояния 3 тем больше, чем больше $\gamma_{3 \rightarrow 1}$ и γ_2 , но при этом она значительно меньше заселенности состояний 1 и 2, а перераспределение заселенности между состояниями 1 и 2 тем больше, чем больше $\gamma_{3 \rightarrow 2}$ и чем меньше γ_2 . При $\gamma_2 = 0$ установившимся состоянием частицы можно считать полностью заселенное “темное” состояние 2 с “отключением” взаимодействия частицы с не изменившимся полем об-

Таблица установившихся значений заселённости состояний частицы

$\gamma_{3 \rightarrow 1}$	$\gamma_{3 \rightarrow 2}$	$\gamma_{2 \rightarrow 1}$	ρ_{11}	ρ_{22}	ρ_{33}
0.99	0.01	0.05	0.9341	0.0110	0.0549
		0.01	0.8947	0.0526	0.0526
		0.001	0.6071	0.3571	0.0357
0.5	0.5	0.05	0.6071	0.3571	0.0357
		0.01	0.2500	0.7353	0.0147
		0.001	0.0328	0.9653	0.0019
0.01	0.99	0.05	0.4497	0.5238	0.0265
		0.01	0.1453	0.8462	0.0085
		0.001	0.0169	0.9821	0.0010

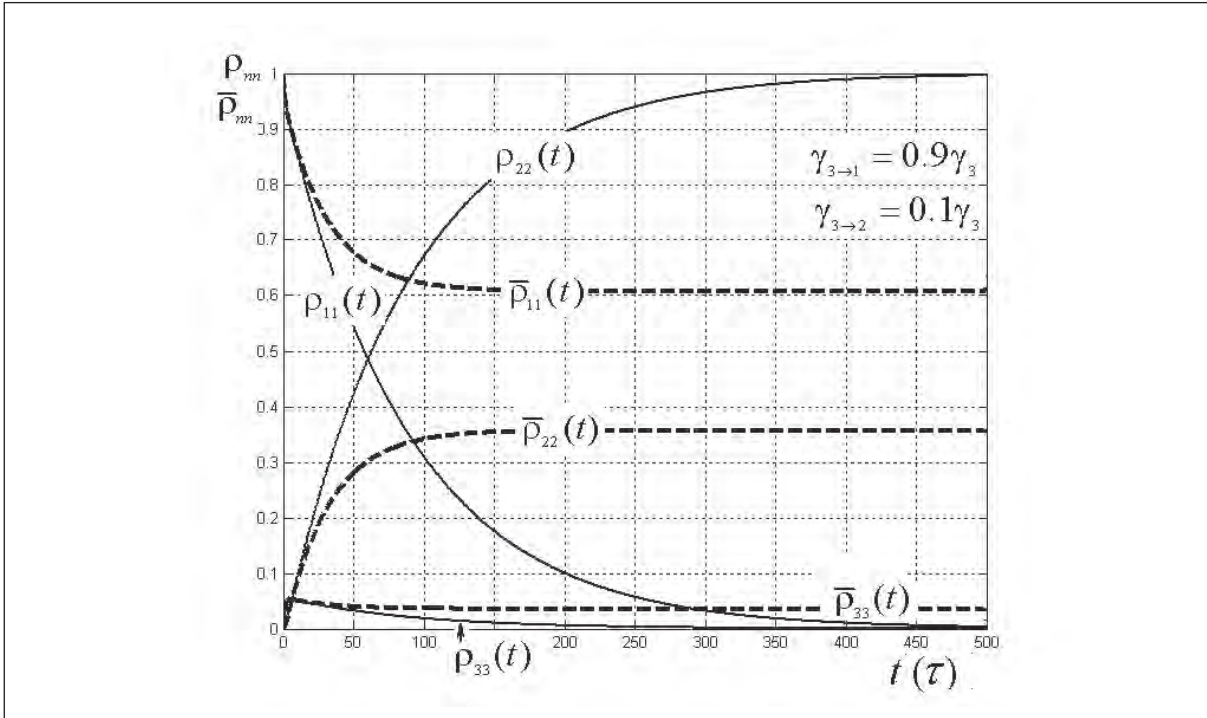


Рис. 2. Определённая на основе решения уравнений Блоха динамика заселённости состояний частицы при преобладании во вторичном излучении релеевского рассеяния над комбинационным рассеянием.

лучения, как в [15,16]. Установившиеся значения заселенности состояний частицы с $\gamma_2 > 0$ характеризуются перераспределением заселенности начального состояния 1 по состояниям 1 и 3, которое тем больше, чем больше отношение $\gamma_{3 \rightarrow 1} / \gamma_{3 \rightarrow 2}$. В зависимости от величины этого отношения при одном и том же значении γ_2 заселенность состояния 2 может быть больше заселенности состояния 1 и состояния 3, а может быть меньше. Например, $\rho_{22}(\infty) \geq \rho_{11}(\infty)$ при $\gamma_{3 \rightarrow 2} \geq 17\gamma_2$, но $\rho_{22}(\infty) \leq \rho_{11}(\infty)$ при $\gamma_{3 \rightarrow 2} \leq 17\gamma_2$.

Характерные примеры динамики заселенности состояний частицы, отображающиеся видом функций $\rho_{mn}(t)$, полученных в результате численных решений приведенной системы ОУБ для $\Omega_R = 0.25\gamma_3$ при начальном условии $\rho_{11}(0) = 1$ приведены на рис. 2 и рис. 3. Тонкие сплошные кривые отображают динамику заселённости состояний частицы с “темным” состоянием 2 и помечены как $\rho_{mn}(t)$, а утолщенные штриховые – с $\gamma_2 = 0.01$ и помечены как $\bar{\rho}_{mn}(t)$. На рис. 2 приведены функции $\rho_{mn}(t)$ и $\bar{\rho}_{mn}(t)$ для частицы, характеризующейся значениями $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.9$ и $\gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.1$ (преобладание во вторичном излучении РР над КР), а на рис. 3 – для частицы с $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.1$ и $\gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.9$. (преобладание КР над РР).

Сравнивая рис. 2 с рис. 3, можно заключить, что расселение исходного состояния 1, сопровождающееся заселением состояний 2 и 3, происходит тем быстрее, чем больше значение константы $\gamma_{3 \rightarrow 2}$. Важную роль в описании формирования расселения состояния 1 играет учет слагаемых $2\gamma_{3 \rightarrow 1}\rho_{33}$ и $2\gamma_2\rho_{22}$ в правой части уравнения для $\dot{\rho}_{11}$. По [18] следует полагать, что наличие этих слагаемых отражает учет “перепоглощения” частицей рассеиваемого света.

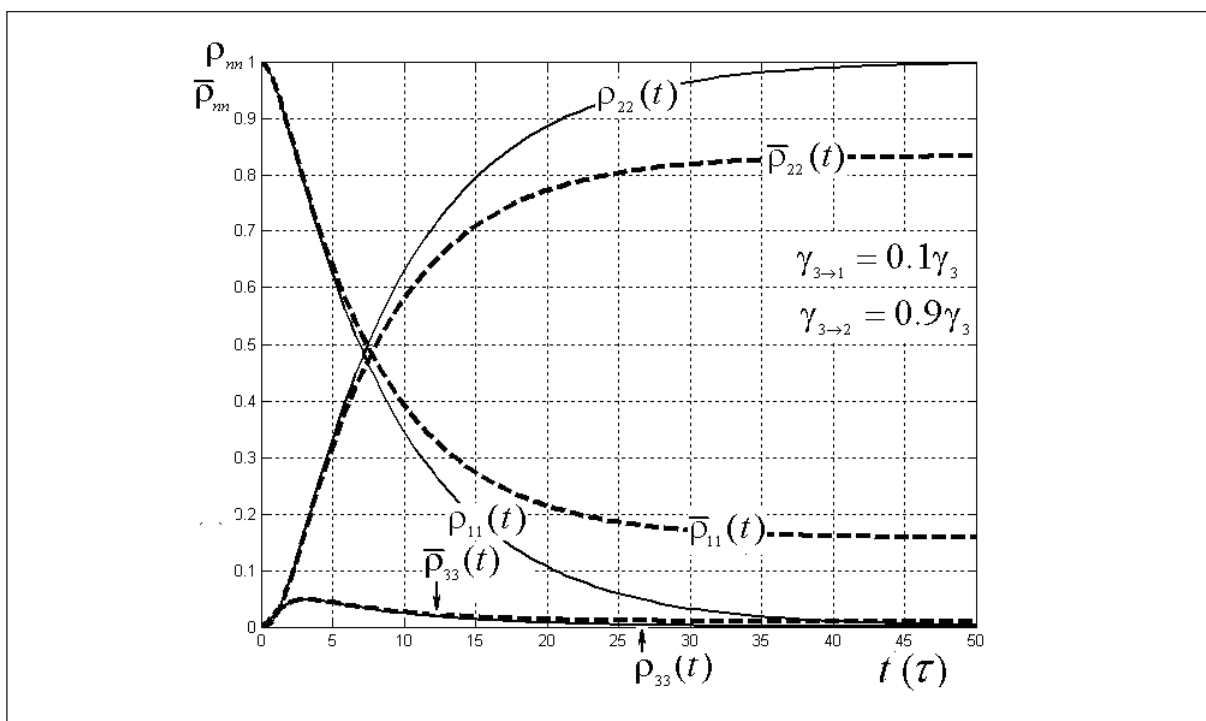


Рис. 3. Определённая на основе решения уравнений Блоха динамика заселённости состояний частицы при преобладании во вторичном излучении комбинационного рассеяния над релеевским рассеянием.

Моделирование на основе квантовой теории в излучения составной системе

1. Динамика заселенности состояний при спонтанном излучении

При рассмотрении спонтанного излучения полагаем, что в начальный момент времени частица находится в состоянии 3, а поле излучения не содержит фотонов. Со временем возникает состояние $\sigma 1$, означающее, что в поле излучения появился фотон сорта σ , а частица оказалась в состоянии 1, или состояние $\mu 2$, означающее, что в поле излучения появился фотон сорта μ , а частица оказалась в состоянии 2, или состояние $\mu 1$, означающее, что в поле излучения появился фотон сорта μ и фотон ν , а частица оказалась в состоянии 1.

Для объёма L^3 пространства, в котором находится частица и рассматриваемое поле излучения, и для реального значения матричных элементов оператора дипольного момента частицы при введенных обозначениях для матричного элемента оператора V по состояниям $\sigma 1$ и 03 имеем выражение: $V_{\sigma 1}^{03} = iL^{-3/2} \sqrt{2\pi \cdot \hbar \omega_{31}} \cdot (d_{\sigma})_{13}$, где d_{σ} – проекция \mathbf{d} на направление поляризации фотона σ , $(d_{\sigma})_{13}$ – матричный элемент оператора d_{σ} по состояниям 1 и 3.

Выражение для амплитуды вероятности $b_n(t)$ заселенности состояния n составной системы определяется решением уравнения Шредингера в представлении взаимодействия. При использовании Фурье-представления

$$b_n(t) = i(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} G_n(E) \cdot \exp[i(E_n - E)t/\hbar] dE$$

согласно уравнению Шредингера имеем

$$(E - E_n) \cdot G_n(E) = \sum_m V_{nm} G_m(E) + \delta_{n0},$$

где δ_{n0} – символ Кронекера, в котором цифра 0 означает, что частица находится в состоянии 3, а поле излучения не содержит фотонов при отсчитывании времени от того момента, когда возбудивший частицу короткий световой импульс перестал взаимодействовать с ней.

Решая систему уравнений для $G_n(E)$, находим

$$\begin{aligned} G_{03}(E) &= (E - E_{03} + i\hbar\gamma_3)^{-1}, \\ G_{\sigma 1}(E) &= V_{\sigma 1}^{03} G_{03}(E) \zeta(E - E_{\sigma 1}), \\ G_{\mu 2}(E) &= V_{\mu 2}^{03} G_{03}(E) (E - E_{\mu 2} + i\hbar\gamma_2)^{-1}, \\ G_{\mu\nu 1}(E) &= V_{\mu\nu 1}^{\mu 2} G_{\mu 2}(E) \zeta(E - E_{\mu 2}). \end{aligned}$$

Использованы обычно вводимые (см. [19]) обозначения: $\gamma_{3 \rightarrow 1} = i\hbar^{-1} \sum_{\sigma} |V_{\sigma 1}^{03}|^2 \zeta(E - E_{\sigma 1})$, аналогичное выражение для γ_2 , где $\zeta(E) = P/E + i\pi\delta(E)$, P/E – главное значение функции $1/E$, $\delta(E)$ – функция Дирака, и выражение $\gamma_{3 \rightarrow 2} = i\hbar^{-1} \sum_{\mu} |V_{03}^{\mu 2}|^2 (E - E_{\mu 2} + i\hbar\gamma_2)^{-1}$; как и раньше $\gamma_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} \equiv \gamma_3$. В дальнейшем под выражениями $\gamma_{n \rightarrow m}$ подразумеваются реальные части приведенных выше этих величин, взятые при значениях энергии составной системы в состоянии m , а мнимые их части не учитываются [19], так что, например, $\gamma_{3 \rightarrow 1} = \pi\hbar^{-2} \sum_{\sigma} |V_{\sigma 1}^{03}|^2 \delta(E_{03} - E_{\sigma 1}) = 2\omega_{31}^3 d_{31}^2 / 3\hbar c^3$ – константа скорости радиационного распада состояния частицы 3 с переходом в состояние 1. Как принято в предыдущем разделе, полагаем, что значения таких констант совпадают со значениями соответствующих констант в принятой системе ОУБ.

Используя эти решения, находим амплитуды $b_n(t)$. Например, для $b_{\mu 2}(t)$ получаем:

$$b_{\mu 2}(t) = \hbar^{-2} V_{\mu 2}^{03} \{ \exp[-i(\omega_{32} - \omega_{\mu} - i\gamma_3)t] - \exp(-\gamma_2 t) \} [\omega_{32} - \omega_{\mu} - i(\gamma_3 - \gamma_2)]^{-1}.$$

Полученные выражения для других амплитуд $b_n(t)$ выглядят громоздко, и приводятся не будут.

Следуя общим представлениям теории преобразования света веществом и квантовых измерений состояний открытых систем [20], будем полагать, что взаимодействие преобразующей свет частицы с естественным макроскопическим окружением приводит к “декогерентным” состояниям поля излучения при соответствующих состояниях частицы и непрерывно осуществляется реальная – как это отмечено и в [21] – регистрация (“измерение”) состояний частицы при детектировании поля излучения, т.е. при уничтожении соответствующего излученного фотона. Такая регистрация состояния части-

цы может иметь селективный характер, позволяя определять вероятности альтернативных парциальных ее эволюций, если поглощается только некоторый определенный вид фотонов, излучаемых частицей при ее переходе в рассматриваемое состояние. С учетом этого, заселенность состояния молекулы будем определять суммой вероятностей состояний составной системы по возможным состояниям фотонов, соответствующих рассматриваемой эволюции состояний частицы (как и в [15–17]). Такое описание динамики заселенности состояний частицы в [20] названо “селективным”, в отличие от основанного на решении системы ОУБ “неселективного” описания, при котором заселенность рассматриваемого состояния частицы напрямую не связана с характеристиками фотонов, излученных при переходе частицы в это состояние.

Руководствуясь принятыми определениями, суммируем квадраты модулей полученных выражений для амплитуд составной системы по состояниям соответствующих фотонов и сравнивая полученные выражения с приведенными выше решениями $\rho_{mn}(t)$ системы ОУБ, получаем равенства:

$$\begin{aligned} |b_{03}(t)|^2 &\equiv P_3(t) = \rho_{33}(t), \\ \sum_{\mu} |b_{\mu 2}(t)|^2 &\equiv P_2(t) = \rho_{22}(t), \\ \sum_{\sigma} |b_{\sigma 1}(t)|^2 &\equiv P_{(\sigma)1}(t) = \gamma_{3 \rightarrow 1} [1 - \exp(-2\gamma_3 t)] / \gamma_3, \end{aligned}$$

$$\sum_{\mu\nu} |b_{\mu\nu 1}(t)|^2 \equiv P_{(\mu\nu)1} = \gamma_2 \gamma_{3 \rightarrow 2} \{ \gamma_2^{-1} \gamma_3^{-1} + [\gamma_2^{-1} \exp(-2\gamma_2 t) - \gamma_3^{-1} \exp(-2\gamma_3 t)] (\gamma_2 - \gamma_3)^{-1} \},$$

так что $P_{(\sigma)1}(t) + P_{(\mu\nu)1}(t) = \rho_{11}(t)$.

Эти равенства можно интерпретировать как демонстрацию согласованности динамики заселенности состояний при спонтанном излучении рассматриваемой молекулы, предсказываемой результатом решения системы ОУБ, с динамикой соответствующих состояний, предсказываемой КТИ с учетом непрерывного реального детектирования всех видов фотонов, излученных молекулой при переходах в эти состояния. При этом результат подхода КТИ поясняет происхождение отдельных слагаемых в полученной решением системы ОУБ функции $\rho_{11}(t)$, как результата вкладов от однофотонных и двухфотонных переходов, и предсказывает окончательное значение заселенности состояния 1 в зависимости от детектирования тех или иных – σ или μ и ν – фотонов спонтанного излучения ($\gamma_{3 \rightarrow 1} / \gamma_3$ или $\gamma_{3 \rightarrow 2} / \gamma_3$).

2. Динамика при преобразовании монохроматического излучения

Ограничимся рассмотрением преобразования частицей, находящейся первоначально в основном состоянии 1, одного из N фотонов монохроматического облучения. Рассматриваемые при этом состояния составной системы обозначены индексами $\lambda 1$, 03 , $\mu 2$, $\sigma 1$, $\mu\nu 1$, которые приведены на рис. 1 возле горизонтальных линий, отображающих уровни энергии частицы. Состояние $\lambda 1$ означает, что частица находится в со-

стоянии 1, а поле облучения содержит N фотонов сорта λ ; 03 – частица в состоянии 3, а поле содержит $N-1$ фотонов λ ; $\sigma 1$ – частица в состоянии 1, а поле содержит $N-1$ фотонов λ и фотон резонансного релеевского рассеяния (РР) сорта σ ; $\mu 2$ – частица в состоянии 2, а поле содержит $N-1$ фотонов λ и фотон резонансного комбинационного рассеяния (КР) сорта μ ; $\mu\nu 1$ – частица в состоянии 1, а поле содержит $N-1$ фотонов λ , фотон сорта μ и фотон сорта ν , относящийся к энергетически релаксированной флуоресценции.

Для матричного элемента оператора V по состояниям $\lambda 1$ и 03 имеем выражение: $V_{\lambda 1}^{03} = iL^{-3/2} \sqrt{2\pi \cdot N \cdot \hbar \omega_{31}} \cdot (d_\lambda)_{13} \equiv i\hbar \bar{\Omega}_R$, где d_λ – проекция \mathbf{d} на направление поляризации фотона λ . Будем полагать, что $\bar{\Omega}_R = \Omega_R$.

Для нахождения амплитуд $b_n(t)$ проводим вычисления, аналогичные вычислениям при рассмотрении спонтанного излучения, полагая начальным состояние $0 = \lambda 1$. Получено, что не зависящие от значения γ_2 выражения $b_{\lambda 1}(t)$, $b_{03}(t)$, $b_{\sigma 1}(t)$ (и выражение $b_{\mu 2}(t)$ для частицы с $\gamma_2 = 0$) совпадают с соответствующими выражениями, полученными в [22,23] методом Гайтлера–Ма [19], и здесь они приводиться не будут. Используя эти выражения, определяем динамику расселения состояния 1, соответствующую поглощению фотона облучения частицей. Она определяется следующим выражением:

$$P_1(t) = |b_{\lambda 1}(t)|^2 = \exp(-\gamma_3 t) [\cosh^2 Rt + (1-\alpha)^{-1} \sinh^2 Rt],$$

Динамика заселенности состояния 3 при поглощении фотона облучения определяется следующим выражением:

$$P_3(t) = |b_{03}(t)|^2 = \alpha(1-\alpha)^{-1} \exp(-\gamma_3 t) \sinh^2 Rt],$$

Динамика заселенности состояния 1 при детектировании фотонов РР определяется следующим выражением:

$$P_{(\sigma)1}(t) = \sum_{\sigma} |b_{\sigma 1}(\omega_{\sigma}, t)|^2 = \gamma_{3-1} \gamma_3^{-1} \{1 - \exp(-\gamma_3 t) [\cosh 2Rt + 2R\gamma_3^{-1} \sinh 2Rt - \alpha] (1-\alpha)^{-1}\},$$

где $\alpha \equiv 4\Omega_R^2 / \gamma_3^2 < 1$, $R = 0.5\gamma_3 (1-\alpha)^{1/2}$.

Для частицы, у которой $\gamma_2 > 0$, получаем:

$$b_{\mu 2}(\omega_{\mu}, t) = \frac{V_{\mu 2}^{03} V_{03}^{\lambda 1}}{\hbar^2} \left[\frac{\exp[-(b+ix)t]}{(b-\gamma_2+ix)(a-b)} - \frac{\exp[-(a+ix)t]}{(a-\gamma_2+ix)(a-b)} \right. \\ \left. - \frac{\exp(-\gamma_2 t)}{(a-\gamma_2+ix)(b-\gamma_2+ix)} \right],$$

где $x = \omega_{32} - \omega_{\mu}$; $a = 0.5\gamma_3(1-\sqrt{1-\alpha})$, $b = 0.5\gamma_3(1+\sqrt{1-\alpha})$.

Динамика заселённости состояния 2 такой частицы при детектировании фотонов КР определяется выражением

$$P_2(t) = \sum_{\mu} |b_{\mu 2}(\omega_{\mu}, t)|^2 = \gamma_{3 \rightarrow 2} F_{32}(a, b, \gamma_2, t),$$

где

$$F_{32}(a, b, \gamma_2, t) = \frac{\alpha \gamma_3^2}{4} \cdot \left[\begin{aligned} & \frac{\exp(-2\gamma_2 t)}{(a - \gamma_2)(b - \gamma_2)(\gamma_3 - 2\gamma_2)} \\ & - \frac{1}{\gamma_3^2(1 - \alpha)} \left(\frac{\exp(-2at)}{(a - \gamma_2)} + \frac{\exp(-2bt)}{(b - \gamma_2)} \right) \\ & + \frac{4 \exp(-\gamma_3 t)}{\gamma_3^2(1 - \alpha)(\gamma_3 - 2\gamma_2)} \end{aligned} \right].$$

Для $b_{\mu\nu 1}(t)$ получено такое выражение:

$$b_{\mu\nu 1}(\omega_{\mu}, \omega_{\nu}, t) = \frac{V_{\mu\nu 1}^{\mu 2} V_{\mu 2}^{\nu 03} V_{03}^{\lambda 1}}{\hbar^3} \left[\begin{aligned} & \frac{\exp[-i(x - i\gamma_2)t]}{[y + i(\gamma_2 - a)][y + i(\gamma_2 - b)](x - i\gamma_2)} \\ & - \frac{1}{(y + x - ia)(y + x - ib)(x - i\gamma_2)} \\ & + \frac{\exp[-i(y + x)t]}{i(a - b)} \left\{ \frac{\exp(-bt)}{(y + x - ib)[y + i(\gamma_2 - b)]} \right. \\ & \left. - \frac{\exp(-at)}{(y + x - ia)[y + i(\gamma_2 - a)]} \right\} \end{aligned} \right],$$

где $y = \omega_{21} - \omega_{\nu}$.

Соответствующее выражение, определяющее динамику заселенности состояния 1 при детектировании фотонов μ и ν , имеет вид:

$$P_{(\mu\nu)1}(t) = \sum_{\mu\nu} |b_{\mu\nu 1}(\omega_{\mu}, \omega_{\nu}, t)|^2 = \gamma_{3 \rightarrow 2} \gamma_2 \Omega_R^2 F_{3 \rightarrow 2 \rightarrow 1}(a, b, t)$$

$$F_{3 \rightarrow 2 \rightarrow 1}(a, b, t) = \left[\begin{aligned} & \frac{1}{\gamma_3 \gamma_2 \Omega_R^2} + \frac{\exp(-2\gamma_2 t)}{\gamma_2(a - \gamma_2)(b - \gamma_2)(2\gamma_2 - \gamma_3)} + \frac{8 \exp(-\gamma_3 t)}{\gamma_3^3(1 - \alpha)(2\gamma_2 - \gamma_3)} \\ & + \frac{1}{\gamma_3^2(1 - \alpha)} \left(\frac{\exp(-2at)}{a(a - \gamma_2)} + \frac{\exp(-2bt)}{b(b - \gamma_2)} \right) \end{aligned} \right]$$

В частности, при $t = \infty$ $P_{(\sigma)1}(\infty) = \gamma_{3 \rightarrow 1} / \gamma_3$ независимо от значения константы γ_2 ; $P_2(\infty) = \gamma_{3 \rightarrow 2} / \gamma_3$ для частицы с $\gamma_2 = 0$ и $P_{(\mu\nu)1}(\infty) = \gamma_{3 \rightarrow 2} / \gamma_3$ для частицы с $\gamma_2 > 0$, как это имеет место при спонтанном излучении.

Имеют место равенства:

$$\frac{d}{dt} \sum_{\sigma} |b_{\sigma 1}(\omega_{\sigma}, t)|^2 = 2 \gamma_{3 \rightarrow 1} P_3(t), \quad \frac{d}{dt} \sum_{\mu\nu} |b_{\mu\nu 1}(\omega_{\mu}, \omega_{\nu}, t)|^2 = 2 \gamma_2 P_2(t),$$

справедливые так же и для соответствующих выражений, полученных при рассмотрении динамики состояний частицы при спонтанном излучении.

Заметим, что приведенное выше выражение для динамики заселенности состояния 1 частицы при детектировании фотонов РР может быть записано в виде

$$P_{(\sigma)1}(t) = \sum_{\sigma} |b_{\sigma 1}(\omega_{\sigma}, t)|^2 = \gamma_{3 \rightarrow 1} F_{31}(a, b, t),$$

где $F_{31}(a, b, t) = F_{32}(a, b, \gamma_2 = 0, t)$.

Рассмотренная динамика заселенности состояний системы отражает преобразование частицей одного фотона поля облучения. В [23] получены выражения для установившихся значений заселенности состояний рассмотренной там трёхуровневой модели частицы при учёте возможности такого преобразования многих фотонов поля облучения, (названного “каскадным” релеевским рассеянием), которое обозначено следующей совокупностью символов:

$$\begin{aligned} N\lambda, 1 \rightarrow (N-1)\lambda, 3 \rightarrow (N-1)\lambda\sigma_1, 1 \rightarrow (N-2)\lambda\sigma_1, 3 \\ \rightarrow (N-2)\lambda\sigma_1\sigma_2, 1 \rightarrow (N-3)\lambda\sigma_1\sigma_2, 3 \dots \rightarrow \sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_N, 1' \end{aligned}$$

где, например, $(N-k)\lambda\sigma_1\sigma_2 \dots \sigma_k, 1$ обозначает состояние системы, при котором поле облучения содержит $N-k$ фотонов λ , поле вторичного излучения содержит k фотонов релеевского рассеяния $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_k$, а молекула находится в состоянии 1. Для того, чтобы учесть неразличимость фотонов σ , волновые функции этих состояний были симметризованы относительно перестановки сортов фотонов ($\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$ и т.д.). В [23] показано, что при использовании таких симметризованных волновых функций значение константы $\gamma_{3 \rightarrow 1}$ не зависит от числа преобразованных фотонов облучения, и выражения для $P_{(\sigma)1}(\infty)$ и $P_{(\mu)2}(\infty)$ имеют такой же вид, как и приведенные выше выражения, полученные для случая преобразования одного фотона поля облучения. На основании этого можно полагать, что полученные в настоящей работе выражения для заселенности состояний частицы справедливы и для случая каскадного релеевского рассеяния при сохранении принятых ограничений на значение интенсивности поля облучения. В [23] отмечено, что каскадное релеевское рассеяние двухуровневой молекулой впервые описано в [24]. Заметим, что такое преобразование света с учётом неразличимости рассеянных фотонов приведено в [25].

Рис. 4 и рис. 5 иллюстрируют вид полученных выражений $P_k(t)$ для $k=1, 3, (\sigma)1, (\mu)2, (\mu\nu)1$ при $\Omega_R = 0.25\gamma_3$ ($\alpha = 0.25$). Так же, как и на рис. 2 и рис. 3, тонкие сплошные кривые соответствуют частице с $\gamma_2 = 0$ и помечены $P_k(t)$, а утолщенные штриховые и штрих-пунктирные кривые – частице с $\gamma_2 = 0.01$ и помечены как $\bar{P}_k(t)$. На этих рис. по оси абсцисс отложено время в единицах γ_3^{-1} , а по оси ординат – значения P_k и \bar{P}_k для частицы с $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.9, \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.1$ на рис. 4, а для частицы с $\gamma_{3 \rightarrow 1} = 0.1, \gamma_{3 \rightarrow 2} = 0.9$ на рис. 5.

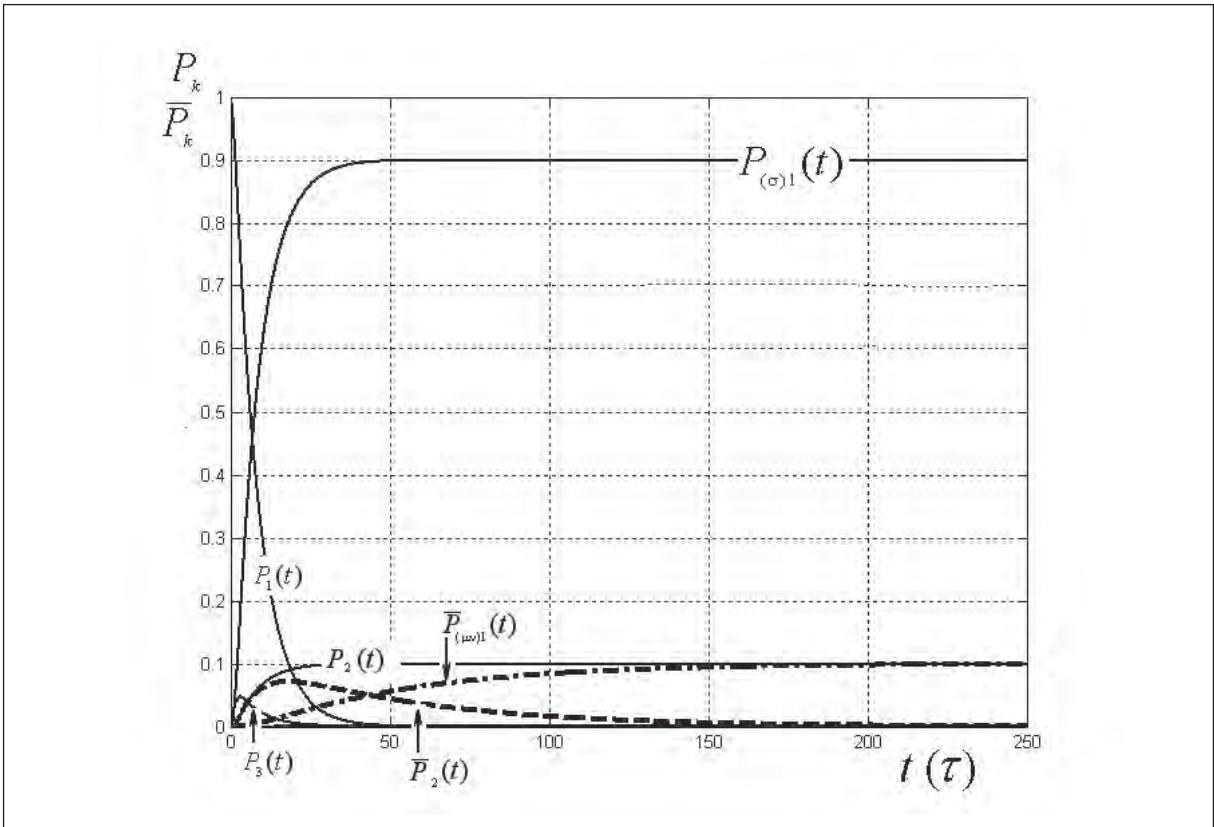


Рис. 4. Динамика заселённости состояний частицы по квантовой теории излучения при преобладании во вторичном излучении релеевского рассеяния над комбинационным рассеянием.

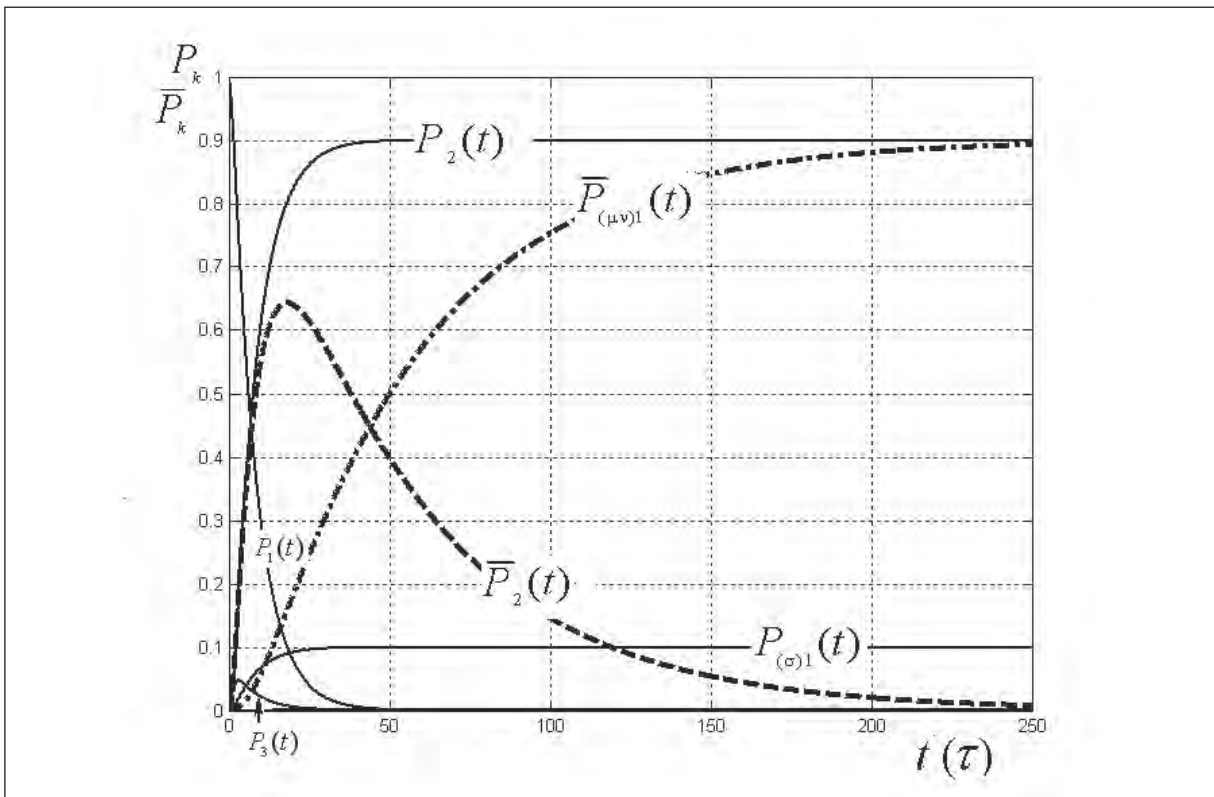


Рис. 5. Динамика заселённости состояний частицы по квантовой теории излучения при преобладании во вторичном излучении комбинационного рассеяния над релеевским рассеянием.

Сравнение результатов применения двух подходов

Как отмечено выше, полученные равенства между характеристиками динамики заселенности состояний частицы при спонтанном излучении, установленные при использовании ОУБ и при использовании КТИ, можно интерпретировать как демонстрацию согласованности результатов применения этих двух подходов в том смысле, что при переходе от “селективного” описания рассматриваемой динамики к “неселективному” получается одинаковый результат, но такая согласованность не имеет места при сравнении результатов моделирования динамики заселенности состояний частицы в случае преобразования ею монохроматического излучения.

Рисунки 2 ÷ 5 иллюстрируют характерные существенные различия динамики заселенности состояния n при моделировании на основе ОУБ – функции $\rho_m(t)$, и на основе КТИ – функции $P_n(t)$. Для частицы с $\gamma_2 = 0$ эти различия обсуждены в [15,16]. Для частицы с $\gamma_2 > 0$ (в приведенном на рисунках случае с $\gamma_2 = 0.01 \gamma_3$) моделирование по ОУБ предсказывает, что начальное состояние частицы рассеивается тем быстрее, чем больше отношение $\gamma_{3 \rightarrow 2} / \gamma_{3 \rightarrow 1}$, а по КТИ – скорость этого рассеивания определяется значением константы γ_3 . Это различие обусловлено тем, что формализм ОУБ подразумевает такое преобразование облучения, при котором частица – как замкнутая квантовая система – возвращается в начальное состояние и, как это трактуется в [18], происходит “перепоглощение” рассеянного света, а согласно КТИ составная система не возвращается в начальное состояние при рассеянии света, поскольку $\sigma \neq \lambda$, и “перепоглощение” не происходит. При моделировании по ОУБ заселенность начального состояния перераспределяется со временем по всем состояниям частицы и при $t \gg \gamma_3^{-1}$ – см. таблицу – все состояния частицы заселены в той или иной мере (в случае частицы с $\gamma_2 = 0$ асимптотически полностью заселяется “темное” состояние 2), в то время как по КТИ при $t \gg \gamma_3^{-1}$ частица находится в состоянии 1 с вероятностью $P_{(\sigma)1}(\infty) = \gamma_{31} / \gamma_3$ при регистрации фотонов РР, или с вероятностью $P_{(\mu\nu)1}(\infty) = \gamma_{32} / \gamma_3$ при регистрации фотонов КР и флуоресценции. Разница между стационарными значениями заселенности соответствующих состояний частицы, полученными при использовании двух применявшихся подходов тем больше, чем больше отношение $\gamma_{3 \rightarrow 1} / \gamma_{3 \rightarrow 2}$, т.е. чем больше интенсивность РР частицы по отношению к интенсивности КР.

Заключительные замечания

Если руководствоваться отмеченным во Введении положением, что формализм моделирования динамики заселенности состояний составной системы методами квантовой теории излучения является более последовательным и строгим по сравнению с формализмом, основанном на решении оптических уравнений Блоха для частицы как замкнутой квантовой системы, то следует заключить, что установленные различия результатов этих двух подходов к моделированию динамики заселенности состояний трехуровневой частицы (проявляющиеся тем значительнее, чем больше интенсивность резонансного РР частицы по сравнению с соответствующим КР) свидетельствуют о существенном ограничении пригодности использования оптических уравнений Блоха для такого моделирования и необходимости проведения его на основе квантовой теории излучения.

Представляет интерес получить подтверждение такого заключения данными экспериментального определения динамики заселенности состояний трехуровневой частицы. Такое определение можно осуществить, например, по результатам измерения скорости и эффективности какой-либо фотореакции с переносом энергии возбуждения метастабильного состояния молекулы-реагента, рассматриваемой как трехуровневая частица. При выборе конкретных молекул органических соединений, подходящих для проведения такого исследования (“химической спектроскопии”), полезно иметь в виду установленные численные характеристики динамики заселенности состояний трехуровневой наночастицы.

Литература

1. *Javanainen J.* // Phys. Rev. A., 1986, **33**, P. 2121.
2. *Arecchi F.T., Schenzie A., DeVoe R.G., Jungmann K., Brewer R.G.* // Phys. Rev. A., 1986, **33**, P. 2124.
3. *Schenzie A., DeVoe R.G., Brewer R.G.* // Phys. Rev. A., 1986, **33**, P. 2127.
4. *Plenio M. B., Knight P.L.* // Rev. Mod. Phys., 1998, **70**, P. 101.
5. *Скалли М.О., Зубайри М.С.* // Квантовая оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ 2003. 504 стр.
6. *Zheng Y., Brown F.L.H.* // J. Chem. Phys., 2003, **119**, P. 11814.
7. *Осадько И.С.* // Флуктуирующая флуоресценция наночастиц. М.: ФИЗМАТЛИТ 2011- 320 стр.
8. *Lu H.P., Luying Xun, Xie X.S.* // Science, 1998, **282**, P. 1877.
9. *Yip. Wai-Tak., Hu. Dehong., Yu. Ji., D.A. Vanden Bout., P.F Barbara.* // J. Phys. Chem. A., 1998, **102**, P. 7564.
10. *Леонов М.Ю., Турков В.К., Рухленко И.Д., Фёдоров А.В.* // Оптика и спектроскопия, 2012, **113**, С. 288; С. 295.
11. *Huang Hui, Li Gao-Xiang, Gu Wen-ju, Ficek Z.* // Phys. Rev. A., 2014, **90**, P. 023815
12. *Jafarzadeh H., Sahrai M., Jamshidi-Chalen K.* // Eur. Phys. J. D., 2014, **68**, P. 115.
13. *Осадько И.С.* // Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: ФИЗМАТЛИТ 2000. 320 стр.
14. *Макомбер Дж.Д.* // Динамика спектроскопических переходов. М.: “Мир” 1979. 345 стр.
15. *Морозов В.А., Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А.* // Докл. РАН., 2015, **461**, С. 300.
16. *Морозов В.А., Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А.* // Хим. Физика, 2015, **34**, С. 3.
17. *Морозов В.А., Шорыгин П.П.* // Опт. и спектр., 1987, **63**, С. 1235.
18. *Mollow B.R.* // Phys. Rev. A. 1975, **12**, P. 1919.
19. *Гайтлер В.* // Квантовая теория излучения. Изд. Ин. литературы. Москва 1956, С. 491 стр.
20. *Менский М.Б.* // Успехи физ. наук, 2003, **173**, С.1199.
21. *Морозов В.А., Шорыгин П.П.* // Журн. физ. химии, 1990, **64**, С. 289.
22. *Mies F.H., Ben Aryeh Y.* // J. Chem. Phys., 1981, **74**, P. 53.
23. *Mies F.H.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1983, **29**, P. 237.
24. *Smithers M.E., Freedhoff H. S.* // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 1975, **8**, P. 911.
25. *Морозов В.А.* // Опт. и спектр., 1969, **26**, С. 116.

**MATHEMATICAL MODELING OF STATES
POPULATION DYNAMICS
FOR A THREE-LEVEL NANOPARTICLE
IN SPECTROSCOPIC TRANSITIONS**

V.A. Morozov

*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry
Russian Academy of Sciences, Moscow*

morozov@mail.ioc.ac.ru

Received 18.05.2016

The mathematical modeling of the states population dynamics for an isolated three-level nanoparticle when it transforms a long pulse of monochromatic radiation, as well as in the case of spontaneous emission from the state with the highest energy, was performed. Two approaches were used, one of which is based on the use of numerical solutions of the optical Bloch equations for a particle, and the other employs the solutions of the Schrödinger equation for the probability amplitudes of the states population of the system composed of a particle, the quantum field of radiation, and the secondary radiation. In the case of spontaneous emission the results of dynamics modeling are mutually consistent when both the first and the second of these approaches are applied, but the results differ significantly in the case where a long pulse of monochromatic radiation is transformed by a particle. An explanation of the origin of this difference is given.