

ПРОЯВЛЕНИЕ ПРЫЖКОВ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ И СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В ДВУХФОТОННОМ КОРРЕЛЯТОРЕ ОДИНОЧНОГО ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

*И. С. Осадько**

*Московский педагогический государственный университет
119882, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 января 1999 г.

Динамическая теория для двухфотонных корреляторов одиночного примесного центра, развитая недавно автором [5], обобщается на случай, когда этот центр взаимодействует с неравновесными двухуровневыми системами (ДУС) полимеров и стекол. Квантовые туннельные переходы между состояниями ДУС проявляются в виде случайных прыжков спектральной линии примесного центра. Показано, что эти прыжки могут быть спонтанными и светоиндуцированными. Взаимодействие примесного центра со множеством неравновесных ДУС, существующих в полимере, приводит также к зависимости скорости $1/T_2$ оптической дефазировки примесной молекулы от времени, т. е. к спектральной диффузии. Показано, каким образом прыжки спектральной линии и спектральная диффузия проявляются в измеряемом в опыте двухфотонном корреляторе.

PACS: 78.47.+p

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия одиночных молекул, внедренных в полимер или стекло, открывает уникальные возможности для исследования локальной динамики этих неупорядоченных сред [1]. В настоящее время выяснено, что в полимере или стекле имеется разброс не только по частотам электронных переходов, который определяет неоднородное уширение оптической полосы примеси, но также и разброс по величине и типу локального электрон-фононного взаимодействия и взаимодействия примеси с двухуровневыми системами (ДУС) полимеров и стекол [2–4]. Медленная релаксация, обусловленная туннельными переходами в ДУС, является в последнее время предметом особо активного исследования с помощью спектроскопии одиночных молекул.

Кванты возбуждения отдельных ДУС (туннелоны) проявляются в электронном спектре поглощения примеси в виде спектральных линий благодаря электрон-туннельному взаимодействию. Спектроскопия одиночных молекул предоставляет уникальные возможности для исследования этого взаимодействия, а также локального электрон-фононного взаимодействия.

Основным методом измерения, используемым в спектроскопии одиночных молекул, является метод возбуждения флуоресценции. Непосредственное измерение поглощения света является очень неэффективным, потому что крайне трудно заметить

*E-mail: OSAD.IG@g23.relcom.ru

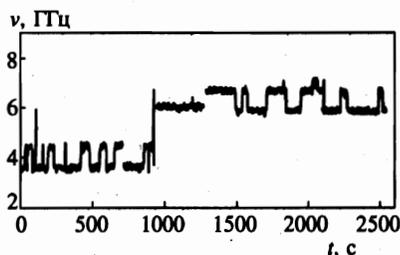


Рис. 1. Прыжки спектральной линии 580.77 нм молекулы террилена в полиэтилене [3]

исчезновение одного фотона на фоне многих фотонов возбуждающего луча. В методе возбуждения флуоресценции об интенсивности поглощения судят по количеству испущенных фотонов, частоты которых смещены в красную сторону от частоты линии возбуждения. По этой причине возбуждающий свет не мешает регистрации фотонов, испущенных молекулой.

Для возбуждения одиночных молекул используют лазер с непрерывным излучением и спектральной шириной излучения порядка нескольких мегагерц. При непрерывном возбуждении светом молекула совершает прыжки между основным и возбужденным электронными уровнями в случайные моменты времени. Поэтому на фотоприемник поступает последовательность испущенных молекулой фотонов со случайными интервалами между ними.

В *однофотонных методах регистрации* подсчитывается полное число испущенных молекулой фотонов. Если частота ω_0 лазера совпадает с максимумом Ω спектральной линии, то поглощение света максимально, и поэтому средний интервал между испущенными фотонами является наименьшим. При увеличении расстройки $\omega_0 - \Omega$ средний интервал между испущенными фотонами увеличивается. Поэтому число испущенных молекулой фотонов $N(\omega_0 - \Omega)$, подсчитанных за время t , будет функцией расстройки. Эта функция описывает линию поглощения.

При интенсивности потока фотонов излучения в $10^4 - 10^5$ фотон/с, типичной для спектроскопии одиночных молекул, потребуются десятки секунд, чтобы записать с помощью испущенных фотонов контур линии поглощения с хорошей точностью. Этот недостаток не играет существенной роли в средах, где нет ДУС. Однако в полимерах, где существуют туннельные переходы в ДУС, приходится сталкиваться с прыжками спектральной линии, в результате которых возбуждение молекулы и, следовательно, испускание ею фотонов прекращается. Такие прыжки в шкале частот линии поглощения приведены на рис. 1. Как будет показано ниже, такие прыжки спектральной линии обусловлены взаимодействием молекулы с неравновесными ДУС, которые всегда имеются в полимере или стекле. Интуитивно ясно, что частота скачков линии будет отражать скорость релаксации ДУС. К сожалению, изложенный выше однофотонный метод измерения, основанный на подсчете общего числа испущенных фотонов, плохо годится для измерения времени релаксации ДУС. Однако время релаксации ДУС можно легко измерить с помощью двухфотонных корреляторов [1, 4, 5].

В *двухфотонных методах регистрации* подсчитываются пары испущенных молекулой фотонов с определенным временным интервалом t между фотонами, составляющими пару. На рис. 2 показаны три таких пары, соответствующие одному t . Скорость счета $p(t)$ таких пар называется двухфотонным коррелятором. Она является также функцией частоты возбуждающего света, т. е. $p(t) = p(\omega_0 - \Omega, t)$. Задачей теории

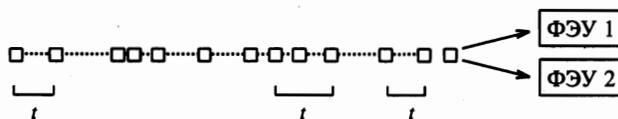


Рис. 2. Последовательность фотонов, испускаемых молекулой, непрерывно возбуждаемой лазером. Указаны пары фотонов с одинаковым временным интервалом

является нахождение математического выражения для функции $p(t)$. В работе [5] построена квантовомеханическая теория двухфотонных корреляторов для трехуровневой молекулы, матрица плотности которой описывается оптическими уравнениями Блоха или тремя балансными уравнениями. Показано, что

$$p(t) = \frac{\rho_1(t)}{T_1}, \quad (1)$$

где $\rho_1(t)$ — вероятность возбуждения молекулы, вычисленная с помощью уравнений Блоха. Однако вероятность $\rho_1(t)$, найденная в работе [5], не учитывает наличия в среде неравновесных ДУС. Это ограничение теории устраняется в данной статье, целью которой является построение динамической теории двухфотонного коррелятора, учитывающего взаимодействие с неравновесными ДУС, времена релаксации которых простираются от долей микросекунд до часов и даже недель.

Данная статья построена следующим образом. В разд. 2 обсуждается полный гамильтониан электрон-фотон-фонон-туннельной системы и обсуждаются взаимодействия, существующие в этой системе. В разд. 3 на основе этого гамильтониана выводится бесконечномерная система уравнений для полной матрицы плотности данной системы и обсуждаются основные приближения, позволяющие упростить эту систему уравнений и перейти к четырем балансным уравнениям для населенностей квантовой системы, описывающей двухуровневую молекулу, взаимодействующую с фонами и одной ДУС. В процессе этого перехода попутно выводятся микроскопические выражения как для вероятности туннельных переходов в ДУС, так и для коэффициентов поглощения и испускания света двухуровневой молекулой, взаимодействующей с фонами и одной неравновесной ДУС. Этот переход от бесконечномерной системы к четырем уравнениям, содержащий, к сожалению, довольно громоздкие выражения, и является главным результатом разд. 3. Читатель, не интересующийся обсуждением принимаемых приближений и выводом конечных формул (26)–(29), используемых далее в разд. 6 и 7, может опустить разд. 3 при чтении статьи и переходить сразу к разд. 4. В разд. 4 на основе выведенных четырех балансных уравнений, учитывающих только одну неравновесную ДУС, рассматривается спонтанное и светоиндуцированное туннелирование в ДУС и показано, что при небольших интенсивностях накачки светоиндуцированным туннелированием можно пренебречь. Этот результат существенно облегчает разработку в следующих разделах приближенного метода, позволяющего учесть взаимодействие молекулы с огромным числом ДУС полимера. В разд. 5 для системы молекула + одна ДУС без светоиндуцированного туннелирования разрабатывается приближенный эффективный метод рассмотрения кинетики хромофора, взаимодействующего с одной релаксирующей ДУС. В разд. 6 этот метод обобщается на случай взаимодействия хромофора со множеством неравновесных ДУС, что позволяет прийти к выражению для коэффициента поглощения света, которое учитывает эффект уширения спектральных линий со временем, т. е. спектральную диффузию, обусловленную именно взаимодействием

со множеством неравновесных ДУС. В разд. 7 на основе конечных формул из разд. 3 и 6 выводится выражение для двухфотонного коррелятора, принимающего во внимание электрон-фононное взаимодействие, релаксацию ДУС и эффект спектральной диффузии. Здесь же рассматриваются два конкретных примера его использования. В разд. 8 подводятся итоги и делаются заключения.

2. ГАМИЛЬТониАН ЭЛЕКТРОН-ФОНОН-ТУННЕЛОНОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим систему, состоящую из двухуровневого хромофора, взаимодействующего с поперечным электромагнитным полем, колебаниями ядер (фононами) и туннельными переходами в растворителе (туннелонами). Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = H_0 + H_{\perp} + \hat{\Lambda} + \hat{\lambda}, \quad (2)$$

где H_{\perp} — гамильтониан поперечного электромагнитного поля, а H_0 — гамильтониан хромофор-фонон-туннельной системы:

$$H_0 = [\hbar\Omega + \Delta H(\xi)] B^+ B + H(\xi). \quad (3)$$

Здесь Ω определяет частоту электронного возбуждения хромофора, операторы B^+ и B порождают и уничтожают электронное возбуждение, $H(\xi)$ — гамильтониан фононов и ДУС. Величина $\Delta H(\xi)$ определяет изменение в фонон-туннельной системе при электронном возбуждении хромофора. Это взаимодействие франк-кондоновского типа отражает изменение адиабатических потенциалов при электронном возбуждении хромофора. Оператор $\hat{\Lambda} = dE(B + B^+)$ описывает взаимодействие оптического электрона хромофора со светом, а $\hat{\lambda} = \lambda(c + c^+)$ является оператором туннелирования в ДУС.

Гамильтониан фонон-туннельной системы имеет вид

$$H(\xi) = [\hbar\varepsilon + V(R)] c^+ c + H(R). \quad (4)$$

Здесь $\hbar\varepsilon$ — энергия туннелона, операторы c^+ и c порождают и уничтожают возбуждение в ДУС, т. е. туннелон, $H(R)$ — гамильтониан фононов, а $V(R)$ описывает изменение фононного гамильтониана при возбуждении ДУС, т. е. диагональное по туннельным операторам туннелон-фононное взаимодействие франк-кондоновского типа в основном электронном состоянии хромофора.

Строго говоря, к гамильтониану фонон-туннельной системы должен быть отнесен и оператор туннелирования $\hat{\lambda} = \lambda(c + c^+)$ в туннелон-фононной системе, который записан отдельным членом в формуле (2) для полного гамильтониана. Его выделение в виде отдельного члена именно в полном гамильтониане целесообразно, потому что последний используется при выводе полной системы уравнений для матрицы плотности, и можно легко проследить, к каким новым членам в этих уравнениях приводит учет оператора туннелирования.

При электронном возбуждении хромофора, как уже отмечалось выше, изменится адиабатический потенциал хромофор-фонон-туннельной системы и, следовательно, появится добавка

$$\Delta H(\xi) = [\hbar\Delta + \Delta V(R)] c^+ c + \Delta H(R) \quad (5)$$

к туннелон-фононному гамильтониану $H(\xi)$. Здесь $\hbar\Delta$ описывает изменение в расщеплении ДУС, т. е. изменение энергии туннелона. Этот параметр характеризует величину взаимодействия, квадратичного по электронным и туннелонным операторам. Величина $\Delta H(R)$ является оператором электрон-фононного взаимодействия, а $\Delta V(R)$ определяет изменение в туннелон-фононном взаимодействии при электронном возбуждении. Последнее необходимо ввести, потому что туннельные переходы в электронно-возбужденном и основном состояниях идут с разной скоростью.

Два последних члена в полном гамильтониане (2), как уже отмечалось, описывают взаимодействие хромофора с поперечным электромагнитным полем и оператор туннелирования. Действительно, если положить $\hat{\lambda} = \lambda = 0$, то в системе исчезают переходы между двумя состояниями хромофора и переходы в ДУС.

Если же положить $\hat{\lambda} \neq 0$, но оставить $\lambda = 0$, то появятся переходы в электронной системе, но будут отсутствовать туннельные переходы в ДУС. Именно для такого случая, только без учета ДУС, в статье [6] выводились уравнения для матрицы плотности. Теперь же перед нами стоит задача вывода уравнений для матрицы плотности с учетом ДУС и оператора туннелирования $\hat{\lambda} = \lambda(c + c^+)$, которая решается в следующем разделе.

3. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОН-ФОНОН-ТУННЕЛОННОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим теперь уравнение для матрицы плотности всей системы:

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \hat{\rho}], \quad (6)$$

где H описывается формулой (2). Чтобы вывести уравнения для матричных элементов из этого операторного уравнения, мы должны выбрать базис. В качестве такого базиса возьмем собственные функции оператора $H_0 + H_{\perp}$, не учитывающего туннелирование и электронные переходы. Эти функции являются произведением электронных, фононных, туннелонных функций, а также осцилляторных функций, описывающих фотоны.

Электронные функции двухуровневого хромофора определяются уравнениями

$$\begin{aligned} B^+|0\rangle &= |1\rangle, & B^+|1\rangle &= 0, \\ B|1\rangle &= 0, & B|1\rangle &= |0\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Фононные функции в основном электронном состоянии находятся из следующих двух уравнений, отвечающих разным состояниям ДУС:

$$\begin{aligned} H(R)|a\rangle &= \hbar\Omega_a|a\rangle, \\ [H(R) + V(R)]|\alpha\rangle &= \hbar\Omega_{\alpha}|\alpha\rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

а в возбужденном электронном состоянии из двух других уравнений:

$$\begin{aligned} [H(R) + \Delta H(R)]|b\rangle &= \hbar\Omega_b|b\rangle, \\ [H(R) + V(R) + \Delta V(R) + \Delta H(R)]|\beta\rangle &= \hbar\Omega_{\beta}|\beta\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Туннелонные волновые функции в основном и возбужденном электронном состоянии удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \varepsilon c^+c|0\rangle &= 0, & (\varepsilon + \Delta)c^+c|1\rangle &= 0, \\ \varepsilon c^+c|2\rangle &= \varepsilon|2\rangle, & (\varepsilon + \Delta)c^+c|3\rangle &= (\varepsilon + \Delta)|3\rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

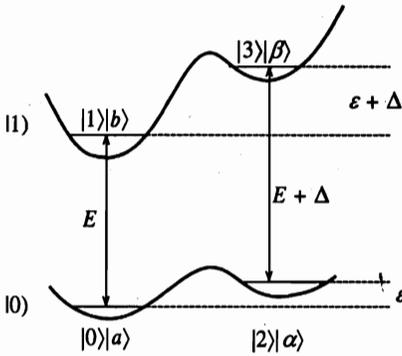


Рис. 3. Система электрон-фонон-туннельных функций и соответствующая ей система энергетических уровней

Собственными функциями $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$ гамильтониана H_{\perp} поперечного электромагнитного поля служат функции гармонического осциллятора.

Очевидно, что собственные функции гамильтониана $H_0 + H_{\perp}$ имеют следующий вид:

$$|A\rangle = |n\rangle|0\rangle|A\rangle = |n\rangle|0\rangle \begin{cases} |0\rangle|a\rangle, \\ |2\rangle|\alpha\rangle, \end{cases} \quad |B\rangle = |n-1\rangle|1\rangle|B\rangle = |n-1\rangle|1\rangle \begin{cases} |1\rangle|b\rangle, \\ |3\rangle|\beta\rangle, \end{cases} \quad (11)$$

где функции системы, состоящей из хромофора, туннелонов и фононов удовлетворяют уравнениям

$$H_0|0\rangle|A\rangle = \hbar\Omega_A|0\rangle|A\rangle, \quad H_0|1\rangle|B\rangle = (E + \hbar\Omega_B)|1\rangle|B\rangle, \quad (12)$$

где

$$\Omega_A = \begin{cases} \Omega_a, \\ \Omega_{\alpha} + \epsilon, \end{cases} \quad \Omega_B = \begin{cases} \Omega_b, \\ \Omega_{\beta} + \epsilon + \Delta. \end{cases} \quad (13)$$

Эта система функций и соответствующая ей система энергетических уровней изображены на рис. 3. Используя результаты работ [5, 6], где при выводе уравнений для матрицы плотности учитывалось спонтанное излучение, и используя базис (11), мы превращаем

операторное уравнение (6) в следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_{BA} &= -i \left(\Delta_0 + \Omega_{BA} - \frac{i}{2T_1} \right) \rho_{BA} - i \sum_{A'} \Lambda_{BA'} \rho_{A'A} + i \sum_{B'} \rho_{BB'} \Lambda_{B'A} - \\
 &\quad - i \sum_{B'} \lambda_{BB'} \rho_{B'A} + i \sum_{A'} \rho_{BA'} \lambda_{A'A}, \\
 \dot{\rho}_{AB} &= -i \left(-\Delta_0 + \Omega_{AB} - \frac{i}{2T_1} \right) \rho_{AB} - i \sum_{B'} \Lambda_{AB'} \rho_{B'B} + i \sum_{A'} \rho_{AA'} \Lambda_{A'B} - \\
 &\quad - i \sum_{A'} \lambda_{AA'} \rho_{A'B} + i \sum_{B'} \rho_{AB'} \lambda_{B'B}, \\
 \dot{\rho}_{BB'} &= -i \left(\Omega_{BB'} - \frac{i}{T_1} \right) \rho_{BB'} - i \sum_A (\Lambda_{BA} \rho_{AB'} - \rho_{BA} \Lambda_{AB'}) - \\
 &\quad - i \sum_{B''} (\lambda_{BB''} \rho_{B''B'} - \rho_{BB''} \lambda_{B''B'}), \\
 \dot{\rho}_{AA'} &= -i \Omega_{AA'} \rho_{AA'} + \frac{1}{T_1} \sum_{BB'} \langle A|B \rangle \rho_{BB'} \langle B'|A' \rangle - i \sum_B (\lambda_{AB} \rho_{BA} - \rho_{AB} \lambda_{BA'}) - \\
 &\quad - i \sum_{A''} (\lambda_{AA''} \rho_{A''A'} - \rho_{AA''} \lambda_{A''A'}).
 \end{aligned} \tag{14}$$

Здесь $\Delta_0 = \Omega - \omega_0$ есть разность электронной частоты и частоты поглощенного фотона. Входящие в эту систему матричные элементы и частоты определены соотношениями

$$\Lambda_{BA} = \langle B|A \rangle \chi = \begin{cases} \langle b|a \rangle \langle 1|0 \rangle \chi = \Lambda_{ba}, \\ \langle \beta|\alpha \rangle \langle 3|2 \rangle \chi = \Lambda_{\beta\alpha}, \end{cases} \quad \Lambda_{AB} = \Lambda_{BA}^*, \tag{15}$$

$$\lambda_{BB'} = \begin{cases} \langle b|\beta \rangle \langle 1|3 \rangle \lambda = \lambda_{b\beta}, \\ \langle \beta|b \rangle \langle 3|1 \rangle \lambda = \lambda_{\beta b}, \end{cases} \quad \lambda_{AA'} = \begin{cases} \langle a|\alpha \rangle \langle 0|2 \rangle \lambda = \lambda_{a\alpha}, \\ \langle \alpha|a \rangle \langle 2|0 \rangle \lambda = \lambda_{\alpha a}, \end{cases} \tag{16}$$

$$\Omega_{BA} = \Omega_B - \Omega_A, \quad \Omega_{BB'} = \Omega_B - \Omega_{B'}, \quad \Omega_{AA'} = \Omega_A - \Omega_{A'}. \tag{17}$$

Здесь $\chi = dE/\hbar$ — частота Раби. Подчеркнутые члены системы уравнений (12) порождены оператором туннелирования. Если отбросить подчеркнутые члены, то оставшаяся система уравнений практически совпадет с системой уравнений (19) статьи [6].

Детализируем теперь каждое из четырех уравнений системы (12). При этом введем следующие упрощающие обозначения $\rho_{b1a0} = \rho_{ba}$, $\rho_{\beta 3\alpha 2} = \rho_{\beta\alpha}$, $\rho_{b1\beta 3} = \rho_{b\beta}$, $\rho_{a0\alpha 2} = \rho_{a\alpha}$, ... для элементов матрицы плотности и сделаем два приближения. Во-первых, будем принимать во внимание только вертикальные оптические переходы, изображенные на рис. 3. Эти фотопереходы не сопровождаются одновременным туннелированием. Тогда все матричные элементы и элементы матрицы плотности, отвечающие «косым» электронным переходам, т.е. фотопереходам с туннелированием, можно положить равными нулю: $\Lambda_{a\beta} = \Lambda_{b\alpha} = \rho_{a\beta} = \rho_{b\alpha} = 0$. Во-вторых, пренебрежем также недиагональными элементами матрицы плотности, $\rho_{aa'}$, $\rho_{bb'}$, $\rho_{\alpha\alpha'}$ и $\rho_{\beta\beta'}$, которые не

актуальны, если мы рассматриваем влияние операторов $\hat{\Lambda}$ и $\hat{\lambda}$ на диагональные элементы матрицы плотности только в первом неисчезающем приближении, что мы и будем делать.

Принимая во внимание сделанные приближения, приступим к детализации каждого из четырех уравнений системы (14). В результате из первого и второго уравнений получаем

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{ba} &= -i(\Delta_0 + \Omega_{ba} - i/2T_1)\rho_{ba} - i\Lambda_{ba}(\rho_{aa} - \rho_{bb}), \\ \dot{\rho}_{\beta\alpha} &= -i(\Delta_0 + \Delta + \Omega_{\beta\alpha} - i/2T_1)\rho_{\beta\alpha} - i\Lambda_{\beta\alpha}(\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{\beta\beta}), \\ \dot{\rho}_{ab} &= -i(-\Delta_0 + \Omega_{ab} - i/2T_1)\rho_{ab} - i\Lambda_{ab}(\rho_{bb} - \rho_{aa}), \\ \dot{\rho}_{\alpha\beta} &= -i(-\Delta_0 - \Delta + \Omega_{\alpha\beta} - i/2T_1)\rho_{\alpha\beta} - i\Lambda_{\alpha\beta}(\rho_{\beta\beta} - \rho_{\alpha\alpha}).\end{aligned}\quad (18)$$

Третье уравнение превращается в следующую четверку уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{b\beta} &= -i(-\varepsilon - \Delta + \Omega_{b\beta} - i0)\rho_{b\beta} - i\lambda_{b\beta}(\rho_{\beta\beta} - \rho_{bb}), \\ \dot{\rho}_{\beta b} &= -i(\varepsilon + \Delta + \Omega_{\beta b} - i0)\rho_{\beta b} - i\lambda_{\beta b}(\rho_{bb} - \rho_{\beta\beta}), \\ \dot{\rho}_{bb} &= -\frac{\rho_{bb}}{T_1} - i\sum_a(\Lambda_{ba}\rho_{ab} - \rho_{ba}\Lambda_{ab}) - i\sum_{\beta}(\lambda_{b\beta}\rho_{\beta b} - \rho_{b\beta}\lambda_{\beta b}), \\ \dot{\rho}_{\beta\beta} &= -\frac{\rho_{\beta\beta}}{T_1} - i\sum_{\alpha}(\Lambda_{\beta\alpha}\rho_{\alpha\beta} - \rho_{\beta\alpha}\Lambda_{\alpha\beta}) - i\sum_b(\lambda_{\beta b}\rho_{b\beta} - \rho_{\beta b}\lambda_{b\beta}).\end{aligned}\quad (19)$$

И, наконец, четвертое уравнение системы (14) превращается в следующие четыре уравнения:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\alpha\alpha} &= -i(-\varepsilon + \Omega_{\alpha\alpha} - i0)\rho_{\alpha\alpha} - i\lambda_{\alpha\alpha}(\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{aa}), \\ \dot{\rho}_{\alpha a} &= -i(\varepsilon + \Omega_{\alpha a} - i0)\rho_{\alpha a} - i\lambda_{\alpha a}(\rho_{aa} - \rho_{\alpha\alpha}), \\ \dot{\rho}_{aa} &= \frac{1}{T_1}\sum_b\langle a|b\rangle\langle 0|1\rangle\rho_{bb}\langle 1|0\rangle\langle b|a\rangle - \\ &\quad - i\sum_b(\Lambda_{ab}\rho_{ba} - \rho_{ab}\Lambda_{ba}) - i\sum_{\alpha}(\lambda_{\alpha a}\rho_{\alpha a} - \rho_{\alpha\alpha}\lambda_{\alpha a}), \\ \dot{\rho}_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{T_1}\sum_{\beta}\langle \alpha|\beta\rangle\langle 2|3\rangle\rho_{\beta\beta}\langle 3|2\rangle\langle \beta|\alpha\rangle - i\sum_{\beta}(\Lambda_{\alpha\beta}\rho_{\beta\alpha} - \rho_{\alpha\beta}\Lambda_{\beta\alpha}) - \\ &\quad - i\sum_a(\lambda_{\alpha a}\rho_{\alpha a} - \rho_{\alpha\alpha}\lambda_{\alpha a}).\end{aligned}\quad (20)$$

Здесь и выше подчеркнуты члены и уравнения, которые возникли благодаря учету оператора туннелирования.

При слабой накачке эволюцию населенностей можно рассматривать, пренебрегая когерентными эффектами, что эквивалентно пренебрежению производной по времени от недиагональных элементов матрицы плотности. В нашем случае и накачка, и оператор туннелирования могут рассматриваться как малые. Поэтому в уравнениях (18) и в подчеркнутых уравнениях систем (19) и (20) можно сделать третье приближение,

положив $\dot{\rho}_{ba} = \dot{\rho}_{ab} = \dot{\rho}_{\beta\alpha} = \dot{\rho}_{\alpha\beta} = \dot{\rho}_{b\beta} = \dot{\rho}_{\beta b} = \dot{\rho}_{a\alpha} = \dot{\rho}_{\alpha a} = 0$. После этого легко найти из этих уравнений выражения для недиагональных матричных элементов и подставить найденные выражения во вторые пары уравнений (19) и (20). Получаем следующую систему балансных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{bb} &= - \left(\frac{1}{T_1} + \sum_a k_{ba} \right) \rho_{bb} + \sum_a k_{ba} \rho_{aa} - \sum_{\beta} \tau_{b\beta} \rho_{bb} + \sum_{\beta} \tau_{b\beta} \rho_{\beta\beta}, \\ \dot{\rho}_{aa} &= \frac{1}{T_1} \sum_b \langle a|b\rangle \langle 0|1\rangle \rho_{bb} \langle 1|0\rangle \langle b|a\rangle + \\ &+ \sum_b k_{ba} \rho_{bb} - \sum_b k_{ba} \rho_{aa} - \sum_{\alpha} \tau_{a\alpha} \rho_{aa} + \sum_{\alpha} \tau_{a\alpha} \rho_{\alpha\alpha}, \\ \dot{\rho}_{\beta\beta} &= - \left(\frac{1}{T_1} + \sum_{\alpha} k_{\beta\alpha} \right) \rho_{\beta\beta} + \sum_{\alpha} k_{\beta\alpha} \rho_{\alpha\alpha} + \sum_b \tau_{b\beta} \rho_{bb} - \sum_b \tau_{b\beta} \rho_{\beta\beta}, \\ \dot{\rho}_{\alpha\alpha} &= \frac{1}{T_1} \sum_{\beta} \langle \alpha|\beta\rangle \langle 2|3\rangle \rho_{\beta\beta} \langle 3|2\rangle \langle \beta|\alpha\rangle + \\ &+ \sum_{\beta} k_{\beta\alpha} \rho_{\beta\beta} - \sum_{\beta} k_{\beta\alpha} \rho_{\alpha\alpha} + \sum_a \tau_{a\alpha} \rho_{aa} - \sum_a \tau_{a\alpha} \rho_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\begin{aligned} k_{ba} &= \Lambda_{ba} \Lambda_{ab} \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Omega_{ba})^2 + (1/2T_1)^2}, \\ k_{\beta\alpha} &= \Lambda_{\beta\alpha} \Lambda_{\alpha\beta} \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Delta + \Omega_{\beta\alpha})^2 + (1/2T_1)^2} \end{aligned} \quad (22)$$

описывают вероятности оптических переходов, а

$$\tau_{b\beta} = 2\pi \lambda_{b\beta} \lambda_{\beta b} \delta(\Omega_{b\beta} - \varepsilon - \Delta), \quad \tau_{a\alpha} = 2\pi \lambda_{a\alpha} \lambda_{\alpha a} \delta(\Omega_{a\alpha} - \varepsilon) \quad (23)$$

— вероятности туннельных переходов.

Очевидно, что мы можем представить диагональные элементы матрицы плотности в системе уравнений (21) в следующем виде:

$$\rho_{aa} = \rho_a \rho_0, \quad \rho_{bb} = \rho_b \rho_1, \quad \rho_{\alpha\alpha} = \rho_{\alpha} \rho_2, \quad \rho_{\beta\beta} = \rho_{\beta} \rho_3, \quad (24)$$

где $\rho_a, \rho_b, \rho_{\alpha}, \rho_{\beta}$ являются вероятностями найти систему в соответствующем фоновом состоянии. Они удовлетворяют условию

$$\sum_a \rho_a = \sum_b \rho_b = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = \sum_{\beta} \rho_{\beta} = 1. \quad (25)$$

Подставляя формулы (24) в систему уравнений (21) и суммируя в этих уравнениях по

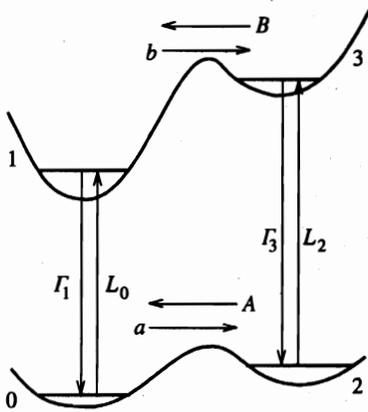


Рис. 4. Схема оптических и туннельных переходов, принимаемых во внимание системой уравнений (26)

фононным индексам, приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_1 &= -\Gamma_1 \rho_1 + L_0 \rho_0 - b \rho_1 + B \rho_3, \\
 \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1 \rho_1 - L_0 \rho_0 - a \rho_0 + A \rho_2, \\
 \dot{\rho}_3 &= -\Gamma_3 \rho_3 + L_2 \rho_2 + b \rho_1 - B \rho_3, \\
 \dot{\rho}_2 &= \Gamma_3 \rho_3 - L_2 \rho_2 + a \rho_0 - A \rho_2,
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

где

$$\Gamma_1 = 1/T_1 + L_1, \quad \Gamma_3 = 1/T_1 + L_3,
 \tag{27}$$

а коэффициенты

$$\begin{aligned}
 L_0 &= k_{10}^g = \sum_{b,a} \rho_a k_{ba} = \langle 1|0 \rangle^2 \chi^2 \sum_{b,a} \rho_a \langle b|a \rangle^2 \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Omega_{ba})^2 + (1/2T_1)^2}, \\
 L_1 &= k_{10}^e = \sum_{ba} \rho_b k_{ba}, \\
 L_2 &= k_{32}^g = \sum_{\beta,\alpha} \rho_\alpha k_{\beta\alpha} = \langle 3|2 \rangle^2 \chi^2 \sum_{\beta,\alpha} \rho_\alpha \langle \beta|\alpha \rangle^2 \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Delta + \Omega_{\beta\alpha})^2 + (1/2T_1)^2}, \\
 L_3 &= k_{32}^e = \sum_{\beta,\alpha} \rho_\beta k_{\beta\alpha}
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

описывают вероятности вынужденных оптических переходов между парами уровней (1,0) и (3,2), изображенных на рис. 4. Коэффициенты

$$\begin{aligned}
 A &= \sum_{\alpha a} \rho_\alpha r_{a\alpha} = 2\pi \sum_{\alpha a} \rho_\alpha \lambda_{a\alpha} \lambda_{\alpha a} \delta(\Omega_{a\alpha} - \varepsilon), \quad a = \sum_{\alpha a} \rho_a r_{a\alpha}, \\
 B &= \sum_{\beta b} \rho_\beta r_{b\beta} = 2\pi \sum_{\beta b} \rho_\beta \lambda_{b\beta} \lambda_{\beta b} \delta(\Omega_{b\beta} - \varepsilon - \Delta), \quad b = \sum_{\beta b} \rho_b r_{b\beta}
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

представляют искомые микроскопические выражения для вероятностей туннельных переходов между парами нижних и верхних потенциальных ям, причем вероятности b и B описывают туннелирование в возбужденном электронном состоянии, а вероятности a и A — в основном. Вероятности оптических и туннельных переходов, описываемые формулами (27)–(29), нанесены на рис. 4 возле стрелок, изображающих соответствующие переходы. Буквы A и B выбраны для обозначения вероятностей туннельных переходов из мелкой потенциальной ямы в глубокую. Эти вероятности не исчезают при нулевой температуре, и они превосходят по величине вероятности a и b переходов из глубокой ямы в мелкую, исчезающие при нулевой температуре.

4. СПОНТАННЫЕ И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЕ

Строго говоря, систему балансных уравнений (26), являющуюся главным итогом рассмотрения, проведенного в предыдущем разделе, можно было бы просто написать, руководствуясь схемой, представленной на рис. 4. Однако тогда мы не имели бы: а) микроскопических выражений для расчета констант, входящих в эти балансные уравнения и используемых далее; б) ясности в отношении того, какие приближения положены в основу системы уравнений (26). Последнюю можно рассматривать как стартовую для дальнейшего исследования.

Система уравнений (26) допускает туннелирование как в электронно-возбужденном, так и в основном состояниях хромофора. Оценим относительную роль этих процессов. Рассмотрим случай, когда возбуждение светом осуществляется только на частоте перехода 1–0, т. е. $L_2 = L_3 = 0$. Примем также, что уровень 3 на рис. 4 расположен ниже возбужденного уровня 1. Последнее условие необходимо, чтобы модель позволила рассмотреть впоследствии ситуацию, отвечающую прыжкам спектральной линии типа изображенных на рис. 1. При таком изменении модели константы B и b необходимо поменять местами, и система уравнений (26) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -(\Gamma_1 + B)\rho_1 + L_0\rho_0 + b\rho_3, \\ \dot{\rho}_3 &= B\rho_1 - (1/T_1 + b)\rho_3, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1\rho_1 - (L_0 + a)\rho_0 + A\rho_2a, \\ \dot{\rho}_2 &= a\rho_0 + \rho_3/T_1 - A\rho_2.\end{aligned}\tag{30}$$

Будем полагать, что константы, описывающие скорость переходов, удовлетворяют неравенствам

$$\Gamma \gg L_0 \gg A, B > a, b,\tag{31}$$

что обычно для реальных систем. При таком соотношении между константами процесс временной эволюции вероятностей ρ_j имеет два этапа: короткий и длительный, отражающий быструю и медленную релаксации вероятностей ρ_j . Быстрая релаксация происходит за времена порядка T_1 . После этого устанавливается квазиравновесие между населенностями ρ_1 и ρ_3 электронно-возбужденных состояний, с одной стороны, и населенностью ρ_0 , с другой. Искомую связь можно найти, положив $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_3 = 0$. Тогда,

учитывая неравенства (31), из первого и второго уравнений в (30) находим

$$\rho_1 = \frac{(1/T_1 + b)L_0\rho_0}{(\Gamma_1 + B)/T_1 + b\Gamma_1} \simeq \frac{L_0}{\Gamma_1}\rho_0, \quad \rho_3 = \frac{BL_0\rho_0}{(\Gamma_1 + B)/T_1 + b\Gamma_1} \simeq \frac{L_0}{\Gamma_1}T_1B\rho_0. \quad (32)$$

Подставляя эти формулы в оставшиеся два уравнения системы (30), приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -(\tilde{B} + a)\rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= (\tilde{B} + a)\rho_0 - A\rho_2, \end{aligned} \quad (33)$$

решением которой является

$$\rho_0(t) = \frac{A}{\tilde{B} + R} + \left[\rho_0(0) - \frac{A}{\tilde{B} + R} \right] \exp \left[-(\tilde{B} + R)t \right], \quad \rho_2(t) = 1 - \rho_0(t). \quad (34)$$

Здесь

$$\tilde{B} = \frac{L_0}{\Gamma_1}B, \quad R = A + a. \quad (35)$$

Согласно формулам (32) и (34), медленная релаксация всех населенностей определяется туннелированием как между состояниями 0 и 2, так и 1 и 3. Переход между состояниями 1 и 3 является светоиндуцированным туннелированием. Его скорость \tilde{B} пропорциональна накачке L_0 .

Рассмотрим теперь случай, когда возбуждение лазерным светом осуществляется на частоте перехода 3-2. Тогда система уравнений (26) принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(1/T_1 + B)\rho_1 + b\rho_3, \\ \dot{\rho}_3 &= B\rho_1 - (\Gamma_3 + b)\rho_3 + L_2\rho_2, \\ \dot{\rho}_0 &= \rho_1/T_1 - a\rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_3\rho_3 + a\rho_0 - (L_2 + A)\rho_2. \end{aligned} \quad (36)$$

Решаем эту систему так же, как решали систему (30). Полагая $\dot{\rho}_1 = \dot{\rho}_3 = 0$, из (36) находим

$$\rho_1 = \frac{bL_2\rho_2}{(\Gamma_3 + b)/T_1 + B\Gamma_3} \simeq \frac{L_2}{\Gamma_3}T_1b\rho_2, \quad \rho_3 = \frac{(1/T_1 + B)L_2\rho_2}{(\Gamma_3 + b)/T_1 + B\Gamma_3} \simeq \frac{L_2}{\Gamma_3}\rho_2. \quad (37)$$

С учетом этих формул оставшиеся два уравнения системы (36) принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -a\rho_0 + (\tilde{b} + A)\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= a\rho_0 - (\tilde{b} + A)\rho_2, \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$\tilde{b} = \frac{L_2}{\Gamma_3}b \quad (39)$$

описывает вклад светоиндуцированных переходов в туннелирование при совпадении линии возбуждающего света с частотой перехода 3–2. Решением системы уравнений (38) являются

$$\rho_2(t+t_0) = \frac{a}{\bar{b}+R} + \left[\rho_2(t_0) - \frac{a}{\bar{b}+R} \right] \exp \left[-(\bar{b}+R)t \right], \quad \rho_0(t+t_0) = 1 - \rho_2(t+t_0). \quad (40)$$

Имея в виду в дальнейшем рассмотреть ситуацию, изображенную на рис. 1, за начальный момент времени здесь принят не нуль, а t_0 . В разд. 7 будет показано, как с помощью формул (32) и (34), а также (37) и (40) можно описать прыжки линии типа изображенных на рис. 1.

Вероятность светоиндуцированных переходов может превосходить вероятность спонтанных. Это имеет место в ДУС, принимающих участие в процессе фотохимического выжигания стабильных спектральных провалов в неоднородно уширенных оптических полосах. Эти ДУС, как правило, описывают состояния самого хромофора, т. е. они принадлежат к типу ДУС, внесенных примесной молекулой в растворитель (extrinsic two-level systems). Очевидно, что число таких привнесенных ДУС примерно равно числу примесных центров. В этой ситуации, как показывает эксперимент, имеет место выжигание стабильного спектрального провала в неоднородно уширенной оптической полосе за счет светоиндуцированного туннелирования. Поскольку этот провал при выключенной световой накачке и низких температурах существует дни и даже недели, это свидетельствует о чрезвычайно низкой эффективности «темнового» туннелирования в основном электронном состоянии, т. е. малости констант A и a в этой привнесенной ДУС. Следовательно, в таких ДУС светоиндуцированным туннелированием пренебречь нельзя.

Однако в полимере и стекле существуют и другие, присущие растворителю, ДУС (intrinsic two-level systems), существование которых не обусловлено наличием в полимере примеси. Число таких ДУС огромно и может существенно превосходить число примесных центров. Если рассматриваемая пока единственная ДУС имеет такую природу, то константы спонтанного туннелирования b и B в этой ДУС при возбужденном хромофоре сопоставимы по величине с константами туннелирования A и a в основном состоянии. Тогда при малых интенсивностях накачки, согласно формулам (35) и (39), светоиндуцированными переходами между состояниями 1 и 3 можно пренебречь, так как $L/\Gamma \ll 1$. Такая ситуация реализуется для хромофора, взаимодействующего с ДУС полимеров и стекол. Однако возникает проблема учета взаимодействия хромофора со множеством неравновесных ДУС, присущих полимеру. Она рассматривается в двух следующих разделах.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОДНОЙ ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМОЙ

Прежде чем решать одну из центральных задач данной статьи — учет взаимодействия с огромным числом неравновесных ДУС — предельно упростим систему уравнений (30), принимающую во внимание только одну ДУС. Пренебрегая туннельными переходами в возбужденном электронном состоянии, что для ДУС, принадлежащей полимеру, сделать можно, мы переходим от системы уравнений (30) к следующей упро-

щенной системе:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -\Gamma_1\rho_1 + L_0\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1\rho_1 - L_0\rho_0 - a\rho_0 + A\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= a\rho_0 - A\rho_2,\end{aligned}\quad (41)$$

которая легко решается точно, однако получаются довольно громоздкие формулы. С учетом неравенств (31) и в нулевом приближении по малому отношению R/Γ это точное решение может быть упрощено и представлено в следующем виде

$$\begin{aligned}\rho_1(t) &= n_1(t) - n_1(\infty)p_2(t), \\ \rho_2(t) &= n_0(\infty)p_2(t), \\ \rho_0(t) &= 1 - \rho_1(t) - \rho_2(t) = n_0(t) - n_0(\infty)p_2(t) + n_1(\infty)p_2(t),\end{aligned}\quad (42)$$

где функции

$$n_1(t) = \frac{L_0}{\Gamma + L_0} \{1 - \exp[-(\Gamma_1 + L_0)t]\}, \quad n_0(t) = 1 - n_1(t) \quad (43)$$

описывают эволюцию вероятностей, обусловленную лазерной накачкой, но при «выключенном» механизме туннелирования, а функции

$$p_2(t) = \frac{a}{R}(1 - e^{-Rt}), \quad p_0(t) = 1 - p_2(t), \quad (44)$$

наоборот, определяют эволюцию вероятностей, обусловленную туннелированием, но при «выключенной» накачке. Именно эта возможность разделения релаксации в электронных и туннельных степенях свободы в приближенных формулах (42) позволяет в дальнейшем получить сравнительно простое обобщение на случай многих ДУС полимера.

Учитывая, что $p_2(0) = 0$ и при временах порядка Γ^{-1} функция $p_2(t)$ достигает лишь величины порядка $R/\Gamma \ll 1$, мы можем в пределах оговоренной точности провести в формулах (42) замену

$$n_0(\infty)p_2(t) \rightarrow n_0(t)p_2(t), \quad n_1(\infty)p_2(t) \rightarrow n_1(t)p_2(t), \quad (45)$$

после которой формулы (42) приобретают вид

$$\begin{aligned}\rho_1(t) &= n_1(t)p_0(t), \quad \rho_2(t) = n_0(t)p_2(t), \\ \rho_0(t) &= n_1(t)[1 - p_0(t)] + n_0(t)p_0(t).\end{aligned}\quad (46)$$

Эти формулы с точностью до очень малого отношения R/Γ совпадают с формулами (42), найденными из точного решения системы уравнений (41). Преимущество формул (46) над точным решением системы уравнений (41) состоит в том, что они построены из функций $n_{1,0}(t)$ и $p_{0,2}(t)$, которые находятся при условии, что туннелирование и лазерная накачка не влияют друг на друга. Это преимущество формул (46) дает возможность сформулировать рецепт, позволяющий построить приближенное решение и в том случае, когда хромофор взаимодействует со многими ДУС и поэтому точное решение соответствующей системы найти очень трудно.

Рецепт нахождения приближенного решения основан на том, что система уравнений (30) содержит два почти независимых блока: «электронный» блок, содержащий большие релаксационные константы Γ и L , и «туннельный» блок, содержащий относительно малые релаксационные константы A и a .

а) Сначала, пренебрегая константами туннелирования в (41), мы решаем систему уравнений с электронными константами:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -\Gamma_1 \rho_1 + L_0 \rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1 \rho_1 - L_0 \rho_0. \end{aligned} \tag{47}$$

Решение обозначаем в дальнейшем как $n_{1,0}(t)$. Это решение электронного блока правильно описывает поведение точных вероятностей при малых временах $t \sim \Gamma^{-1}$.

б) Затем, пренебрегая лазерной накачкой и константой электронной релаксации, мы переходим от системы (41) к системе уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_0 &= -a \rho_0 + A \rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= a \rho_0 - A \rho_2, \end{aligned} \tag{48}$$

решение которой обозначаем как $p_{0,2}(t)$. Это решение туннельного блока описывает эволюцию системы при больших временах $t \sim R^{-1}$.

в) И, наконец, как мы убедились выше, комбинируя решения систем (47) и (48) в соответствии с формулой (46), можно построить приближенное решение, которое будет мало отличаться от точного решения системы (41) во всем временном интервале.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО МНОЖЕСТВОМ ДВУХУРОВНЕВЫХ СИСТЕМ

Используем найденный выше рецепт нахождения приближенных функций сначала для системы, состоящей из хромофора, взаимодействующего с двумя ДУС. Поскольку одна ДУС имеет два квантовых состояния, то система из двух ДУС имеет четыре квантовых состояния. На рис. 5 показаны четыре состояния двух ДУС в основном и возбужденном электронном состояниях хромофора. Перенумеруем эти состояния, как показано на рис. 5.

В разд. 3 мы совершили переход от бесконечномерной системы уравнений (14) к системе (26), состоящей всего из четырех уравнений; причем попутно мы нашли формулы для релаксационных констант. Такую же процедуру упрощения можно реализовать

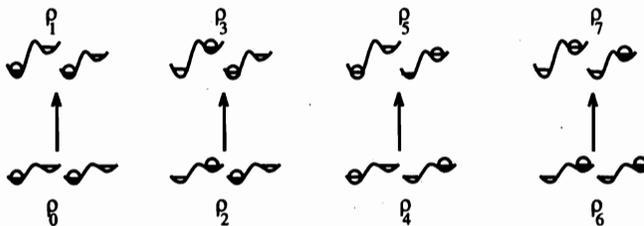


Рис. 5. Возможные квантовые состояния системы из двух ДУС и возможные оптические переходы без туннелирования

и в случае хромофора, взаимодействующего с двумя ДУС. Однако теперь вместо системы из четырех уравнений мы приходим к системе из восьми уравнений, так как число состояний двух ДУС при наличии двух электронных состояний, согласно рис. 5, равно восьми.

Будем, как и прежде, ограничиваться учетом только вертикальных оптических переходов, т. е. таких, при которых не происходит одновременно туннелирование. К таким вертикальным переходам относятся только переходы, изображенные на рис. 5. Все остальные оптические переходы будут сопровождаться туннелированием в одной из ДУС, т. е. будут маловероятны.

Состояния ДУС в данном электронном состоянии могут быть связаны только оператором туннелирования $\hat{\lambda} = \lambda(c + c^+)$. Поскольку этот оператор линеен по операторам рождения и уничтожения туннелона, то он может связать только состояния, отличающиеся одним туннелоном, т. е. следующие:

$$\underbrace{\rho_0 - \rho_2 - \rho_6 - \rho_4}, \quad \underbrace{\rho_1 - \rho_3 - \rho_7 - \rho_5}.$$

Все эти комментарии позволяют понять, почему система из хромофора и двух ДУС описывается следующей системой из восьми уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(\Gamma_1 + b + b')\rho_1 + L_0\rho_0 + B\rho_3 + B'\rho_5, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1\rho_1 - (L_0 + a + a')\rho_0 + A\rho_2 + A'\rho_4, \\ \dot{\rho}_3 &= -(\Gamma_3 + B + b')\rho_3 + L_2\rho_2 + b\rho_1 + B'\rho_7, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_3\rho_3 - (L_2 + A + a')\rho_2 + a\rho_0 + A'\rho_6, \\ \dot{\rho}_5 &= -(\Gamma_5 + B' + b)\rho_5 + L_4\rho_4 + b'\rho_1 + B\rho_7, \\ \dot{\rho}_4 &= \Gamma_5\rho_5 - (L_4 + A' + a)\rho_4 + a'\rho_0 + A\rho_6, \\ \dot{\rho}_7 &= -(\Gamma_7 + B' + B)\rho_7 + L_6\rho_6 + b'\rho_3 + b\rho_5, \\ \dot{\rho}_6 &= \Gamma_7\rho_7 - (L_6 + A' + A)\rho_6 + a'\rho_2 + a\rho_4, \end{aligned} \quad (49)$$

где вероятности туннелирования b, B, a, A в одной ДУС определены формулами (29) и (23), штрихованные вероятности туннелирования, относящиеся ко второй ДУС, определены аналогичными выражениями. Коэффициенты

$$\begin{aligned} L_0 &= k_{10}^g, & L_2 &= k_{32}^g, & L_4 &= k_{54}^g, & L_6 &= k_{76}^g, \\ L_1 &= k_{10}^e, & L_3 &= k_{32}^e, & L_5 &= k_{54}^e, & L_7 &= k_{76}^e \end{aligned} \quad (50)$$

определяют вероятности вынужденных вертикальных переходов, изображенных на рис. 5.

Обратимся опять к случаю, когда лазерное возбуждение осуществляется на частоте перехода 1-0. Пренебрегая светоиндуцированным туннелированием, полагаем $b = B =$

$= b' = B' = 0$. Тогда система уравнений (49) принимает упрощенный вид:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -\Gamma_1 \rho_1 + L_0 \rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= \Gamma_1 \rho_1 - L_0 \rho_0 - (a + a') \rho_0 + A \rho_2 + A' \rho_4, \\ \dot{\rho}_2 &= \frac{a}{\Gamma_2} \rho_0 - (A + a') \rho_2 + A' \rho_6, \\ \dot{\rho}_4 &= \frac{a'}{\Gamma_4} \rho_0 - (A' + a) \rho_4 + A \rho_6, \\ \dot{\rho}_6 &= \frac{a'}{\Gamma_6} \rho_2 + a \rho_4 - (A' + A) \rho_6.\end{aligned}\quad (51)$$

Эта система уравнений, как и система (30), тоже имеет электронный и туннельный блоки, причем увеличился в размере лишь туннельный блок. Поскольку приведенный выше рецепт основан именно на нахождении отдельных решений для блоков и дальнейшем комбинировании этих решений, мы можем применить его для написания приближенного решения этой системы уравнений. Поскольку электронный блок не изменился, выражения для населенностей n_1 и n_0 останутся прежними. Изменится лишь медленно меняющееся со временем решение, вытекающее из туннельного блока. Приближенное решение принимает вид

$$\begin{aligned}\rho_1(t) &= n_1(t) P_0(t), \quad \rho_2(t) = n_0(t) P_2(t), \quad \rho_4(t) = n_0(t) P_4(t), \quad \rho_6(t) = n_0(t) P_6(t), \\ \rho_0(t) &= n_1(t) [1 - P_0(t)] + n_0(t) P_0(t).\end{aligned}\quad (52)$$

Здесь населенности ρ_0 и ρ_1 уровней, связанных непосредственно возбуждающим светом, практически не изменили своего вида. Новые выражения для населенностей уровней 4 и 6, не затрагиваемых светом непосредственно, строятся так же, как и «старая» населенность ρ_2 . Очевидно, что вероятности туннелирования P_A удовлетворяют теперь системе уравнений

$$\begin{aligned}\dot{P}_0 &= -(a + a') P_0 + A P_2 + A' P_4, \\ \dot{P}_2 &= -(A + a') P_2 + a P_0 + A' P_6, \\ \dot{P}_4 &= -(a + A') P_4 + a' P_0 + A P_6, \\ \dot{P}_6 &= -(A + A') P_6 + a' P_2 + a P_4,\end{aligned}\quad (53)$$

решением которой являются

$$P_0 = p_0 p'_0, \quad P_2 = p_2 p'_0, \quad P_4 = p_0 p'_2, \quad P_6 = p_2 p'_2, \quad (54)$$

где множители суть вероятности, относящиеся к каждой ДУС и удовлетворяющие уравнениям

$$\begin{aligned}p_0 &= -a p_0 + A p_2, \quad p'_0 = -a' p'_0 + A' p'_2, \\ p_2 &= a p_0 - A p_2, \quad p'_2 = a' p'_0 - A' p'_2.\end{aligned}\quad (55)$$

Вероятности подчинены условиям

$$P_0 + P_2 + P_4 + P_6 = (p_0 + p_2)(p'_0 + p'_2) = 1. \quad (56)$$

Формулы (52) дают искомое приближенное решение системы уравнений (51), принимающей во внимание возбуждение на частоте перехода 1-0. Аналогично может быть рассмотрен случай, когда возбуждение осуществляется на частоте перехода 3-2. Тогда вместо формул (52) приходим к выражениям

$$\begin{aligned} \rho_3(t) &= n_3(t)P_2(t), \quad \rho_0(t) = n_2(t)P_0(t), \quad \rho_4(t) = n_2(t)P_4(t), \quad \rho_6(t) = n_2(t)P_6(t), \\ \rho_2(t) &= n_3(t)[1 - P_2(t)] + n_2(t)P_2(t), \end{aligned} \quad (57)$$

где

$$n_3(t) = \frac{L_2}{\Gamma_3 + L_2} \{1 - \exp[-(\Gamma_3 + L_2)t]\}, \quad n_2(t) = 1 - n_3(t), \quad (58)$$

и которые отличаются от формул (52) заменой индексов 0 и 1 соответственно на 2 и 3.

Очевидно, что дальнейшее увеличение числа ДУС приведет лишь к дальнейшему увеличению размеров туннельного блока без изменения электронного. Поэтому формулы для случая, когда хромофор взаимодействует со множеством ДУС, легко получаются тривиальным обобщением последних формул. Для этого запишем приведенные выше формулы для возбуждения на частоте, соответствующей переходу $N \leftarrow M$, в следующей форме:

$$\begin{aligned} \rho_N(t) &= n_N(t)P_M(t), \quad \rho_{M'}(t) = n_M(t)P_{M'}(t) \quad (M' \neq M), \\ \rho_M(t) &= n_N(t)[1 - P_M(t)] + n_M(t)P_M(t), \end{aligned} \quad (59)$$

которая пригодна и для случая, когда хромофор взаимодействует с N_0 ДУС. Однако при этом вероятность $P_M(t)$ есть уже произведение N_0 соответствующих одночастичных вероятностей $p_j(t)$.

7. ДВУХФОТОННЫЙ КОРРЕЛЯТОР

В выражении для двухфотонного коррелятора присутствует вероятность реализации того возбужденного электронного состояния, которое достигается поглощением лазерного фотона. Следовательно, при возбуждении лазером перехода $N \leftarrow M$ выражение для двухфотонного коррелятора имеет вид

$$p(t) = \frac{\rho_N(t)}{T_1}. \quad (60)$$

Подставляя в (60) первую из формул (59), а также используя неравенство $L_M/\Gamma \ll 1$, мы можем представить двухфотонный коррелятор в виде

$$p(t) = \frac{n_N(t)P_M(t)}{T_1} \simeq \frac{L_M P_M}{T_1 \Gamma_N} [1 - \exp(-\Gamma_N t)] \simeq L_M P_M [1 - \exp(-t/T_1)]. \quad (61)$$

Оптические переходы на рис. 5 и соответствующие им лоренцианы L_0, L_2, L_4, \dots имеют различные резонансные частоты. При сканировании частоты возбуждающего лазера главную роль будет играть тот лоренциан, чья резонансная частота наиболее близка к

лазерной частоте. Имея в виду это обстоятельство, мы можем формулу (61) переписать в виде

$$p(t) = k(\Delta_0, t, T) [1 - \exp(-t/T_1)], \quad (62)$$

где

$$k(\Delta_0, t, T) = \sum_M L_M P_M(t) \quad (63)$$

есть фактически коэффициент поглощения света молекулой, зависящий от частотной расстройки Δ_0 , температуры T и времени t , отмеренного от момента испускания первого фотона пары. При стремлении этого времени к бесконечности функция $k(\Delta_0, \infty, T)$ описывает обычный коэффициент поглощения света молекулой, взаимодействующей с фононами и равновесными ДУС. Подставляя в последнюю формулу выражение для L_M , определенное формулами (28), преобразуем его следующим образом:

$$\begin{aligned} k(\Delta_0, t, T) &= \sum_{N,M} P_M(t) k_{NM} = \\ &= \chi^2 \sum_{N,M} P_M(t) \langle N|M \rangle^2 \sum_{b,a} \rho_a \langle b|a \rangle^2 \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Omega_{ba} + \Omega_{NM})^2 + (1/2T_1)^2} + \\ &+ \chi^2 \sum_{N,M} P_M(t) \langle N|M \rangle^2 \sum_{\beta,\alpha} \rho_\alpha \langle \beta|\alpha \rangle^2 \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Omega_{\beta\alpha} + \Omega_{NM})^2 + (1/2T_1)^2} = \\ &= \chi^2 \sum_{B,A} w_A(t, T) \langle B|A \rangle^2 \frac{1/T_1}{(\Delta_0 + \Omega_{BA})^2 + (1/2T_1)^2}, \end{aligned} \quad (64)$$

где вероятность

$$w_A(t, T) = P_M(t) \rho_A(T) = P_M(t) \left\{ \begin{array}{l} \rho_a \\ \rho_\alpha \end{array} \right\} \quad (65)$$

реализации A -состояния туннелон-фононной системы зависит от времени и температуры.

Последние две формулы учитывают влияние всех ДУС полимера, как равновесных, так и неравновесных на оптический переход через интегралы перекрывания $\langle N|M \rangle$ и вероятности $P_M(t)$. Зависимость вероятностей от времени определяется только неравновесными ДУС через их вероятности туннелирования $R = a + A$.

Вычисление формы оптической полосы поглощения по формуле (64) с равновесными фононами и туннелонами проводилось в работах [7, 8] в рамках динамического подхода, опирающегося лишь на гамильтониан системы. В работах [9–11] была принята во внимание также и неравновесность ДУС, приводящая к зависимости вероятностей $P_M(t)$ от времени. Было показано, что

$$k(\Delta_0, t, T) = 2\chi^2 \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta_0, t, T, x) \exp\left(-\frac{|x|}{2T_1}\right) dx, \quad (66)$$

где дипольный коррелятор хромофора, взаимодействующего с неравновесными ДУС, описывается следующим выражением [10, 11]:

$$I(\Delta_0, t, T, x) = \prod_j^{N_0} I_j(\Delta_0, t, T, x) = \exp \left[i(\Delta_0 - \delta)x - \frac{|x|\gamma}{2} \right] \prod_j^{N_0} \{ 1 - C_j(t, T) [1 - \exp(-i\Delta_j x - |x|R_j)] \}, \quad (67)$$

где

$$C_j = \frac{\Delta_j}{\Delta_j - iR_j} p_j(t, T), \quad (68)$$

$$\delta = \sum_{j=1}^{N_0} \frac{R_j^2 \Delta_j}{\Delta_j^2 + R_j^2} p_j(1 - p_j), \quad \frac{\gamma}{2} = \sum_{j=1}^{N_0} \frac{R_j \Delta_j^2}{\Delta_j^2 + R_j^2} p_j(1 - p_j), \quad (69)$$

$$p_j = \frac{1}{\exp(\hbar\varepsilon_j/kT) + 1} [1 - \exp(-R_j t)], \quad (70)$$

а $\hbar\varepsilon_j$, Δ_j и R_j суть расщепление, изменение в расщеплении при электронном возбуждении хромофора и константа релаксации j -й ДУС.

Необходимо отметить, что дипольный коррелятор $I(x)$, описываемый формулой (67), предсказывает лоренцевский характер линий независимо от типа электростатического взаимодействия между хромофором и ДУС. И действительно, линии одиночных молекул и спектральные провалы имеют лоренцевскую форму. С другой стороны, коррелятор $I(x)$ ранее неоднократно рассчитывался в рамках стохастического подхода [12–16] и форма линии, получаемая с использованием $I(x)$, оказывалась зависящей от типа взаимодействия. Такое различие результатов объясняется тем, что в работах [12–16] туннелон-фононное взаимодействие учитывалось только частично путем введения конечного времени жизни $1/R$ туннелона. Влияние же этого взаимодействия на амплитуды электрон-туннелонных переходов фактически не принималось во внимание, что эквивалентно равенству $C_j = p_j$ в формуле (67). Затухающий множитель перед знаком произведения в формуле (67) также не появляется в стохастических теориях [12–16]. Именно с этими двумя различиями связаны несовпадения в предсказаниях одной и другой теорий относительно формы линий и влияния на нее разных типов взаимодействия между хромофором и ДУС.

Согласно формуле (67) динамической теории огромное число удаленных от хромофора ДУС с малыми Δ_j не вносят вклада в произведение по j из-за обрезывающего действия функции C_j . Вместе с тем они дадут существенный вклад в константу дефазировки $\gamma/2$. В стохастических теориях, наоборот, именно огромное число удаленных ДУС вносит решающий вклад в произведение по j , что и приводит к уширению полосы. Уширение полосы, вытекающее из произведения по j , действительно сильно зависит от типа взаимодействия хромофор — ДУС. Подробнее разница между стохастическим и динамическим подходами к проблеме уширения линий обсуждается в работе [11].

Формула (69) для $\gamma/2$ описывает скорость оптической дефазировки, обусловленную взаимодействием хромофора со всеми ДУС полимера. Полная же скорость оптической дефазировки задается следующей формулой:

$$\frac{1}{T_2(t, T)} = \frac{\gamma_{ph}(T)}{2} + \frac{\gamma(t, T)}{2} + \frac{1}{2T_1}, \quad (71)$$

где первый член порожден электрон-фононным взаимодействием, а второй — взаимодействием с равновесными и неравновесными ДУС полимера. Только второе слагаемое определяет зависимость скорости оптической дефазировки от времени, что и называется спектральной диффузией. Оно зависит линейно от температуры и логарифмически от времени [11, 15–17]. Появление спектральной диффузии в выражении для скорости оптической дефазировки и, следовательно, в выражении для двухфотонного коррелятора есть главный результат учета взаимодействия молекулы со множеством неравновесных ДУС.

Применим теперь общую формулу (62) к хромофору, оптическая полоса которого состоит из двух линий. Это означает, что хромофор сильно взаимодействует с одной ДУС из своего локального окружения, т. е. произведение в формуле (67) сводится к одному члену. Схема энергетических уровней этой системы представлена на рис. 4. В этом случае

$$k(t, T) = L_0 p_0 + L_2 p_2 = 2\chi^2 [p_0(t)L(\omega) + p_2(t)L(\omega - \Delta)], \quad (72)$$

где

$$L(\omega) = \frac{1/T_2(t, T)}{\omega^2 + 1/T_2^2(t, T)}. \quad (73)$$

Здесь частота чисто электронного перехода принята за нуль. Взаимодействие с огромным числом ДУС полимера отражено в том, что T_2 зависит от времени. Вероятности $p_j(t)$ имеют вид

$$p_2(t + t_0) = f + [p_2(t_0) - f]e^{-Rt}, \quad p_0(t + t_0) = 1 - p_2(t + t_0). \quad (74)$$

Здесь $f = a/R = [\exp(\hbar\varepsilon/kT) + 1]^{-1}$ есть равновесная населенность.

Пусть частота лазерной линии совпадает с частотой перехода 1–0. Тогда в момент t_0 регистрации испущенного фотона, принимаемый за нуль, вероятность $p_2(t_0 = 0) = 0$. При возбуждении в максимум линии 1–0, когда $\omega = 0$ и вкладом второго лоренциана можно пренебречь, формула (62) для двухфотонного коррелятора принимает вид

$$p(t) = 2\chi^2 T_2(t, T) [1 - \exp(-t/T_1)] [1 - f(1 - e^{-Rt})]. \quad (75)$$

Коррелятор является произведением трех функций времени. Как было показано в работах [11, 15–17] часть оптической дефазировки $\gamma(t, T)$, обусловленная взаимодействием со множеством ДУС полимера, описывается логарифмическим временным законом. Поэтому в (75) можно положить

$$\frac{1}{T_2} = \frac{100}{T_1} [1 + 10^{-2} \ln(R_2 t)]. \quad (76)$$

Такого рода логарифмическое уширение спектральной линии молекулы в полимере действительно было обнаружено в экспериментах по выжиганию стабильных провалов [16]. В (76) $R_2 \simeq 10^{10} \text{ с}^{-1}$ определяет значение наибольшей константы туннелирования в ДУС полимеров, а коэффициент перед логарифмом определяет отношение величины полуширины $\gamma(t, T)$, вызванной спектральной диффузией, к величине полуширины γ_{ph} , обусловленной взаимодействием с фононами.

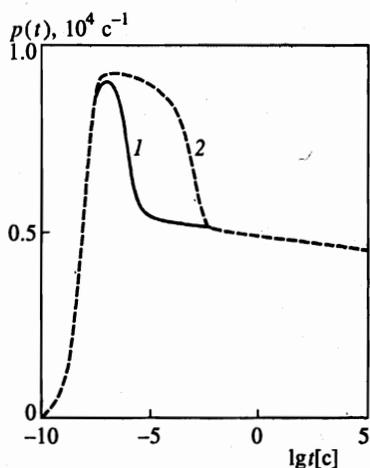


Рис. 6. Проявление в двухфотонном корреляторе спектральной диффузии и релаксации, отвечающей прыжкам в ДУС: $R = 10^6 \text{ с}^{-1}$ (1) и 10^3 с^{-1} (2)

На рис. 6 представлена зависимость двухфотонного коррелятора (75) от времени t между парой испущенных фотонов. Экспоненциальная релаксация ДУС из локального окружения хромофора, описываемая третьим множителем в (75), выглядит на рис. 6 сглаженной ступенькой, занимающей примерно один порядок величины в логарифмической временной шкале, а спектральная диффузия обуславливает линейную зависимость двухфотонного коррелятора в логарифмической шкале времени.

Рассмотрим теперь, каким образом данная теория объясняет прыжки спектральной линии, типа изображенных на рис. 1. Эти прыжки линии можно рассматривать как выжигание спектральной линии одиночной молекулы. Действительно, это явление, перенесенное на ансамбль молекул приводит к выжиганию спектрального провала в неоднородно уширенной полосе молекулярного ансамбля. Выжигание стабильных провалов осуществляется, когда подавлены туннельные переходы в основном электронном состоянии хромофора, т. е. $a = A \simeq 0$. Рассмотрим именно такой случай при возбуждении лазером перехода 1-0. Тогда, учитывая, что в момент регистрации первого фотона, принимаемый за нуль, $\rho_0(0) = 1$, мы с помощью формул (32) и (34) приходим к следующему выражению для двухфотонного коррелятора:

$$p(t) = \frac{\rho_1(t) + \rho_3(t)}{T_1} \simeq L_0 \exp(-\bar{B}t). \quad (77)$$

При $\bar{B}t_0 \gg 1$ свечение иссякает. Следовательно, в случайные времена порядка t_0 будет происходить перескок спектральной линии в новую спектральную позицию. И действительно, переключив лазер после исчезновения линии 1-0 на частоту перехода 3-2, мы снова начнем регистрировать излучение, так как согласно формулам (37) и (40) двухфотонный коррелятор при таком возбуждении имеет вид

$$p(t + t_0) = \frac{\rho_1(t + t_0) + \rho_3(t + t_0)}{T_1} \simeq L_2 \exp(-\bar{b}t). \quad (78)$$

При выводе этой формулы мы учли, что $\rho_2(t_0) = 1$ в начальный момент t_0 возбуждения перехода 3-2. Из формул (77) и (78) для корреляторов следует, что $1/\bar{B}$ есть среднее «время жизни» линии перехода 1-0, а $1/\bar{b}$ — линии перехода 3-2. В принципе эти сред-

ние времена могут быть найдены и путем соответствующей обработки результатов однофотонных измерений, о которых речь шла в начале статьи. Однако в более сложных ситуациях, чем рассмотренная выше, сделать это совсем не просто.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным результатом данной работы является разработка метода, позволяющего учесть влияние взаимодействия молекулы с огромным числом неравновесных ДУС полимера на двухфотонный коррелятор. Для этого в разд. 3–6 проведен подробный теоретический анализ вопроса, каким образом взаимодействие с неравновесными ДУС полимера может быть принято во внимание в системе уравнений для матрицы плотности системы, состоящей из двухуровневой молекулы, фононов и долгоживущих возбуждений в ДУС. На основе результатов этого анализа в разд. 7 выведено теоретическое выражение (62) для двухфотонного коррелятора, учитывающее релаксацию не только ДУС из ближайшего окружения рассматриваемой молекулы, но и релаксацию всех ДУС полимера. Вся нетривиальная информация о релаксации ДУС сосредоточена в функции $k(\Delta_0, t, T)$, которая при $t \rightarrow \infty$ превращается в обычный коэффициент поглощения света.

Основные физические результаты работы иллюстрирует рис. 6, согласно которому в двухфотонном корреляторе проявляются как экспоненциальная релаксация ДУС из локального окружения молекулы, так и релаксация всех ДУС полимера. Первая проявляется в виде сглаженных ступенек, а релаксация всех ДУС полимера проявляется в логарифмической зависимости скорости $1/T_2$ оптической дефазировки от времени, т. е. в линейном спаде коррелятора на рис. 6.

Изменяя частоту света возбуждающего лазера, можно провести с помощью коррелятора тщательное измерение контура весьма сложной оптической полосы одиночной молекулы, а изменяя временной интервал между двумя регистрируемыми фотонами, можно измерить как быструю, так и медленную релаксации ДУС.

Метод, основанный на измерении двухфотонных корреляторов в спектроскопии одиночных молекул, имеет явные преимущества перед обычным однофотонным методом измерения поглощения.

В однофотонных методах измерения практически невозможно наблюдать зависимость скорости $1/T_2$ оптической дефазировки от времени, т. е. спектральную диффузию. В выражении же для двухфотонного коррелятора эта зависимость может быть легко измерена.

Автор благодарит Л. Б. Ершову за полезные замечания по тексту статьи, а Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 97-02-17285) за финансовую поддержку данного исследования.

Литература

1. *Single Molecule Optical Detection, Imaginig and Spectroscopy*, ed. by T. Basche, W. E. Moerner, M. Orrit, and U. Wild, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997).
2. W. E. Moerner and T. Basche, *Angew. Chem.* **32**, 457 (1993).
3. P. Thenio, A. B. Myers, and W. E. Moerner, *J. Lumines.* **56**, 1 (1993).
4. L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown, and J. Bernard, *J. Lumines.* **56**, 15 (1993).
5. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **113**, 1606 (1998).
6. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **98**, 1045 (1990).
7. Н. Н. Зайцев, И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **104**, 4042 (1993).
8. D. V. Donskoi, N. N. Zaitsev, and I. S. Osad'ko, *Chem. Phys.* **176**, 135 (1993).
9. I. S. Osad'ko and N. N. Zaitsev, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 82 (1996).
10. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **109**, 805 (1996).
11. I. S. Osad'ko and N. N. Zaitsev, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 138 (1998).
12. R. Klauder and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 912 (1962).
13. B. D. Laikhtman, *Phys. Rev. B* **31**, 490 (1985).
14. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ* **88**, 2171 (1985).
15. W. Breinl, J. Friedrich, and D. Haarer, *J. Chem. Phys.* **81**, 3915 (1984).
16. K. Littau, Y. S. Bay, and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **92**, 4145 (1990).
17. I. S. Osad'ko, *Mol. Cryst.-Liq. Cryst.* **291**, 45 (1996).