

Возможности спектроскопии пробного поля для определения структуры возбужденных состояний в кооперативной системе двух органических молекул

Е. А. Тарасевич^{†*1)}, М. Г. Гладуш[†]

[†] Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение, 108840 Троицк, Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 июня 2024 г.

После переработки 29 июня 2024 г.

Принята к публикации 30 июня 2024 г.

Рассмотрен вопрос о применимости метода измерения спектров усиления и ослабления слабого лазерного пучка в системе квантовых излучателей, возбуждаемых резонансным управляющим полем, для изучения кооперативной фотолюминесценции. Приведены результаты расчета спектров усиления и ослабления пробного сигнала в системе двух квантовых излучателей с диполь-дипольным взаимодействием. Расчеты проведены для условий наблюдения кооперативной фотолюминесценции пары примесных молекул, как описанных в литературе, так и близких к ним. Полученные зависимости показывают структуру возбужденных коллективных состояний молекул, которая может быть использована для восстановления положений молекул в матрице и определения разницы их фотофизических свойств. Таким образом, усиление и ослабление пробного сигнала может использоваться для анализа фотолюминесценции квантово-спутанных частиц и для преобразования световых сигналов.

DOI: 10.31857/S1234567824140039, EDN: LDRFIQ

1. Введение. Фотолюминесценция (ФЛ) двух сильно скоррелированных квантовых излучателей (КИ) уже несколько десятилетий является предметом исследований в квантовой оптике и смежных областях. Известно, что взаимодействие между КИ на субволновых расстояниях при воздействии на них непрерывного лазерного пучка приводит к образованию коллективных возбужденных состояний. Времена жизни таких возбуждений могут быть меньше или больше времен жизни собственных состояний КИ. Их радиационный распад лежит в основе кооперативной фотолюминесценции (КФЛ), которая может наблюдаться как ансамблевое каскадное, сверх- или субизлучение [1–6]. Первое экспериментальное наблюдение КФЛ двух примесных органических молекул было описано в 2002 г. в работе [4]. В последние годы наметился заметный прогресс в возможностях создания, регистрации и манипулирования коллективными состояниями молекулярных пар внутри твердотельных сред при криогенной температуре [5, 6]. Эксперименты [4–6] подтвердили общие особенности КФЛ, предсказанные теоретически. Регистрация и анализ КФЛ проводился с использованием методов криогенной спектро-наноскопии одиночных

КИ (см. обзоры [7, 8]). В их основе лежит измерение спектров возбуждения ФЛ, то есть зависимости полной интенсивности флуоресцентного испускания КИ от частоты возбуждающего лазерного пучка. В [4–6] показано, что контур возбуждения КФЛ одиночной “точечной” пары молекул имеет три максимума, которые соответствуют каскадному, сверх- и субизлучательному типу свечения. Таким образом, реализация каждого варианта режима КФЛ обусловлена режимом генерации перестраиваемого возбуждающего лазера. Также была показана разница в статистике флуоресцентных фотонов (группировка и антигруппировка) для различных участков спектра возбуждения КФЛ. Измерения проводились со следующими системами: молекулы террилена (Tr) в кристалле пара-терфенила [4], молекулы дибензантатрена (DBATT) в слое поликристаллического нафталина [5] и молекулы дибензотеррилена (DBT) в кристалле антрацена [6].

Общим выводом, следующим из экспериментальных работ, можно считать, что КФЛ двух органических примесных молекул может быть описана как взаимодействие двухуровневых КИ (ДУИ). Применимость приближения ДУИ для одиночной молекулы была подтверждена в эксперименте по изучению резонансной ФЛ с молекулами DBATT в

¹⁾ e-mail: ekatri.smirnova@gmail.com

n-тетрадекане [9]. Авторы работы зарегистрировали в спектре испускания ФЛ хорошо разрешенный триплет Апанасевича–Моллоу [10, 11]. Определенность модели примесной молекулы дает возможность осуществить оценку перспектив изучения особенностей кооперативных систем методами эмиссионной и абсорбционной оптической спектроскопии. Одним из подходов может быть метод регистрации усиления и ослабления перестраиваемого по частоте пробного сигнала, проходящего через систему КИ с переходами, насыщенными излучением управляющего лазера [12–14]. В работе [15] было показано, что такая техника может применяться для исследования структуры возбужденных состояний одиночных квантовых точек. Теоретические основы и методы расчета спектров поглощения пробного сигнала описаны в [16–18]. Некоторые частные решения задачи о взаимодействии кооперативной системы двух ДУИ с пробным полем приведены в работах [3, 19].

В данной работе показано, что эксперименты с примесными молекулами [4–6] можно дополнить измерениями спектров поглощения и усиления пробного сигнала. Анализ этих зависимостей может позволить определить пространственную ориентацию залегания молекул в матрице относительно систем возбуждения и регистрации, контраст фотофизических свойств молекул и тонкую структуру коллективных возбужденных состояний. Для этого в статье излагается краткое резюме метода спектроскопии на основе полуклассического описания и описываются принципы квантово-кинетического подхода к решению задачи двух КИ. Показано, что квантово-кинетический подход в рамках формализма матрицы плотности многокомпонентной системы частиц и излучения может быть удобной альтернативой способу вычисления скорости затухания пробного сигнала через полевые и материальные корреляционные функции [16]. Показаны результаты моделирования спектров усиления и ослабления пробного лазерного пучка как для условий экспериментов [4–6], так и для гипотетических экспериментальных ситуаций. На примере смоделированных спектральных зависимостей сделаны выводы о перспективах изучения пространственных особенностей возбуждений кооперативных систем и возможности на их основе осуществлять преобразование слабых световых сигналов.

2. Спектроскопия пробного поля. Исследование возбужденных состояний, создаваемых управляющим лазерным пучком в среде или в отдельной квантовой системе, возможно проводить с помощью перестраиваемого пробного лазера. Основы та-

кого метода сканирующей спектроскопии хорошо иллюстрируются на примере полуклассической модели двухуровневой среды и двух действующих на нее полей: $\mathbf{E}(t) = \mathcal{E} \text{Re}\{\exp(i\omega t)\}$ и $\mathbf{E}(t)_p = \mathcal{E}_p \text{Im}\{\exp(i\omega_p t)\}$. Поле $\mathbf{E}(t)$ представляет управляющий пучок частоты ω , а $\mathbf{E}_p(t)$ описывает пробный монохроматический сигнал с перестраиваемой частотой ω_p . При этом предполагается, что поляризации полей ортогональны и $|\mathcal{E}_p| \ll |\mathcal{E}|$. В этом случае матрицу плотности ρ отдельного ДУИ в однородном ансамбле, образующем двухуровневую среду, можно искать в виде $\rho = r + p$. Здесь матрица плотности r является решением уравнения Лиувилля с полем $\mathbf{E}(t)$, а матрица p представляет “поправку”, вносимую $\mathbf{E}_p$. При этом в силу свойств $\text{Tr}(\rho) = \text{Tr}(r + p) = 1$ и $\text{Tr}(r) = 1$ поправочная матрица p не является матрицей плотности со следом 1 и путем замены переменных может быть выражена через неэрмитову матрицу. Матрицы r и p находятся из уравнений для матриц ρ и ϕ с элементами $\rho_{21} = r_{21}e^{i\omega t}$, $\rho_{12} = r_{12}e^{-i\omega t}$, $\rho_{11} = r_{11}$, $\rho_{22} = r_{22}$ и $\phi_{21} = p_{21}e^{i\omega_p t}$, $\phi_{12} = p_{12}e^{-i(2\omega - \omega_p)t}$, $\phi_{11} = p_{11}e^{-i(\omega - \omega_p)t}$, $\phi_{22} = p_{22}e^{-i(\omega - \omega_p)t}$. Переход к ρ и ϕ означает применение приближения вращающейся волны (ПВВ) в рамках дипольного приближения взаимодействия ДУИ с полями. Соответствующие уравнения имеют вид:

$$i \frac{d}{dt} \rho = [\Delta \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \rho] - [\Omega \hat{\sigma}^- + \Omega^* \hat{\sigma}^+, \rho] + i \hat{\mathcal{R}}[\rho], \quad (1)$$

$$i \frac{d}{dt} \phi = \nu \phi + [\Delta \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \phi] - [\Omega \hat{\sigma}^- + \Omega^* \hat{\sigma}^+, \phi] + i \hat{\mathcal{R}}[\phi] - \hat{S}[\phi], \quad (2)$$

где $\Delta = \omega_0 - \omega$ – отстройка частоты управляющего поля от частоты перехода излучателя, $\nu = \omega - \omega_p$ обозначает частоту пробного поля, отсчитываемую от ω . Влияние управляющего поля учитывается через константу связи $\Omega = \mathbf{d} \cdot \mathcal{E}/2\hbar$, которая является “полуклассической” частотой Раби, где $\mathbf{d}$ – матричный элемент оператора дипольного момента излучателя и $\hbar$ – постоянная Планка. Операторы $\hat{\sigma}^+$ и $\hat{\sigma}^-$ – стандартные проекционные операторы ДУИ. Оператор $\hat{\mathcal{R}}$ представляет релаксационные процессы. Для случая только радиационной релаксации, связанной со спонтанным распадом возбужденных состояний, $\hat{\mathcal{R}}$ представлен оператором Линдблада:

$$\hat{\mathcal{R}}[\rho] = \frac{\gamma}{2} (2\hat{\sigma}^- o \hat{\sigma}^+ - \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^- o - o \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-), \quad (3)$$

где o – произвольная матрица, а γ – скоростная константа затухания. В общем случае $\hat{\mathcal{R}}$ также описывает дефазировку и прочие возможные механизмы релаксации. Оператор $\hat{S}$ представляет неоднородность в уравнении (2):

$$\hat{S}[\rho] = i\lambda_p^* [\hat{\sigma}^+, \rho], \quad (4)$$

которая определяется решением (1) и константой связи ДУИ с пробным полем $\lambda_p = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_p / 2\hbar$.

Индукцированная полями поляризация однородной резонансной среды с учетом фундаментального свойства матрицы плотности ρ определяется выражением $\mathbf{P}(t) = N \text{Tr}\{\hat{\mathbf{d}}\rho(t)\}$, где N – концентрация поляризованных частиц, а $\hat{\mathbf{d}}$ – оператор дипольного момента ДУИ. Соответственно, поляризация, индуцируемая при действии только управляющего поля, была бы $\mathbf{P}_0 = N \text{Tr}\{\hat{\mathbf{d}}r(t)\}$. Объемная плотность мощности поля, которая тратится на создание $\mathbf{P}$, равна $\langle (\mathbf{E} + \mathbf{E}_p) \cdot \partial \mathbf{P} / \partial t \rangle_t$, где $\langle \dots \rangle_t$ обозначает усреднение по времени. С другой стороны, эта же величина есть удельная работа поля A над средой, произведенная в единицу времени, которая может быть определена как изменение интенсивности сигнала I на единицу длины вдоль оси распространения z , а именно, $dA/dt = \langle (\mathbf{E} + \mathbf{E}_p) \cdot \partial \mathbf{P} / \partial t \rangle_t = -dI/dz = -\alpha I$. Здесь последнее равенство отражает закон Бугера–Ламберта–Бера с коэффициентом поглощения α . При ортогональности поляризаций действующих полей вклад пробного сигнала определяется как $dA_p/dt = \langle \mathbf{E}_p \cdot \partial \mathbf{P}_p / \partial t \rangle_t = -\alpha_p I_p$, где $\mathbf{P}_p = \mathbf{P} - \mathbf{P}_0$. Тогда $\langle \mathbf{E}_p \cdot \partial \mathbf{P}_p / \partial t \rangle_t = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_p N \text{Re}\{\omega \langle \rho_{21} e^{i(\omega_p - \omega)t} \rangle_t + \omega_p \phi_{21}\}$, где ρ_{21} и ϕ_{21} – матричные элементы, $\phi_{21} = \text{Tr}\{\hat{\sigma}^- o\}$. Слагаемое с ρ_{21} относится к работе пробного поля над поляризацией, наведенной управляющим полем. Видно, что эта часть работы осциллирует на частоте $\omega_p - \omega$. Если $\omega_p \neq \omega$, то ее вклад в среднем равен нулю. При $\omega_p \rightarrow \omega$ изменение знака работы происходит медленно и в общем случае ее вклад необходимо учитывать. Однако, при резонансном возбуждении величина $\text{Re}\{\rho_{21}\}$ незначительна. Следовательно, коэффициент поглощения пробного сигнала можно вычислять как $\alpha_p = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_p N \text{Re}\{\omega_p \phi_{21}\} / I_p$. С учетом выражений для интенсивности пробного сигнала $I_p = c \mathcal{E}_p^2 / 8\pi$, где c – скорость света, и константы связи λ_p , окончательное выражение имеет вид:

$$\alpha_p(\nu) = \frac{4\pi}{\hbar} N |\mathbf{d}|^2 \frac{\omega_p}{c} \frac{1}{|\lambda_p|^2} \text{Re}(\lambda_p \phi_{21}(\nu)). \quad (5)$$

Таким образом, коэффициент поглощения (или усиления) слабого лазерного пучка в среде, подготовленной управляющим полем, определяется действительной частью недиагонального матричного элемента матрицы ϕ . Стационарные значения $\phi_{ij}(\nu)$ находятся из уравнений (1)–(2) при равенстве нулю производных по времени. Решение (1) хорошо известно (см., например, [10, 20, 21]) и должно быть использовано в неоднородном слагаемом в (2). Примеры вычисления функции $\text{Re}(\phi_{21}(\nu))$, которая опре-

деляет контур спектра (5), представлены на рис. 1.

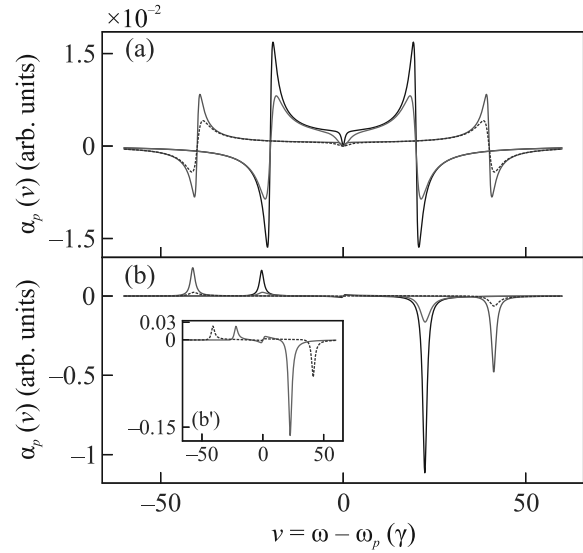


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр усиления и ослабления пробного сигнала в насыщенной двухуровневой среде. Два варианта насыщения в режиме радиационной релаксации: $\Omega = 10\gamma$ (сплошная черная) и $\Omega = 20\gamma$ (сплошная красная). Два варианта насыщения в режиме с учетом дефазировки, характеризуемой скоростной константой $\gamma_\perp = 2\gamma$: $\Omega = 10\gamma$ (сплошная оранжевая) и $\Omega = 20\gamma$ (пунктирная синяя). (a) – Насыщение среды резонансным пучком, $\Delta = 0$; (b), (c) – насыщение среды пучком с отстройкой $\Delta = 10\gamma$. Кривые на рисунке (a) качественно описывают экспериментальные зависимости для одиночной квантовой точки [15].

Здесь приведены известные примеры для насыщенной среды ДУИ при $\Omega = 10\gamma$ и $\Omega = 20\gamma$ в случае резонанса $\Delta = 0$ и для отстройки $\Delta = 10\gamma$. Также показаны изменения спектров, связанные с наличием слабой дефазировки, что характерно для низких температур. Следует отметить, что области, где кривая зависимости находится в положительной полуплоскости, показывают усиление пробного сигнала за счет энергии среды, связанной с управляющим полем. Управляющее поле достаточно большой интенсивности приводит к заметному проявлению динамического эффекта Штарка (см., например, [20]), который для ДУИ выражается в расщеплении его состояний с образованием четырех эффективных переходов. На этих переходах возможно образование инверсной, нормальной и равной населенности подуровней (одетых состояний) [14]. При этом сохраняется невозможность стационарной инверсии населенностей между совокупностями высокоэнергетических и низкоэнергетических состояний. Таким образом, для перестраиваемого по частоте пробного пуч-

ка насыщенная среда может быть усиливающей, поглощающей или прозрачной. Этот эффект был подтвержден экспериментально в атомарных средах [13] и для одиночной квантовой точки [15].

Выражение (5) и его обобщения на более сложные модели систем КИ могут быть получены в рамках квантово-кинетической теории взаимодействия света с веществом. Для этого необходимо рассматривать систему, состоящую из ансамбля КИ и мод квантованного электромагнитного поля (фотонных мод). Динамика и свойства многокомпонентной системы определяются матрицей плотности $\rho_{\{af\}}$ и уравнением Лиувилля–фон Неймана:

$$i\frac{d}{dt}\rho_{\{af\}} = \frac{1}{\hbar}[\hat{H}, \rho_{\{af\}}] \quad (6)$$

с оператором Гамильтона

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a + \sum_f \hat{H}_f + \sum_{a,f} \hat{V}_{af}, \quad (7)$$

в котором индекс a нумерует излучатели, а f представляет совокупный индекс отдельной моды поля. Фигурные скобки в индексах обозначают группу подсистем, в которой каждая подсистема является либо одиночным КИ, либо отдельной фотонной модой. Постановку задачи необходимо дополнить начальным условием $\rho_{\{af\}}(0)$, которое, в частности, определяет фотонные моды, отвечающие за внешнее возбуждение (лазерные моды). При достижении системой стационарного режима энергия E_f каждой моды будет определяться постоянной скоростью поступления в нее фотонов за счет различных процессов. С целью сохранения общего характера описания можно положить, что речь идет о “некогерентных” фотонах, и определить скорость изменения E_f как:

$$w_f = \frac{d}{dt}E_f = \hbar\omega_f \frac{d}{dt}(\langle \hat{a}_f^\dagger \hat{a}_f \rangle - \langle \hat{a}_f^\dagger \rangle \langle \hat{a}_f \rangle), \quad (8)$$

где $\hat{a}_f^\dagger$ и $\hat{a}_f$ – операторы рождения и уничтожения, а $\langle \dots \rangle$ обозначает квантово-механическое среднее. Используя свойство редукции матрицы плотности, выражение (8) можно раскрыть $w_f = \hbar\omega_f \text{Tr}(\hat{a}_f^\dagger \hat{a}_f - \langle \hat{a}_f \rangle \hat{a}_f^\dagger - \langle \hat{a}_f^\dagger \rangle \hat{a}_f)(d/dt)\text{Tr}_{\{a\}\{f' \neq f\}}\rho_{\{af\}}$. Тогда очевидно, что $\text{Tr}_{\{a\}\{f' \neq f\}}\rho_{\{af\}} = \rho_f$, где ρ_f обозначает матрицу плотности моды f . Производная по времени $d\rho_f/dt$ находится из основного уравнения (6), что означает необходимость преобразовать оператор $\text{Tr}_{\{a\}\{f' \neq f\}}[\hat{H}, \rho_{\{af\}}]$. Несложно показать, что скорость заполнения моды в такой системе есть

$$w_f = -i\omega_f \text{Tr}_f(\hat{a}_f^\dagger \hat{a}_f - \langle \hat{a}_f \rangle \hat{a}_f^\dagger - \langle \hat{a}_f^\dagger \rangle \hat{a}_f) \times \\ \times \left([\hat{H}_f, \rho_f] + \sum_a \text{Tr}_a[\hat{V}_{af}, \rho_{af}] \right). \quad (9)$$

Стандартный гамильтониан (7) в дипольном приближении содержит операторы свободных подсистем и операторы взаимодействия между излучателями и фотонными модами:

$$\hat{H}_a = \hbar\omega_a \hat{\sigma}_a^+ \hat{\sigma}_a^-,$$

$$\hat{H}_f = \hbar\omega_f \hat{a}_f^\dagger \hat{a}_f, \quad (10)$$

$$\hat{V}_{af} = -\mathbf{d}_a \cdot \mathbf{E}_f(\mathbf{r}_a).$$

Взаимодействие определяется с помощью операторов дипольного момента и напряженности электрического поля:

$$\hat{\mathbf{d}}_a = (\hat{\sigma}_a^- \mathbf{d}_a + \hat{\sigma}_a^+ \mathbf{d}_a^*)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a), \quad (11)$$

$$\hat{\mathbf{E}}_f(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_f(\mathbf{r})\hat{a}_f + \mathcal{E}_f^*(\mathbf{r})\hat{a}_f^\dagger, \quad (12)$$

где $\mathbf{d}_a$ – матричный элемент оператора дипольного момента излучателя a в точке его локализации $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a$, $\mathcal{E}_f(\mathbf{r})$ – амплитуда оператора полевой моды f , определяемой энергией фотона, волновым вектором $\mathbf{k}_f$ и единичным вектором поляризации $\mathbf{e}_f$ в объеме квантования V :

$$\mathcal{E}_f(\mathbf{r}) = i\mathbf{e}_f \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_f}{V}} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}. \quad (13)$$

Использование операторов (10)–(12) приводит к выражению для скорости заполнения фотонной моды, которое содержит редуцированные матрицы плотности:

$$w_f = 2\hbar\omega_f \sum_a \text{Re}(\lambda_{af} \text{Tr}_{af} \hat{\sigma}_a^- \hat{a}_f^\dagger (\rho_{af} - \rho_a \rho_f)). \quad (14)$$

Здесь вклад в заполнение моды от каждого КИ пропорционален скоростной константе связи:

$$\lambda_{af}(\mathbf{r}) = i \frac{\mathbf{d}_a \cdot \mathcal{E}_f^*(\mathbf{r})}{\hbar}. \quad (15)$$

В квантово-кинетическом подходе решения для матриц ρ_{af} можно искать в виде $\rho_{af} = \rho_a \rho_f + g_{af}$, где g_{af} – некоторая “корреляционная” матрица. Это означает, что каждое решение подразумевает суперпозицию состояний КИ и моды, когда они не взаимодействуют и не скоррелированы и когда они максимально скоррелированы в результате взаимодействия. Последнее выражено через корреляционную матрицу g_{af} . При этом в силу свойств $\text{Tr}_{af} \rho_{af} = \text{Tr}_{af}(\rho_a \rho_f + g_{af}) = 1$ и $\text{Tr}_a \rho_a = \text{Tr}_f \rho_f = 1$ матрица g_{af} не является матрицей плотности со следом

1. Тем не менее использование корреляционной матрицы значительно упрощает вычисления. Выраженная через вспомогательную матрицу $\Phi_a = \text{Tr}_f \hat{a}_f^\dagger g_{af}$ скорость заполнения моды записывается в виде

$$w_f = 2\hbar\omega_f \sum_a \text{Re}(\lambda_{af}(\Phi_a)_{21}). \quad (16)$$

Для однородного ансамбля КИ получается $w_f = 2\hbar\omega_f n_a \text{Re}(\lambda_{af}(\Phi_a)_{21})$, где n_a – число КИ в ансамбле. Уравнение для Φ_a получается из (6), например, методом ББГКИ [22, 23]. Необходимо отметить, что Φ_a определяет корреляцию КИ с фотонной модой, но не является эрмитовой матрицей. Согласно [22] для приближений ДУИ и ПВВ соответствующее производящее уравнение имеет следующий вид:

$$i \frac{d}{dt} \Phi_a = \nu_f \Phi_a + [\Delta \hat{\sigma}^+ \hat{\sigma}^-, \Phi_a] - [\Omega \hat{\sigma}^- + \Omega^* \hat{\sigma}^+, \Phi_a] + i \hat{\mathcal{R}}[\Phi_a] - \frac{E_f}{\hbar\omega_f} \hat{S}[\rho_a] - \hat{A}[\rho_a]. \quad (17)$$

Данное уравнение совпадает в своей однородной части с уравнением (2). Первое неоднородное слагаемое представлено также оператором (4) с заменой константы связи на λ_{af} . Однако в этом уравнении это слагаемое пропорционально энергии моды E_f . Второе неоднородное слагаемое $\hat{A}[\rho_a] = i\lambda_{af}\rho_a(\hat{\sigma}^+ - \langle \hat{\sigma}^+ \rangle)$. Таким образом, в уравнении для корреляционной матрицы отражены как индуцируемые процессы, так и спонтанные. С другой стороны, изменение энергии моды подчиняется формальному уравнению

$$\frac{d}{dt} E_f = 2\hbar\omega_f n_a \text{Re}(\lambda_{af}(\Phi_a)_{21}) = \eta_f E_f + A_f, \quad (18)$$

где η_f – скоростной коэффициент, а A_f – постоянная скорость. Из этого следует, что стационарные решения (17) при выборе лишь одного из неоднородных слагаемых будут соответствовать или процессу “затухания” моды, или ее обогащению за счет флуоресценции. Также очевидно, что для описания “затухания” можно воспользоваться решением $\phi_{21}(\nu)$ с добавлением множителя $E_f/\hbar\omega_f$. Тогда скоростной коэффициент η_f находится из (18) как $\eta_f(\nu) = 2n_a \text{Re}(\lambda_{af}\phi_{21}(\nu))$. Вместе с тем коэффициент поглощения $\alpha_f = \eta_f/c$ и соответственно

$$\alpha_f(\nu) = 2n_a \text{Re} \left(\frac{\lambda_{af}}{c} \phi_{21}(\nu) \right). \quad (19)$$

Если воспользоваться тем, что согласно (15) имеется $|\lambda_{af}|^2 = |d|^2 2\pi\omega_f/V\hbar$, и ассоциировать объем квантования V с физическим объемом в полуклассической теории, то при замене $\omega_f \rightarrow \omega_p$ и $\lambda_{af} \rightarrow \lambda_p$ спектр

(19) полностью совпадает с выражением (5). Уравнение для матрицы плотности ДУИ при равных условиях задачи сводится к (1), так что $\rho_a \equiv \rho$. Необходимо отметить, что в данном случае n_a представляет число независимых КИ.

3. Спектроскопия пробного поля для кооперативного ансамбля излучателей. Наименьший кооперативный ансамбль, в котором возможно диполь-дипольное спутывание частиц, должен состоять минимум из двух ДУИ. Уравнение для матрицы плотности ансамбля ДУИ $\rho_{\{a\}}$ двух и более частиц известно из достаточно ранних работ [24]. По своей структуре оно близко к уравнению (1) и получается при замене операторов, связанных с ДУИ в (10)–(11), на коллективные (суммы операторов) и добавлении оператора диполь-дипольного взаимодействия. Для сравнения с результатами экспериментов по наблюдению КФЛ двух примесных молекул принципиально важно рассматривать модель ансамбля, в которой КИ различимы. Это означает, что их фотофизические характеристики (параметры квантовых переходов) должны отличаться. Также важно учитывать пространственное расположение частиц относительно систем оптического возбуждения и регистрации. Согласованный учет этих обстоятельств наиболее последовательным способом возможно осуществить в рамках квантово-кинетической теории, основанной на общем уравнении (6). При этом нет необходимости применения феноменологических процедур. Дополнительным преимуществом этого формализма является простота расчетов спектральных зависимостей на основе пары производящих уравнений вида (1)–(2).

В данной работе используется уравнение (6) для матрицы плотности поля излучения и пары точечных ДУИ, расположенных в точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ на расстоянии, определяемом вектором $\mathbf{r}_{12}$. Частицы возбуждаются непрерывным линейно-поляризованным монохроматическим пучком, характеризуемым амплитудой напряженности электрического поля $\mathbf{E}_L$, волновым вектором $\mathbf{k}_L$ и частотой ω_L . Далее рассмотрен случай, когда $|\mathbf{r}_{12}| \ll c/\omega_L$. Каждый ДУИ может находиться в основном $|g_i\rangle$ или возбужденном состоянии $|e_i\rangle$, $i \in \{1, 2\}$, разделенных энергией $\hbar\omega_i$ и связанных дипольным переходом с моментом $\mathbf{d}_i$. При этом $\omega_1 \neq \omega_2$, $|\omega_1 - \omega_2| = |\delta| \ll \omega_1, \omega_2$ и $|\mathbf{d}_1| \neq |\mathbf{d}_2|$. Вариант пространственного расположения частиц относительно систем оптического возбуждения и регистрации показан на рис. 2а. Направления $\mathbf{k}_L$ и индуцированных дипольных моментов по отношению к $\mathbf{r}_{12}$ задаются углами ξ и θ . Угол θ ограничен $|\pi/2 - \xi| \leq \theta \leq |\pi/2 + \xi|$. К (6) можно последова-

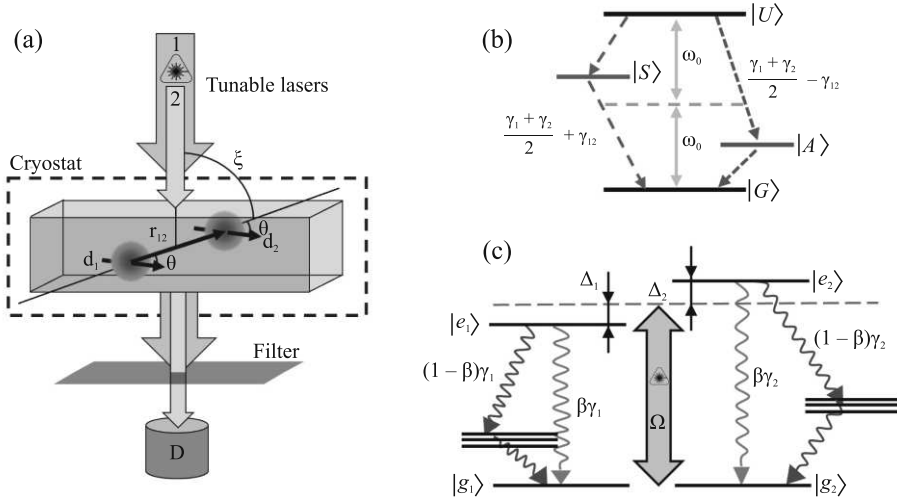


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схема возбуждения КФЛ пары квантовых излучателей и детектирования изменения пробного сигнала. Вектор $\mathbf{r}_{12}$ определяет расположение излучателей. Возбуждающий пучок 1 характеризуется амплитудой $\mathbf{E}_L$ и волновым вектором $\mathbf{k}_L$, который образует угол ξ с $\mathbf{r}_{12}$. Индуцированные дипольные моменты $\mathbf{d}_i$ коллинеарны $\mathbf{E}_L$ и образуют угол θ с $\mathbf{r}_{12}$. Пробный сигнал сонаправлен сигналу возбуждения. Регистрация прошедшего образец пробного сигнала снабжена фильтром полосы возбуждения. Образец помещен в криостат. Регистрация слабых изменений пробного сигнала может быть организована аналогично смехе в работе [15]. (б) – Схема кооперативных состояний пары ДУИ: симметричное спутанное состояние $|S\rangle$, антисимметричное спутанное состояние $|A\rangle$, коллективное возбужденное состояние $|U\rangle$, коллективное основное состояние $|G\rangle$. (в) – Упрощенная структура состояний одиночных примесных молекул: возбужденное электронное состояние $|e_i\rangle$ распадается в основное состояние $|g_i\rangle$ по прямому каналу со скоростью $\beta\gamma_i$ и по смежному каналу через короткоживущие колебательные подуровни со скоростью $(1-\beta)\gamma_i$, где β – комбинированный фактор Дебая–Валлера/Франка–Кондона. Отстройки частоты возбуждающего лазера от частот переходов молекул составляют $\Delta_i = \omega_i - \omega$

тельно применить операцию взятия частичного следа, как это было сделано при получении (9). Процедуру имеет смысл начинать со взятия следа по операторам всех подсистем кроме ансамбля ДУИ, и затем всех подсистем, кроме одной фотонной моды. Далее каждый следующий шаг редукции (6) производится относительно степеней свободы меньшего числа подсистем. Таким образом, получается бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений для редуцированных матриц плотности $\rho_{\{a\}}$, ρ_f , $\rho_{\{a\}f}$, $\rho_{\{a\}ff'}$ и т.д., которая полностью эквивалентна (6). Для получения искомого уравнения для корреляционной матрицы (17) цепочку необходимо модифицировать. Для этого матрицы плотности для более чем одной подсистемы следует искать в виде $\rho_{\{a\}f} = \rho_{\{a\}}\rho_f + g_{\{a\}f}$, $\rho_{\{a\}ff'} = \rho_{\{a\}}\rho_f + f\rho_{ff'} + \rho_{ff'}g_{\{a\}f} + \rho_{ff'}g_{\{a\}f} + \rho_{\{a\}}g_{ff'} + g_{\{a\}ff'}$ и т.д. Если ввести коллективные операторы $\hat{H}_{\{a\}} = \hat{H}_{a_1} + \hat{H}_{a_2} + \hat{V}_{\{a\}f} = \hat{V}_{a_1f} + \hat{V}_{a_2f}$, где все прочие операторы определены в (7) и в (10)–(13), то уравнения первых трех порядков цепочки запишутся в виде:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\{a\}} - [\hat{H}_{\{a\}}, \rho_{\{a\}}] - \sum_f [\hat{U}_{\{a\}\langle f \rangle}, \rho_{\{a\}}] =$$

$$= \sum_f \text{Tr}_f [\hat{V}_{\{a\}f}, g_{\{a\}f}], \quad (20)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_f - [\hat{H}_f, \rho_f] - [\hat{U}_{\langle \{a\} \rangle f}, \rho_f] = \text{Tr}_{\{a\}} [\hat{V}_{\{a\}f}, g_{\{a\}f}], \quad (21)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} g_{\{a\}f} - [\hat{H}_{\{a\}} + \hat{H}_f, g_{\{a\}f}] - \sum_{f' \neq f} [\hat{U}_{\{a\}\langle f' \rangle}, g_{\{a\}f}] = \\ = [\hat{V}_{\{a\}f} - \hat{U}_{\langle \{a\} \rangle f} - \hat{U}_{\{a\}\langle f \rangle}, \rho_{\{a\}}\rho_f] + \\ + \sum_{f' \neq f} \text{Tr}_{f'} [\hat{V}_{\{a\}f'}, g_{\{a\}ff'}], \end{aligned} \quad (22)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} g_{\{a\}ff'} = [\hat{V}_{\{a\}f'} - \hat{U}_{\langle \{a\} \rangle f'} - \hat{U}_{\{a\}\langle f' \rangle}, g_{\{a\}f}\rho_{ff'}]. \quad (23)$$

Здесь два первых уравнения записаны точно. Уравнения для корреляционных матриц $g_{\{a\}f}$ и $g_{\{a\}ff'}$ представлены только со слагаемыми, которые обеспечивают получение уравнений вида (1)–(2). Это соответствует 2-му борновскому приближению обрыва квантовой цепочки ББККИ [22, 23, 25]. В уравнениях присутствуют потенциалы Хартри (самосогласованные поля) – частичные квантово-механические

средние коллективного оператора взаимодействия: $\hat{U}_{\{a\}\{f\}} = \text{Tr}_f \hat{V}_{\{a\}f} \rho_f$ и $\hat{U}_{\{a\}\{f\}} = \text{Tr}_{\{a\}} \hat{V}_{\{a\}f} \rho_{\{a\}}$. Внешнее возбуждение возможно определить через начальные условия. Например, одна из мод поля может быть определена как находящаяся в начальный момент времени в когерентном состоянии $|\varphi\rangle$, так что ее матрица плотности $\rho_L(0) = |\varphi\rangle\langle\varphi|$. Кроме этого, неоднородные слагаемые с корреляционными матрицами в правых частях уравнений (20) и (22) должны обеспечить радиационное затухание и взаимодействие ДУИ посредством поля. Таким образом замкнутая система (20)–(23) может быть модифицирована с использованием стандартных подходов квантовой оптики. Формальное интегрирование (21) определяет самосогласованное возбуждение $\hat{U}_{\{a\}\{f\}}$ через решения $\rho_f(t)$. Формальное интегрирование (22) и (23) дает операторы радиационного затухания и диполь-дипольного взаимодействия в операторах $\text{Tr}_f[\hat{V}_{\{a\}f}, g_{\{a\}f}]$ и $\text{Tr}_f[\hat{V}_{\{a\}f'}, g_{\{a\}ff'}]$ через решения $g_{\{a\}f}(t)$ и $g_{\{a\}ff'}(t)$. При этом принимаются допущения, соответствующие системе (1)–(2), что включает применение ПВВ и приближение Борна–Маркова. В итоге (20) и (22) модифицируются в уравнение для $\rho_{\{a\}}$ и неэрмитовой матрицы $\Phi_{\{a\}} = \text{Tr}_f \hat{a}_f^\dagger g_{\{a\}f}$:

$$i \frac{d}{dt} \rho_{\{a\}} = \sum_i \Delta_i [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i^-, \rho_{\{a\}}] - \sum_i [\Omega_i(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^- + \Omega_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^+, \rho_{\{a\}}] - \hat{L}_{\{a\}}[\rho_{\{a\}}] + i \hat{\mathcal{R}}_{\{a\}}[\rho_{\{a\}}], \quad (24)$$

$$i \frac{d}{dt} \Phi_{\{a\}} = \nu_f \Phi_{\{a\}} + \sum_i \Delta_i [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i^-, \Phi_{\{a\}}] - \sum_i [\Omega_i(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^- + \Omega_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{\sigma}_i^+, \Phi_{\{a\}}] - \hat{L}_{\{a\}}[\Phi_{\{a\}}] + i \hat{\mathcal{R}}_{\{a\}}[\Phi_{\{a\}}] - \frac{E_f}{\hbar \omega_f} \hat{S}_{\{a\}}[\rho_{\{a\}}] - \hat{A}_{\{a\}}[\rho_{\{a\}}]. \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25) в целом сохраняют структуру (1) и (17) с тем отличием, что в них присутствуют диполь-дипольное взаимодействие и коллективные операторы:

$$\hat{L}_{\{a\}}[o] = \sum_{i,j;i \neq j}^2 \delta_{ij} [\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-, o],$$

$$\hat{\mathcal{R}}_{\{a\}}[o] = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \gamma_{ij} (2\hat{\sigma}_j^- o \hat{\sigma}_i^+ - \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^- o - o \hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_j^-), \quad (26)$$

$$\hat{S}_{\{a\}}[\rho_{\{a\}}] = i \sum_{i=1}^2 \lambda_i(\mathbf{r}_i) [\hat{\sigma}_i^+, \rho_{\{a\}}].$$

Оператор $\hat{A}_{\{a\}}$ в данной работе не рассматривается, однако также представляет сумму слагаемых $i \lambda_i \rho_{\{a\}} (\hat{\sigma}_i^+ - \langle \hat{\sigma}_i^+ \rangle)$. Здесь используются отстройки $\Delta_i = \omega_i - \omega_L$, частоты Раби $\Omega_i(\mathbf{r}_i) = \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}/(2\hbar) e^{-i\mathbf{k}_L \cdot \mathbf{r}_i}$, константы связи $\lambda_i(\mathbf{r}_i) = i/\hbar \mathbf{d}_i \cdot \mathcal{E}_f^*(\mathbf{r}_i)$, скоростная константа диполь-дипольного взаимодействия δ_{ij} и скорости коллективной и индивидуальной радиационной релаксации γ_{ij} , определяемые из выражений

$$\delta_{ij} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{d}_i \cdot \text{Re} \{ \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \omega_0) \} \cdot \mathbf{d}_j, \quad (27)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{2}{\hbar} \mathbf{d}_i \cdot \text{Im} \{ \overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \omega_0) \} \cdot \mathbf{d}_j,$$

где $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \omega)$ – полевой тензор Грина, который содержит зависимость от θ , а $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$ – средняя частота переходов излучателей. Анализ кооперативной системы двух неодинаковых ДУИ удобно проводить в базисе коллективных состояний $|U\rangle = |e_1 e_2\rangle$, $|G\rangle = |g_1 g_2\rangle$, $|S\rangle = b|e_1 g_2\rangle + a|g_1 e_2\rangle$ и $|A\rangle = a|e_1 g_2\rangle - b|g_1 e_2\rangle$. Коэффициенты $a = \sqrt{\zeta^2/(\zeta^2 + \delta_{12}^2)}$, $b = \sqrt{\delta_{12}^2/(\zeta^2 + \delta_{12}^2)}$, где $\zeta = \delta/2 + \sqrt{\delta_{12}^2 + \delta^2/4}$, определяют веса слагаемых в спутанных состояниях $|S\rangle$ и $|A\rangle$. Выражения для a и b следуют из процедуры диагонализации эффективного гамильтониана из (24)–(26), описанной, например, в [26]. Схема состояний кооперативной системы приведена на рис. 2b. Тогда скорость (16) выражается через элементы стационарной матрицы $\Phi_{\{a\}}(\nu)$, вычисленные с неоднородным слагаемым $\hat{S}_{\{a\}}$:

$$w_f(\nu) = 2\hbar \omega_f \text{Re}(\lambda_1(\mathbf{r}_1)(b\Phi_{GS} + a\Phi_{GA} + a\Phi_{SU} - b\Phi_{AU})) + 2\hbar \omega_f \text{Re}(\lambda_2(\mathbf{r}_2)(a\Phi_{GS} - b\Phi_{GA} + b\Phi_{SU} + a\Phi_{AU})). \quad (28)$$

Таким образом ослабление или усиление пробного сигнала, сканирующего пару ДУИ, определяется вкладами четырех (из шести) недиагональных элементов корреляционной матрицы. При этом вес каждого матричного элемента определяется выражением вида $a\lambda_i \pm b\lambda_j$, $i \neq j$. Дефазировка и другие механизмы релаксации в (24)–(25) могут быть получены в квантово-кинетической модели, которая включает большее число подсистем. Это приводит к необходимости построения ББГКИ более высоких порядков [23, 25]. В данной работе используется приближение радиационной релаксации, так как проводится сравнение с измерениями КФЛ при криогенных

условиях, когда ширины наблюдаемых спектральных зависимостей являются радиационно ограниченными [4–6, 27, 28].

4. Спектр возбуждения КФЛ. Производящее уравнение (24) используется для вычисления матричных элементов $\rho_{\{a\}}$. Это необходимо для определения оператора $\hat{S}_{\{a\}}$ и далее для вычисления зависимости (28). Некоторые из элементов $\rho_{\{a\}}$ также определяют спектр возбуждения КФЛ. Общая упрощенная схема состояний одиночной примесной молекулы представлена на рис. 2с. Из схемы следует, что резонансное возбуждение производит заселение верхнего электронного состояния и индуцированный дипольный момент. Возбужденное электронное состояние спонтанно распадается с излучением фотонов по двум каналам – напрямую в основное электронное состояние и по смежному каналу через колебательные уровни. Каналы распада характеризуются скоростями, которые можно определять из общей скорости радиационной релаксации γ_i через условный фактор Дебая–Валлера/Франка–Кондона β . Тогда интенсивность ФЛ имеет две компоненты – резонансную, определяемую скоростью испускания $\beta\gamma_i$, и стоксовую, определяемую скоростью $(1 - \beta)\gamma_i$. Так как колебательные состояния имеют сильную связь с фоновым резервуаром матрицы-носителя, то когерентности, индуцируемые на смежных переходах, быстро исчезают и, тем самым, не вносят вклада в диполь-дипольное взаимодействие. Следовательно, КФЛ пары примесных молекул допустимо описывать в приближении ДУИ с помощью уравнения (24). При этом в (27) к фактическим значениям δ_{ij} и γ_{ij} , при $i \neq j$, необходимо применить поправочный множитель β , а скорости распада отдельных частиц $\gamma_{ii} = \gamma_i$ сохранить как “суммарные” скорости релаксации собственных возбужденных состояний.

Техника спектроскопии возбуждения одиночных КИ, примененная в работах [4–6], основана на регистрации только стоксовой компоненты ФЛ [7]. Это означает, что спектр возбуждения КФЛ определяется элементами матрицы $\rho_{\{a\}}(\Delta)$, где $\Delta = \omega_0 - \omega_L$, которые описывают вероятности возбуждений в кооперативной системе. Для двух ДУИ существует три варианта возбуждений – возбуждены обе частицы или только одна в паре в двух возможных комбинациях. Испускание стоксовых фотонов КФЛ происходит со скоростями $(1 - \beta)\gamma_i$. Если допустить, что скорости испускания молекул одинаковые, то спектр возбуждения КФЛ можно вычислить как сумму матричных элементов $P(\Delta) = \rho_{SS} + \rho_{AA} + 2\rho_{UU}$. Из рисунка 2b следует, что спутанные состояния не вырождены при $\delta_{ij} \neq 0$ из-за диполь-дипольного взаимо-

действия. Поэтому энергии коллективных состояний отличаются и сканирование кооперативной системы с помощью перестраиваемого лазера при достаточной интенсивности возбуждения показывает наличие трех резонансов. Частота лазера, при которой с наибольшей вероятностью оба излучателя оказываются возбужденными, показывает центральный резонанс с состоянием $|U\rangle$. От него отсчитывается положение других резонансов. Такое состояние создается последовательным возбуждением частиц с поглощением двух фотонов. Поэтому создание $|U\rangle$ и излучение, связанное с его распадом, известно в литературе, как каскадный или “двухфотонный” кооперативный процесс [29]. Состояние с возбуждением лишь одной из частиц $|S\rangle$, которое создается прямым воздействием лазера, имеет большую скорость релаксации (короткое время жизни) и известно как сверхизлучательное или симметричное коллективное состояние. Второе состояние $|A\rangle$, когда возбуждение приходится только на одну частицу, не может быть создано напрямую внешним воздействием, а возникает в результате одного распада в паре возбужденных частиц. Это состояние имеет малую скорость релаксации (большое время жизни) и называется субизлучательным или антисимметричным коллективным состоянием. Расстояния между резонансами определяются величиной диполь-дипольного взаимодействия δ_{ij} и разницей в частотах переходов δ . Для неодинаковых частиц интенсивность ФЛ для всех возможных возбуждений может достигать близких значений, что подтверждается наблюдениями. При этом сверхизлучательная компонента спектра наиболее подвержена полевому уширению. На рисунке 3 представлены примеры расчета спектров возбуждения ФЛ для молекулярных пар, которые полностью согласуются с экспериментальными зависимостями. Рисунок 3а соответствует спектру возбуждения двух молекул Тг в матрице пара-терфенила, измеренному в [4] при температуре 1.4°К. Здесь приводится сравнение с результатом для максимальной соощавшейся интенсивности возбуждающего пучка, которую согласно данным в [4] и [30] можно оценить около 480 Вт · см⁻². Спектр имеет форму триплета, в котором сателлиты отстроены от центрального максимума на расстояние 1.5 ГГц. Высоты пиков соотносятся как 8.8:6.8:8.5 (субизлучение, каскад, сверхизлучение), а их ширины равны 272, 70 и 574 МГц соответственно. Рисунок 3b описывает данные из работы [5], в которой приводятся мощностные зависимости ширин боковых линий триплета возбуждения пары молекул DBATT в поликристаллическом нафталине при температуре 2 К. При максимальной ин-

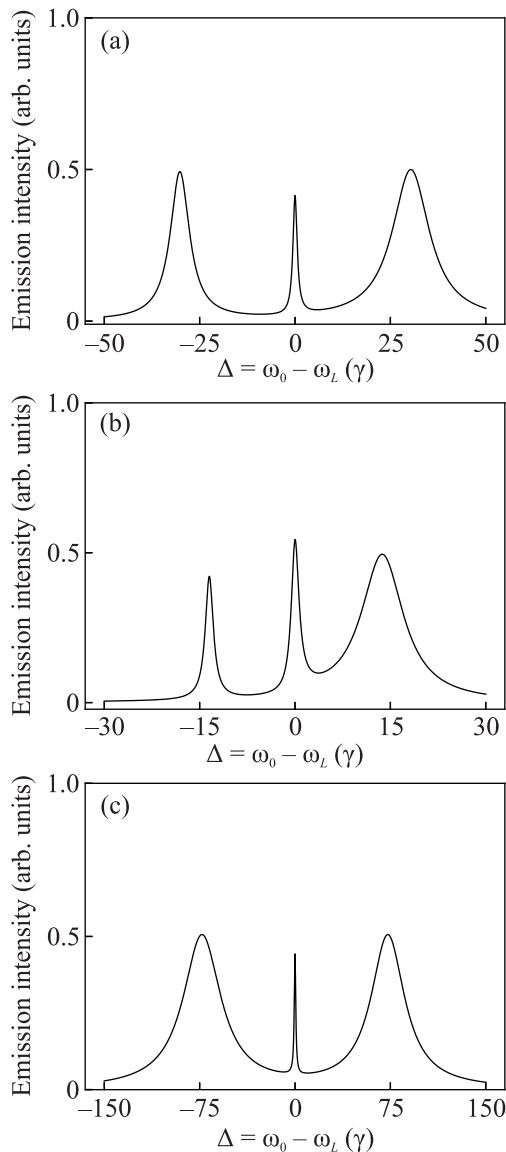


Рис. 3. Спектры возбуждения КФЛ. (а) – Две молекулы Тг в пара-терфениле [4], $\gamma = 50$ МГц, разница частот переходов $\delta = 49\gamma$, расстояние $|\mathbf{r}_{12}| = 0.033 \frac{c}{\omega_0}$, $\theta = 0.18\pi$, $\beta = 0.181$, частоты Раби $\Omega_1 = \Omega_2 = 3.3\gamma$. Сверхизлучение КФЛ соответствует положительной области отстройки, субизлучение – отрицательной области отстройки, $|\Delta| = 30.3\gamma$. (б) – Две молекулы DBATT в нафталине [5], $\gamma = 23$ МГц, $\delta = 9\gamma$, $r_{12} = 0.049 \frac{c}{\omega_0}$, $\theta = 0.18\pi$, $\beta = 0.415$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 2\gamma$. Сверхизлучение КФЛ соответствует положительной области отстройки, субизлучение – отрицательной области отстройки, $|\Delta| = 13.7\gamma$. (с) – Две молекулы DBT в антрацене [6], $\gamma = 24$ МГц, $\delta = 145.2\gamma$, $r_{12} = 0.033 \frac{c}{\omega_0}$, $\theta = 0.37\pi$, $\beta = 0.2016$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 12\gamma$. Сверхизлучение КФЛ соответствует отрицательной области отстройки, субизлучение – положительной области отстройки, $|\Delta| = 73.1\gamma$.

тенсивности возбуждения $250 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ ширины составляют 31 МГц (субизлучение) и 176 МГц (сверхизлучение). Рассчитанный контур на рис. 3с совпадает с результатами измерений из работы [6]. В этом случае исследовались две молекулы DBT в кристалле антрацена. Кооперативные триплеты КФЛ были зарегистрированы при температуре ниже 3 К. Интенсивность возбуждения для данного измерения можно оценивать как $320 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Расстояние между пиками составило 1.75 ГГц. Высоты пиков соотносятся друг с другом как 8.7:5.1:8.7 (сверхизлучение, каскад, субизлучение), а ширины соответственно равны 707, 28 и 642 МГц. Из рисунка 2б следует, что резонанс частоты возбуждающего пучка с каскадным процессом, который принят за начало координат, определяется средним значением ω_0 частот переходов. В силу наличия широкого неоднородного контура поглощения для всех рассмотренных комбинаций системы “примесная молекула + матрица” значение ω_0 для любой обнаруженной пары молекул оказывается случайным внутри некоторого диапазона. При этом измерение контура возбуждения осуществляется путем перестройки возбуждающего лазера в области частоты, соответствующей некоторой условной длине волны. При криогенных температурах условная длина волны для Тг в пара-терфениле принята за 578–580 нм [4, 31], для DBATT в нафталине – 618.7 нм [5, 32] и для DBT в антрацене – 785 нм [6, 31].

5. Моделирование усиления и ослабления пробного поля. В работах [4–6] экспериментальные контуры возбуждения КФЛ также сравнивались с результатами моделирования. При этом были использованы упрощенные модели и приближенные уравнения вида (24). Пространственная конфигурация эксперимента учитывалась лишь частично. В любом случае для сравнения моделирования с экспериментом необходимо оценить величины Δ_1 , Δ_2 , Ω_1 , Ω_2 , δ_{12} , γ_1 , γ_2 и γ_{12} . Спектральное расстояние между максимумами спектра зависит от $\delta = \Delta_1 - \Delta_2$ и диполь-дипольного взаимодействия δ_{12} , которое определяется расстоянием $|\mathbf{r}_{12}|$ и углом θ . При этом знак δ_{12} определяет расположение максимумов сверх- и субизлучения относительно начала координат на рис. 3. Значения радиационных скоростей γ_1 и γ_2 оцениваются на основании результатов отдельных измерений. Связь γ_1 и γ_2 с эффективными значениями δ_{12} и γ_{12} должна быть согласована с оценкой величины фактора β . Частоты Раби Ω_1 и Ω_2 оцениваются путем контроля интенсивности возбуждения через величину интенсивности насыщения при принятии предположения о соотношении между величинами

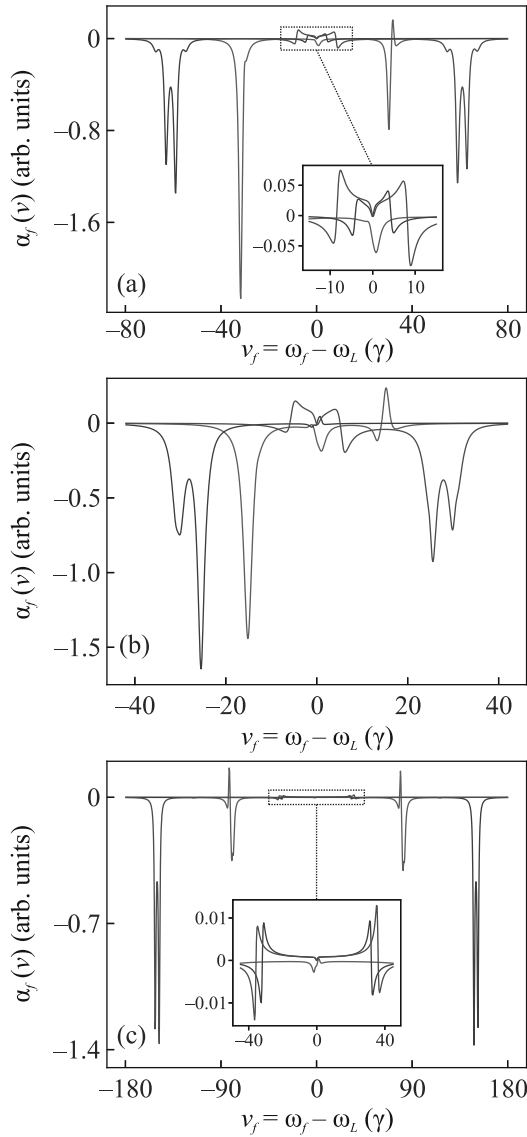


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a)–(c) – Спектры усиления и ослабления пробного сигнала для контуров КФЛ на рис. 3а–с соответственно. Синие кривые описывают сверхизлучательный режим КФЛ, красные – субизлучательный, зеленые – каскадный. Параметры приведены в подписи к рис. 3

моментов электронных переходов молекул. Интенсивность насыщения считается известной из экспериментов с одиночными молекулами. Таким образом, комбинация параметров, которая отвечает наблюдаемому контуру КФЛ, будет тем точнее, чем большому числу условий она удовлетворяет. Дополнительные условия следуют из дополнительных измерений [4–6]. В противном случае возможна значительная неопределенность конфигурации кооперативной системы, вплоть до вырождения контура КФЛ по ком-

бинациям параметров. Покажем, что в качестве нового дополнительного измерения можно использовать метод спектроскопии пробного поля.

На рисунке 4 приведены результаты численных расчетов функции (28), соответствующих максимумам зависимостей на рис. 3. Видно, что слабый сигнал может как поглощаться, так и усиливаться на определенных частотах при взаимодействии с кооперативной системой. Полосы прозрачности, усиления и поглощения имеют место при всех режимах КФЛ, однако полные спектральные картины различаются. Переходы между картинками осуществляются путем перестройки частоты управляющего лазера. Необходимо отметить, что для всех случаев ширина информативной полосы частот на рис. 4 примерно вдвое больше, чем для контура возбуждения КФЛ на рис. 3: 8 ГГц для условий эксперимента [4], 1.8 ГГц для условий в [5] и 8.6 ГГц для [6]. Наблюдение соседних пиков внутри одной полосы усиления или поглощения требует разрешения около 100 МГц.

На рисунке 5 представлен сильно уширенный модельный спектр возбуждения КФЛ для пары ДУИ

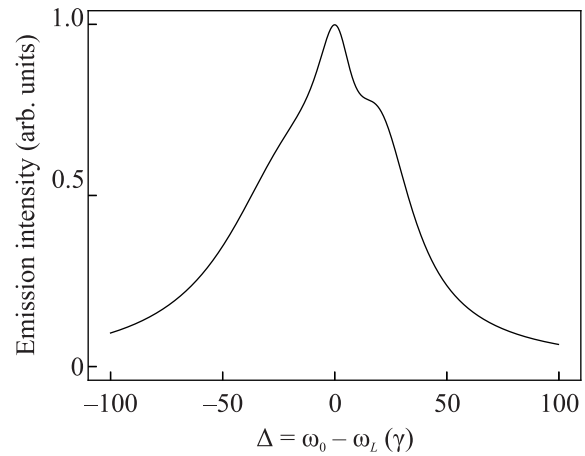


Рис. 5. Спектр возбуждения КФЛ для модельной пары ДУИ в пределе насыщения $\Omega_1 = \Omega_2 = 20\gamma$. Расстояние $|\mathbf{r}_{12}| = 0.06c/\omega_0$, разность частот переходов $\delta = 30\gamma$, дипольные моменты $\mathbf{d}_1 = \mathbf{d}_2$ направлены под углом $\theta = \pi/2$ к $\mathbf{r}_{12}$

в случае насыщения $\Omega_i = 20\gamma$. Насыщенная до такой степени система позволила бы достигнуть лучшего разрешения для зависимости (28), что показано на рис. 6. Здесь приведены изменения спектральных картин усиления и ослабления пробного сигнала, которые получаются путем управления параметрами возбуждения. На рисунке 6а демонстрируется изменение положения полос усиления и ослабления с ростом интенсивности (частоты Раби) воз-

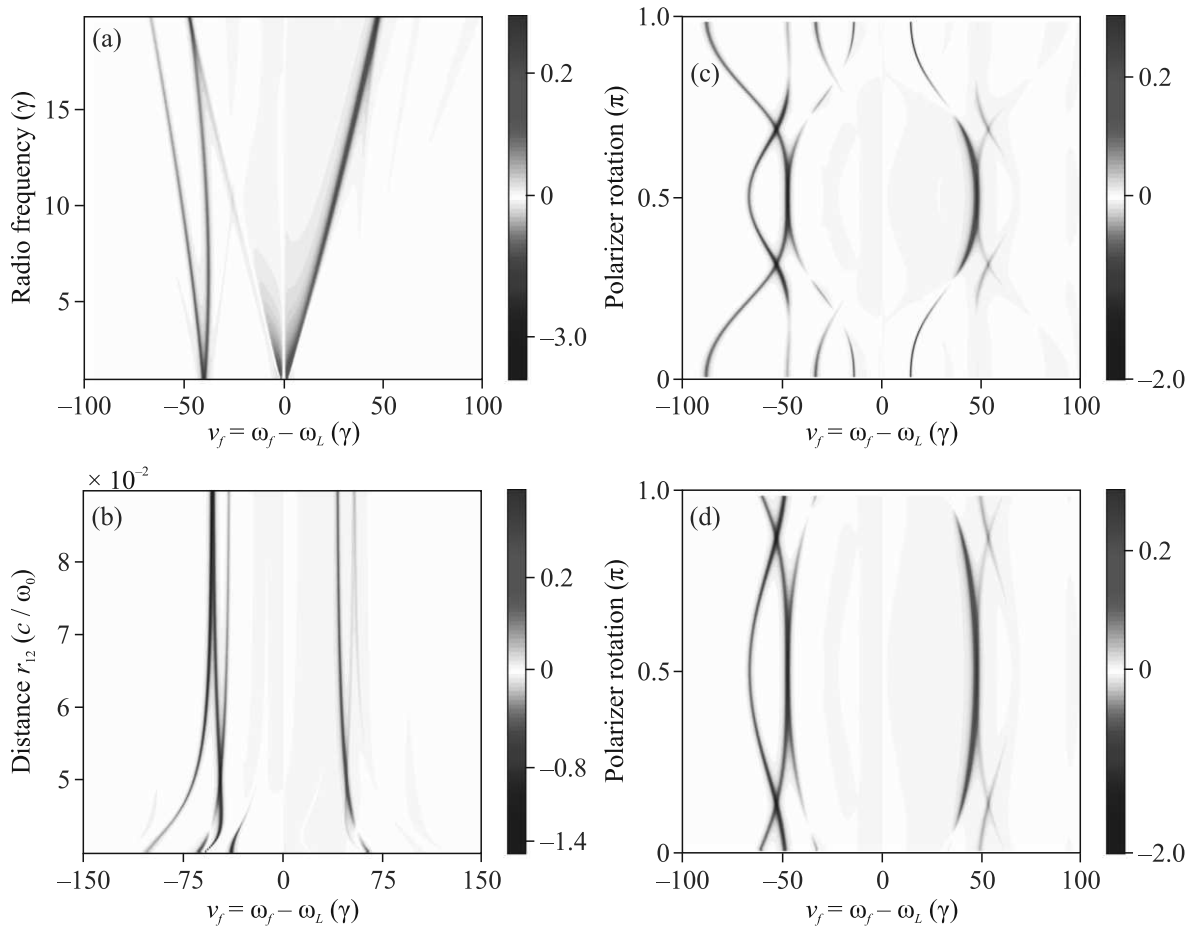


Рис. 6. (Цветной онлайн) Изменение спектра усиления и ослабления пробного сигнала кооперативной парой ДУИ с начальным контуром возбуждения КФЛ, представленным на рис. 5. (а) – Изменение частоты Раби от 1γ до 20γ . (с) и (d) – Вращение поляризации возбуждающего лазерного пучка на угол π . (b) – Различные расстояния между излучателями. Рисунки (а)–(d) соответствуют сверхизлучателю КФЛ ($\Delta = 20\gamma$). На рисунках (а)–(с) направление волнового вектора возбуждающего лазера к $\mathbf{r}_{12}$ составляет $\xi = \pi/2$, случай (d) представляет конфигурацию, когда $\xi = \pi/4$

буждения в сверхизлучательном режиме КФЛ. Верхняя граница зависимости соответствует контуру возбуждения на рис. 5. Рисунок 6b показывает, как изменялись бы положения полос для разных расстояний $|\mathbf{r}_{12}|$ при прочих фиксированных параметрах для контура на рис. 5 в режиме сверхизлучения. Отдельного внимания заслуживает анализ изменений всех вариантов спектральных картин при вращении поляризации управляющего пучка. Для сверхизлучения в начальной и конечной картине при повороте поляризатора на угол π управляемая поляризацией перестройка спектров показана на рис. 6с и d. При этом контур возбуждения КФЛ также меняется за счет изменения угла θ и величины диполь-дипольного взаимодействия. В зависимости (28) это приводит как к изменению расстояний между полосами усиления и поглощения, так и к увеличению или уменьшению их числа. При залегании каждого

ДУИ на разных глубинах относительно плоскости, нормальной к $\mathbf{k}_L$, проявляется наличие угла ξ . Это видно из сравнения рис. 6с и d.

6. Заключение. Таким образом, в работе было показано, что измерение спектров поглощения и усиления пробного сигнала при исследовании КФЛ пар КИ позволяет выявить дополнительные зависимости от ключевых параметров, характеризующих кооперативную систему. Анализ изменений, спектров поглощения и усиления пробного сигнала, связанных с контролем мощностных и поляризационных характеристик управляющего пучка, может позволить определить пространственную ориентацию оси системы КИ относительно систем возбуждения и регистрации и степень контраста фотофизических свойств КИ. Также, спектральная картина модификаций интенсивности пробного сигнала раскрывает структуру коллективных возбужденных состояний, опреде-

ляющих КФЛ. Вместе с тем определение параметров кооперативной системы может быть осуществлено только на основе моделирования спектральных зависимостей. В работе приведены основы удобной техники расчета необходимых спектров. Расчетный метод основан на квантово-кинетическом формализме для многокомпонентной матрицы плотности системы КИ и фотонных мод. В рамках оригинального подхода возможно получение производящих уравнений для матрицы плотности кооперативной системы излучателей и корреляционной матрицы излучателей с полем для произвольной конфигурации задачи. Показано, что применение данного метода вычислений для моделирования спектра возбуждения КФЛ обеспечивает полное согласие с известными в литературе экспериментами по наблюдению сверхизлучательного, каскадного и субизлучательного свечения пар примесных органических молекул. Также из проведенного анализа следует, что предложенные экспериментальные и расчетные решения создают предпосылки для разработки новых методов управляемой конверсии слабых оптических сигналов с использованием эффектов квантового спутывания. Полагаем, что полученные результаты также важны для широкого круга квантовых излучателей различной природы [33–37].

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках темы государственного задания Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (FFMR-2024-0017).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. R. H. Dicke, Phys. Rev. **93**(1), 99 (1954).
2. G. S. Agarwal, R. Saxena, L. M. Narducci, D. H. Feng, and R. Gilmore, Phys. Rev. A **21**(1), 257 (1980).
3. T. G. Rudolph, Z. Ficek, and B. J. Dalton, Phys. Rev. A **52**(1), 636 (1995).
4. C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kühn, I. Gerhardt, and V. Sandoghdar, Science **298**(5592), 385 (2002).
5. J.-B. Trebbia, Q. Deplano, P. Tamarat, and B. Lounis, Nat. Commun. **13**(1), 1 (2022).
6. C. M. Lange, E. Daggett, V. Walther, L. Huang, and J. D. Hood, Nat. Phys. **20**(5), 836 (2024).
7. А. В. Наумов, УФН **183**, 633 (2013).
8. A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, and A. A. Gorshchev, Eur. Phys. J. D **68**(11), 348 (2014).
9. G. Wrigge, I. Gerhardt, J. Hwang, G. Zumofen, and V. Sandoghdar, Nat. Phys. **4**(1), 60 (2008).
10. П. А. Апанасевич, *Основы теории взаимодействия света с веществом*, Наука и техника, Минск (1977).
11. B. R. Mollow, Phys. Rev. **188**(5), 1869 (1969).
12. B. R. Mollow, Phys. Rev. A **5**(3), 1522 (1972).
13. F. Y. Wu, S. Ezeikeil, M. Ducloy, and B. R. Mollow, Phys. Rev. Lett. **38**(19), 1077 (1977).
14. C. Cohen-Tannoudji and S. Reynaud, J. Phys. B At. Mol. Phys. **10**(3), 345 (1977).
15. X. Xu, B. Sun, P. R. Berman, D. G. Steel, A. S. Bracker, D. Gammon, and L. J. Sham, Science **317**(5840), 929 (2007).
16. B. R. Mollow, Phys. Rev. **5**(5), 2217 (1972).
17. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, М. (1979).
18. P. Meystre and M. Sargent, *Elements of Quantum Optics*, Springer, Berlin, Heidelberg (2007).
19. Z. Ficek, R. Tanas, and S. Kielich, J. Phys. B At. Mol. Phys. **17**(8), 1491 (1984).
20. М. О. Скалли, М. С. Зубайри, *Квантовая оптика*, Физматлит, М. (2003).
21. Л. Мандель, Э. Вольф, *Оптическая когерентность и квантовая оптика*, Физматлит, М. (2000).
22. M. G. Gladush, D. V. Kuznetsov, and V. K. Roerich, Eur. Phys. J. D **64**(2–3), 511 (2011).
23. M. Bonitz, *Quantum kinetic theory*, Springer, Berlin (2016).
24. G. S. Agarwal, *Quantum statistical theories of spontaneous emission and their relation to other approaches*, Springer, Berlin, Heidelberg (1974).
25. D. V. Kuznetsov, V. K. Roerich, and M. G. Gladush, JETP **113**(4), 647 (2011).
26. Z. Ficek and S. Swain, *Quantum interference and coherence: theory and experiments*, Springer Science & Business Media, N.Y. (2005).
27. M. G. Gladush, T. A. Anikushina, A. A. Gorshchev, T. V. Plakhotnik, A. V. Naumov, JETP **128**(5), 655 (2019).
28. A. V. Naumov, A. A. Gorshchev, M. G. Gladush, T. A. Anikushina, A. V. Golovanova, J. Köhler, and L. Kador, Nano Lett. **18**(10), 6129 (2018).
29. Z. Ficek and R. Tanaś, Phys. Rep. **372**(5), 369 (2002).
30. C. Hettich, *Coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules at Nanometre Separation*, University of Konstanz (2002) (диссертационная работа).
31. C. Hofmann, A. Nicolet, M. A. Kolchenko, and M. Orrit, Chem. Phys. **318**(1–2), 1 (2005).
32. F. Jelezko, B. Lounis, and M. Orrit, J. Chem. Phys. **107**(6), 1692 (1997).
33. А. А. Ремпель, О. В. Овчинников, И. А. Вайнштейн, С. В. Ремпель, Ю. В. Кузнецова, А. В. Наумов, М. С. Смирнов, И. Ю. Ерёмчев, А. С. Вохминцев, С. С. Савченко, Успехи химии **93**(4), RCR5114 (2024).

34. В. А. Баитова, М. А. Князева, И. А. Муканов, А. О. Тарасевич, А. В. Наумов, А. Г. Сон, С. А. Козюхин, И. Ю. Ерёмчев, Письма в ЖЭТФ **118**(7–8), 570 (2023).
35. A.YU. Neliubov, Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **87**(53), S421 (2023).
36. А. И. Аржанов, А. О. Савостьянов, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, А. В. Наумов, Фотоника **16**(2), 96 (2022).
37. А. И. Аржанов, А. О. Савостьянов, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, А. В. Наумов, Фотоника **15**(8), 622 (2021).