ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2019, том 83, № 12, с. 1594–1601

УДК 535.2

ОТ МИКРОСЕКУНДНОГО СПИНОВОГО ЭХА К ФЕМТОСЕКУНДНОМУ ЭЛЕКТРОННОМУ ФОТОННОМУ ЭХУ

© 2019 г. И. С. Осадько*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: osadko@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.
После доработки 20.07.2019 г.
Принята к публикации 27.08.2019 г.

Спиновое и фотонное эхо, возбуждаемые микро- и наносекундными электромагнитными импульсами, на протяжении более 70 лет являются предметом интенсивного изучения в работах разных авторов. Математической основой для описания таких эхо-эффектов служат уравнения Блоха. Однако при возбуждении эхо-сигнала с помощью ульракоротких фемтосекундных импульсов стало очевидным, что уравнения Блоха не в состоянии описать наблюдаемые эхо-сигналы. В работе показано, как теория для матрицы плотности, обобщающая уравнения Блоха, может описать фемтосекундную релаксацию поляризации и фемтосекундное фотонное эхо.

DOI: 10.1134/S0367676519120184

ВВЕДЕНИЕ

То обстоятельство, что в среде под воздействием электромагнитного поля наводится поляризация среды вытекало уже из уравнений Максвелла для электромагнитного поля в среде. Эта поляризация порождается внешним электромагнитным полем как в электронных степенях свободы среды, так и в ядерных. В классической работе Ф. Блоха [1] были выведены уравнения, описывающие динамику ядерной среды, находящейся в электромагнитном поле, получившие названия “уравнения Блоха”. Опираясь на эти уравнения можно было вычислить не только линейный эффект распада магнитной индукции (оптическую нутацию), но и нелинейные эффекты, типа микроволнового эха. Этот эффект состоит в том, что после возбуждения магнитной среды двумя электромагнитными импульсами, разделенными временным интервалом Δt, появляется третий импульс – эхо, отделенный от второго импульса также интервалом Δt. Эрвин Хан [2] показал, что такое микроволновое эхо действительно проявляется в эксперименте, и дал объяснение этого эффекта на основе уравнений Блоха.

Поскольку микроволновое эхо порождается спинами ядер, то оно получило название спинового эха. Хороший обзор эхо-явлений, описываемых уравнениями Блоха, приведен в монографии А.А. Калачева и В.В. Самарцева [3]. Было, например, обнаружено эхо-явление, происходящее и в электронной спиновой системе [4, 5]. Однако настоящий бум исследования различных нелинейных явлений, основанных на уравнениях Блоха, наступил после создания оптических источников когерентного света, типа рубинового лазера, построенного впервые в 1960 г. [6].

В 1963 г. в работе [7] авторами было показано, что эхо явления могут быть наблюдены и в оптическом диапазоне частот возбуждающего поля. И, действительно, такое эхо было зарегистрировано в рубине уже через год [8]. Поскольку эхосигнал наблюдали в оптическом диапазоне, он был назван фотонным эхом. Первые работы по фотонному эху в СССР были выполнены в Казани [9] и в Москве [10]. Казанский физико-технический институт (КФТИ) на долгие годы стал одним из ведущих институтов России в области спинового и фотонного эха.

Следует отметить, что математической основой для рассмотрения нелинейных явлений в среде, вызванных возбуждением среды электромагнитным полем, стали уравнения Блоха и их аналог, получивший название оптических уравнений Блоха. Эти уравнения были выведены для среды, в которой двухуровневые системы, взаимодействуют с электромагнитным полем и фононами среды. Физическое поведение таких двухуровневых систем детально рассмотрено в монографии Л. Аллана и Дж. Эберли [11], в которой среда описывается оптическими уравнения Блоха, а электромагнитное поле – уравнениями Максвелла.

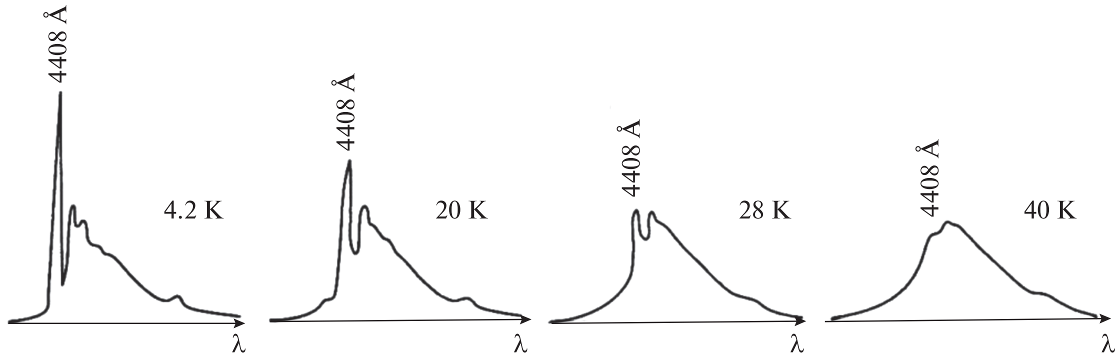

Рис. 1. Перераспределение интенсивности в полосе флуоресценции молекулы перилена в *н*-гептане при повышении температуры. Взято из [14].

Имея в виду рассмотрение в дальнейшем систем, которые требуют обобщения уравнений Блоха, оптические уравнения Блоха для электронных элементов матрицы плотности целесообразно записать в следующем виде

$$\dot{\rho}_{10} = -i\left(\Delta - i/T_2\right)\rho_{10} - \chi(\rho_0 - \rho_1),$$
$$\dot{\rho}_{01} = \dot{\rho}_{10}^{*},\ \dot{\rho}_1 = -\rho_1/T_1 - \chi\left(\rho_{10} + \rho_{01}\right), \qquad (1)$$
$$\dot{\rho}_0 = \rho_1/T_1 + \chi\left(\rho_{10} + \rho_{01}\right).$$

Здесь χ – частота Раби, описывающая взаимодействие электронного дипольного момента примесного центра с электромагнитным полем, а взаимодействие этого центра с фононами учтено введением двух эмпирических релаксационных констант: T_1 – времени жизни возбужденного электронного уровня и T_2 – времени релаксации поляризации. Именно такие уравнения и послужили теоретической базой для многочисленных групп, которые исследовали различные типы фотонного эха. Такие исследования фотонного эха, проводившиеся в лаборатории В.В. Самарцева (КФТИ), нашли достаточно полное отражение в написанных им с соавторами монографиях [12, 13].

С началом исследований с применением фемтосекундных возбуждающих импульсов стало ясно, что распад поляризации, наведенной в твердотельном образце, не может быть описан с помощью уравнений (1). Например, из уравнений (1) вытекает, что при стационарном возбуждении населенность возбужденного уровня описывается лоренцианом с полушириной:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2}\sqrt{1 + 4\chi^2 T_1 T_2}. \qquad (2)$$

В системе, состоящей из магнитных моментов, для описания которых и создавались первоначально уравнения Блоха, индукция действительно описывается лоренцианом с полушириной (2). Однако система, состоящая, например, из молекулярных примесных центров, имеет более сложную форму оптической полосы, как это показано на рис. 1.

Очевидно, что поляризацию системы, которая имеет подобные полосы поглощения и флуоресценции, невозможно описать с помощью оптических уравнений Блоха. Какие же уравнения будут описывать динамику подобной системы мы и рассмотрим в данной статье.

ВЕКТОР БЛОХА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Уравнения Блоха (1) построены для двухуровневой электронной системы. Четыре элемента матрицы плотности образуют четырех-компонентный вектор Блоха $\vec{\rho} = (\rho_{10}, \rho_{01}, \rho_{11}, \rho_{00})$. Влияние фононов описывают два релаксационных времени T_1 и T_2, введенных феноменологически.

Оптическая полоса флуоресценции примесного центра, изображенная на рис. 1, состоит из бесфононной линии (БФЛ), которая отвечает переходам между основным и возбужденным электронным состоянием, и фононного крыла (ФК), формируемого электронно-колебательным переходами. Следовательно, компоненты матрицы плотности такой электронно-колебательной системы должны зависеть как от электронных, так и колебательных индексов, т.е. вместо четырех-компонентного вектора Блоха надо рассматривать вектор Блоха $\vec{\rho} = (\rho_{ba}, \rho_{ab}, \rho_{aa'}, \rho_{bb'})$ для электронно-колебательной системы. Здесь индексы a и b соответствуют электронно-колебательным состояниям электронно-невозбужденной и возбужденной системы. Число таких электронно-колебательных индексов бесконечно. Система уравнений для электронно-колебательного вектора Блоха $\vec{\rho} = (\rho_{ba}, \rho_{ab}, \rho_{aa'}, \rho_{bb'})$ были выведены автором [15]. Она выглядит следующим образом:

$$
\begin{gathered}
\dot{\rho}_{ba} = -i\left(\Omega_{ba} - \frac{i}{2T_1}\right)\rho_{ba} + \sum_{b'}\rho_{bb'}\chi_{b'a} - \sum_{a'}\chi_{ba'}\rho_{a'a}, \\
\dot{\rho}_{ab} = -i\left(\Omega_{ab} - \frac{i}{2T_1}\right)\rho_{ab} + \sum_{b'}\chi^*_{ab'}\rho_{b'b} - \sum_{a'}\rho_{aa'}\chi^*_{a'b}, \\
\dot{\rho}_{bb'} = -\sum_{a}\left(\rho_{ba}\chi^*_{ab'} + \chi_{ba}\rho_{ab'}\right) - i\left(\Omega_{bb'} - \frac{i}{T_1}\right)\rho_{bb'}, \\
\dot{\rho}_{aa'} = \sum_{b}\left(\chi^*_{ab}\rho_{ba'} + \rho_{ab}\chi_{ba'}\right) + \\
+ \frac{1}{T_1}\sum_{bb'}\langle a|b\rangle\rho_{bb'}\langle b'|a'\rangle - i\Omega_{aa'}\rho_{aa'},
\end{gathered} \tag{3}
$$

где

$$
\begin{gathered}
\Omega_{ba} = \Omega + \Omega_b - \Omega_a, \quad \Omega_{bb'} = \Omega_b - \Omega_{b'}, \\
\Omega_{aa'} = \Omega_a - \Omega_{a'}, \; \chi_{ab} = \frac{1}{\hbar}\langle a|\vec{d}|b\rangle\,\vec{E}(\vec{r},t).
\end{gathered} \tag{4}
$$

Здесь Ω_b и Ω_a – частоты фононов в возбужденном и основном электронном состоянии примесного центра, соответственно; $\vec{d}$ – дипольный момент электронного перехода. Система уравнений (3) содержит частоты лазерных мод в функции поля $\vec{E}(\vec{r},t)$. Поэтому она позволяет рассматривать возбуждение примесного центра и немонохроматическим светом, т.е. рассматривать нестационарные эффекты в примесном центре даже при ультракоротком лазерном возбуждении, когда спектральная ширина импульса может оказаться шире оптической полосы поглощения. С такой ситуацией приходится сталкиваться при возбуждении молекул, например, лазерными импульсами с длительностью в несколько фемтосекунд.

Хотя система уравнений (3) существенно сложнее системы оптических уравнений Блоха, с ее помощью возможно проведение практических расчетов. Такие расчеты приведены ниже. В некоторых случаях для практических расчетов можно использовать упрощенный вариант системы (3), получающийся отбрасыванием недиагональных элементов матрицы плотности $\rho_{aa'}$ и $\rho_{bb'}$, которые описывают фазовую релаксацию в фононной подсистеме, В этом приближении мы можем ввести вероятности

$$
p_a = \frac{\rho_{aa}}{\rho_0}, \; p_b = \frac{\rho_{bb}}{\rho_1} \tag{5}
$$

обнаружить соответствующее фононное состояние в основном и возбужденном электронном состоянии. Здесь

$$
\rho_0 = \sum_a \rho_{aa}, \; \rho_1 = \sum_b \rho_{bb} \tag{6}
$$

суть вероятности найти примесную молекулу в основном или возбужденном электронном состоянии соответственно. Используя это приближение и производя суммирование по индексам a и b в уравнениях для ρ_{aa} и ρ_{bb}, мы придем к следующей системе уравнений:

$$
\begin{gathered}
\dot{\rho}_{ba} = -i\left(\Omega_{ba} - \frac{i}{2T_1}\right)\rho_{ba} + \chi_{ba}(p_b\rho_1 - p_a\rho_0), \\
\dot{\rho}_{ab} = -i\left(\Omega_{ab} - \frac{i}{2T_1}\right)\rho_{ba} + \chi^*_{ab}(p_b\rho_1 - p_a\rho_0), \\
\dot{\rho}_1 = -\sum_{a,b}\left(\chi^*_{ab}\rho_{ba} + \chi_{ba}\rho_{ab}\right) - \frac{\rho_1}{T_1}, \\
\dot{\rho}_0 = \sum_{a,b}\left(\chi^*_{ab}\rho_{ba} + \chi_{ba}\rho_{ab}\right) + \frac{\rho_1}{T_1}.
\end{gathered} \tag{7}
$$

Эту более простую систему уравнений можно применять вместо более сложной системы уравнений (3) при расчете наведенной поляризации и трехимпульсного фотонного эха, если расчет этих эффектов ведется в первом неисчезающем приближении по взаимодействию со светом.

Хотя уравнения (3) и (7) для обобщенного вектора Блоха были выведены еще в 1990 г., их использование на практике стало актуальным только после появления фемтосекундных лазеров в лабораториях. Последние достижения в работе с фемтосекундными лазерами, реализованные в Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий и оптики и в Казанском физико-техническом институте изложены в монографии [16]. Другой разновидностью метода фотонного эха, в которой фемтосекундное временное разрешение достигается за счет использования широкополосных лазерных импульсов, является некогерентное фотонное эхо [17–20]).

ТЕОРИЯ ФОРМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛОСЫ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

Для того, чтобы рассматривать поляризацию системы с полосами флуоресценции типа изображенных на рис. 1, мы должны рассмотреть детально взаимодействие таких примесных центров с фононами. Молекулярные примесные центры, как правило, имеют низкую симметрию. Поэтому их электронные степени свободы не вырождены. Взаимодействие таких центров с фононами матрицы можно рассматривать в адиабатическом приближении [21, 22]. В этом приближении гамильтониан примесного центра имеет следующий вид в электронно-возбужденном (e) и основном (g) состоянии:

$$
\begin{gathered}
H^e(R) = T(R) + (R + a)\frac{U^e}{2}(R + a), \\
H^g(R) = T(R) + R\frac{U^g}{2}R.
\end{gathered} \tag{8}
$$

Электрон-фононным взаимодействием является разность адиабатических гамильтонианов:

$$
H^e - H^g = \Lambda = a\frac{U^e}{2}a + V(R) + W(R), \tag{9}
$$

где первое слагаемое есть константа, а второе и третье слагаемое

$$V(R) = (aU^e)R = VR,$$
$$W(R) = R\frac{U^e - U^g}{2}R = R\frac{W}{2}R. \tag{10}$$

Описывают линейное и квадратичное по координатам R ядер франк-кондоновское (FC) взаимодействие.

Линейное FC-взаимодействие $V(R)$ определяется сдвигом положений равновесия осцилляторов среды. Его влияние на форму полос поглощения и флуоресценции можно рассмотреть для произвольной величины сдвигов положений равновесия. Форма полос поглощения и флуоресценции имеют следующий вид

$$\begin{gathered} k^g(\Delta) = \chi^2 \sum_{a,b} p_a \langle a|b\rangle \langle b|a\rangle \times \\ \times \frac{1/T_1}{(\Delta + \Omega_b - \Omega_a)^2 + (1/2T_1)^2}, \\ k^e(\Delta) = \chi^2 \sum_{a,b} p_b \langle a|b\rangle \langle b|a\rangle \times \\ \times \frac{1/T_1}{(\Delta + \Omega_b - \Omega_a)^2 + (1/2T_1)^2}. \end{gathered} \tag{11}$$

Функция $k^g(\Delta)$ определяет вероятность поглощения в единицу времени фотона частоты ω_0, отстроенного на величину $\Delta = \Omega - \omega_0$ от резонансной частоты Ω, а функция $k^e(\Delta)$ определяет вероятность вынужденного испускания фотона в единицу времени. Здесь χ – частота Раби, определяющая интенсивность взаимодействия электронного возбуждение примесного центра со светом возбуждающего лазера, p_a и p_b вероятности реализации начального колебательного состояния в основном и возбужденном электронном состоянии, а $\langle a|b\rangle$ интегралы Франка–Кондона функций гармонического осциллятора. Взяв эти интегралы для случая линейного FC-взаимодействия, для формы оптических полос приходим к следующему выражению [22]:

$$S^{g,e}(\omega) = e^{-\varphi(0,T)}\frac{1/2T_1\pi}{\Delta^2 + (1/2T_1)^2} + \Psi^{g,e}(\Delta). \tag{12}$$

Здесь $\Delta = \omega - \Omega$. Первое слагаемое описывает бесфононную линию (БФЛ), а второе слагаемое определяет электрон-фононные фотопереходы и называется фононным крылом (ФК). ФК описывается следующим выражением:

$$\begin{gathered} \Psi^{g,e}(\Delta) = \sum_{m=1}^{\infty} \Psi_m^{g,e}(\Delta) = \\ = e^{-\varphi(0,T)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu_1}{2\pi} \varphi(\nu_1, T) \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\nu_m}{2\pi} \varphi(\nu_m, T) \times \\ \times \frac{1/2T_1\pi}{(\Delta \mp \nu_1 \ldots \mp \nu_m)^2 + (1/2T_1)^2}, \end{gathered} \tag{13}$$

где

$$\begin{gathered} \varphi(\nu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t, T) e^{i\nu t} dt = \varphi(\nu)(n(\nu) + 1) + \\ + \varphi(-\nu) n(-\nu),\ \varphi(\nu) = \sum_{q=1}^{N} \frac{a_q^2}{2} \delta(\nu - \nu_q), \\ n(\nu) = \frac{1}{\exp(\hbar\nu/kT) - 1}. \end{gathered} \tag{14}$$

Согласно формуле (12) БФЛ полосы флуоресценции и поглощения находятся в резонансе друг с другом, а их ширина при учете только линейного FC-взаимодействия определяется временем жизни T_1 возбужденного электронного уровня. ФК в спектре поглощения и флуоресценции расположены зеркально симметрично относительно БФЛ и имеют одинаковую форму.

Учет влияния квадратичного взаимодействия W на форму оптических полос – довольно сложная операция, потому что это влияние нельзя рассматривать по теории возмущений [21, 23]. Дело в том, что квадратичное взаимодействие W изменит систему нормальных координат при электронном возбуждении. Поэтому частоты фононов в основном и возбужденном электронном состоянии будут разные: ν_q^g и ν_q^e. Если квадратичное взаимодействие рассматривать в формулах (11) по теории возмущений, то мы обнаружим, что в спектре флуоресценции появятся пики с частотами ν_q^e, а спектре поглощения – с частотами ν_q^g. В эксперименте же будет противоположная картина. В спектре флуоресценции будут наблюдаться пики с частотами ν_q^g, а спектре поглощения – с частотами ν_q^e. Такой результат может объяснить только такая теория, в которой взаимодействие W учитывается без использования теории возмущений. Это обстоятельство существенно усложняет учет влияния квадратичного взаимодействия.

Квадратичное электрон-фононное взаимодействие W, не изменяя принципиально спектральной картины, описанной выше: 1) нарушает симметрию ФК поглощения и флуоресценции, 2) приводит к дополнительному уширению БФЛ, заменяя величину $1/2T_1$ в формулах (12) и (13) на следующее выражение

$$1/T_2 = 1/2T_1 + \gamma_{el-ph}(T), \tag{15}$$

где $\gamma_{el-ph}(T)$ описывает зависящий от температуры вклад в скорость фазовой релаксации от квадратичного электрон-фононного взаимодействия. Выражение для $\gamma_{el-ph}(T)$ без использования теории возмущений было выведено автором [22, 23]. Оно выглядит следующим образом:

$$\begin{gathered} \gamma_{el-ph}(T) = \\ = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \ln\left[1 + 4n(\omega)(n(\omega) + 1)W^2 \Gamma^e(\omega) \Gamma^g(\omega)\right], \end{gathered} \tag{16}$$

где

$$\Gamma^e(\omega) = \frac{\Gamma^g(\omega)}{\left(1 - W\Omega^g(\omega)\right)^2 + (W\Gamma^g(\omega))^2},$$
$$\Omega^g(\omega) = \int_0^\infty \frac{d\nu}{\pi} \frac{2\nu\Gamma^g(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} \quad (17)$$

есть спектральная плотность фононов в возбужденном электронном состоянии, выраженная через спектральную плотность $\Gamma^g(\omega)$ фононов в основном электронном состоянии. Сравнивая эти две функции, мы можем увидеть, какие изменения в фононной системе вызывает квадратичное FC-взаимодействие.

СВЕРХБЫСТРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ДЕФАЗИРОВКА

Бесконечномерные системы уравнений (3) и (7) для матрицы плотности содержат в себе информацию обо всей оптической полосе, т.е. о бесфононных и электронно-колебательных переходах. Поэтому она способна описать правильно и фазовую релаксацию.

Сверхбыструю фазовую релаксацию обычно наблюдают после прохождения через образец очень короткого лазерного импульса длительности Δt. Тогда, используя и начальные условия $\rho_0(0) = 1$, $\rho_1(0) = \rho_{ab}(0) = \rho_{ba}(0) = 0$, находим из первых двух уравнений системы (7) следующие выражения для недиагональных элементов матрицы плотности:

$$\rho_{ba}(\Delta t) \cong \chi \Delta t \langle b|a\rangle\, p_a = \vartheta \langle b|a\rangle\, p_a = \rho_{ab}(\Delta t). \quad (18)$$

После прохождения лазерного импульса матричные элементы начнут изменяться со временем следующим образом:

$$\rho_{ba}(t) = e^{-i\left(\Omega + \Omega_b - \Omega_a - \frac{i}{2T_1}\right)t} \rho_{ba}(\Delta t),$$
$$\rho_{ab}(t) = e^{i\left(\Omega + \Omega_b - \Omega_a + \frac{i}{2T_1}\right)t} \rho_{ab}(\Delta t). \quad (19)$$

Среднее значение дипольного момента молекулы в момент времени t описывается стандартным выражением:

$$d(t) = Tr\left\{\hat{d}\hat{\rho}(t)\right\} = \sum_{a,b} \{d_{ab}\rho_{ba}(t) + d_{ba}\rho_{ab}(t)\}, \quad (20)$$

где $d_{ab} = d\langle a|b\rangle = d_{ba}$. Подставляя формулы (19) в формулу (20), мы можем представить дипольный момент молекулы в следующем виде:

$$d(t) = 2d\vartheta \operatorname{Re}\left\{e^{-i\Omega t} S^g(t)\right\}, \quad (21)$$

где функция $S^g(t)$ описывается формулой

$$S^g(t) = \sum_{a,b} p_a \langle a|b\rangle\, e^{-i\left(\Omega_b - \Omega_a - \frac{i}{2T_1}\right)t} \langle b|a\rangle, \quad (22)$$

Как мы уже отмечали ранее, при учете квадратичного FC-взаимодействия затухание недиагональных матричных элементов определяется не константой $1/2T_1$, а константой $1/T_2 = 1/2T_1 + \gamma_{el-ph}(T)$. Поэтому такую замену целесообразно сделать и в формуле (22). Тогда после вычисления сумм в формуле (22) мы приходим к следующему выражению:

$$S^g(t) = \exp g(t) = \exp\left[-\frac{|t|}{T_2} + \varphi(t,T) - \varphi(0,T)\right], \quad (23)$$

где функция

$$\varphi(t,T) = \sum_{q=1}^{N} \frac{a_q^2}{2} \{n_q \exp(i\nu_q t) + (n_q + 1)\exp(-i\nu_q t)\}. \quad (24)$$

описывает влияние сдвигов положений равновесия на оптическую полосу. Здесь мы пренебрегаем влиянием квадратичного взаимодействия на функцию $\varphi(t,T)$. Подставляя формулу (23) в формулу (21), мы придем к следующему выражению для дипольного момента, квадрат модуля которого определяет интенсивность излучения поляризованной молекулы:

$$d(t) = 2d\vartheta \exp\left(-\varphi(0,T) + \operatorname{Re}\varphi(t,T) - \frac{|t|}{T_2}\right) \times \cos\left(\Omega t + \operatorname{Im}\varphi(t,0)\right). \quad (25)$$

Проанализируем последнюю формулу. Если линейное FC-взаимодействие отсутствует, то функция $\varphi(t, T) = 0$, и мы приходим к формуле, описывающей экспоненциальную дефазировку, которая вытекает и из уравнений Блоха. Если же линейное FC-взаимодействие не равно нулю, то $\operatorname{Re}\varphi(t, T) \neq 0$, т.е. появляется дополнительная дефазировка, вызванная этим взаимодействием. Эта дефазировка характеризуется функцией дефазировки $\varphi(t, T)$. Функцию дефазировки, описываемую формулой (24), можно представить в следующем виде:

$$\operatorname{Re}\varphi - i\operatorname{Im}\varphi = \int_0^\infty \varphi(\nu)(2n(\nu) + 1)\cos\nu t\, d\nu - i\int_0^\infty \varphi(\nu)\sin\nu t\, d\nu, \quad (26)$$

где $\varphi(\nu) = \sum_q \frac{a_q^2}{2}\delta(\nu - \nu_q)$ есть функция взвешенной плотности фононных состояний. Примем, что взаимодействие осуществляется с акустическими фононами, и возьмем эту функцию для квазидебаевской модели:

$$\varphi(\nu) = \varphi(0,0)9.857\frac{\nu^3}{\nu_D^{4.5}}\sqrt{\nu_D - \nu}, \quad 0 \le \nu \le \nu_D. \tag{27}$$

Здесь корень нужен для введения поправки в дебаевскую плотность состояний в высокочастотной области, функция связи с фононами линейна по частоте, а введение численного множителя гарантирует равенство интеграла от этой функции фактору Пекара–Хуанга $\varphi(0, 0)$ при нулевой температуре. Напомним, что этот фактор определяет силу линейного FC-взаимодействия. На рис. 2 показано временное поведение функции дефазировки, рассчитанное по формуле (26) с учетом формулы (27). При $t \cong 30/\nu_D$ функция дефазировки обращается в нуль. Типичное для органических растворов значение дебаевской частоты ν_D равно примерно 100 см$^{-1}$, чему соответствует $30/\nu_D \cong 1.5$ пс. Время T_2 при гелиевых температурах на пару порядков больше. Следовательно, неэкспоненциальная дефазировка, обусловленная линейным электрон-фононным взаимодействием происходит в сто раз быстрее экспоненциальной дефазировки, порожденной квадратичным электрон-фононным взаимодействием. Именно эта сверхбыстрая дефазировка и проявляет себя в фемтосекундном фотоном эхе.

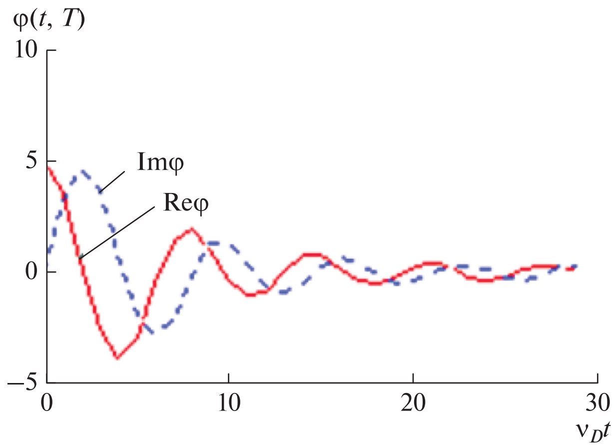

Рис. 2. Временное поведение функции дефазировки при $T = 0$.

ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ФОТОННОЕ ЭХО

Фемтосекундное фотонное эхо было рассмотрено на основе временной эволюции электронно-колебательного вектора Блоха [24]. В системе уравнений (3) разобьем электронно-колебательный вектор Блоха на два вектора: $\vec{a} = (\rho_{ba}, \rho_{ab})$ и $\vec{b} = (\rho_{bb'}, \rho_{aa'})$. Тогда систему уравнений (3) можно записать в следующем виде

$$\dot{\vec{a}} = \hat{\omega}\vec{a} + \hat{\chi}_1\vec{b}, \quad \dot{\vec{b}} = \hat{\chi}_2\vec{a} + \hat{\Gamma}\vec{b}.$$

Входящие в систему символы надо понимать следующим образом:

$$\hat{\chi}_1\vec{b}(\tau) = \vec{a}'(\tau) = \\ = \begin{pmatrix} \sum_{b'} \rho_{bb'}(\tau)\chi_{b'a} - \sum_{a'} \chi_{ba'}\rho_{a'a}(\tau) \\ \sum_{b'} \chi^*_{ab'}\rho_{b'b}(\tau) - \sum_{a'} \rho_{aa'}(\tau)\chi^*_{a'b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{ba}(\tau) \\ \rho_{ab}(\tau) \end{pmatrix}, \tag{28}$$

$$\hat{\chi}_2\vec{a}(\tau) = \vec{b}(\tau) = \\ = \begin{pmatrix} -\sum_a \left(\rho_{ba}(\tau)\chi^*_{ab'} + \chi_{ba}\rho_{ab'}(\tau)\right) \\ \sum_b \left(\chi^*_{ab}\rho_{ba'}(\tau) + \rho_{ab}(\tau)\chi_{ba'}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{bb'}(\tau) \\ \rho_{aa'}(\tau) \end{pmatrix}, \tag{29}$$

$$e^{\hat{\omega}\tau}\vec{a} = \begin{pmatrix} e^{\varepsilon_{ba}\tau}\rho_{ba} \\ e^{\varepsilon_{ab}\tau}\rho_{ab} \end{pmatrix}, \tag{30}$$

где

$$\varepsilon_{ba} = -i(\Omega + \Omega_{ba} - i/2T_1), \; -i(-\Omega + \Omega_{ab} - i/2T_1), \\ \Omega_{ab} = \Omega_a - \Omega_b. \tag{31}$$

Выражение для дипольного момента в момент времени $t = \tau + \tau'$ описывается следующей формулой:

$$d(t) = \vec{d}^{\perp}\vec{a}(t) = \vec{d}^{\perp}e^{\hat{\omega}\tau'}\hat{\chi}_1\hat{\chi}_2 e^{\hat{\omega}\tau}\hat{\chi}_1\vec{b}(0). \tag{32}$$

Перемножая матрицы в этом выражении, придем к следующему выражению для дипольного момента, определяющего интенсивность фотонного эха:

$$d_{2PE}(t) = 4e^{-\frac{\tau'+\tau}{2T_1}} \times \\ \times \mathrm{Re}\left\{ e^{-i\Omega(\tau'-\tau)} \sum_{ab}\sum_{b'a''} d_{ab} e^{-i\Omega_{ba}\tau'} \chi_{ba''} p_{a''} \chi_{a''b'} e^{-i\Omega_{a''b'}\tau} \chi_{b'a} \right\}. \tag{33}$$

Фононные частоты Ω_a и Ω_b – суть собственные значения адиабатических гамильтонианов H^g и H^e. Принимая во внимание, что $d_{ab} = d\langle a|b\rangle$, $\chi_{ab} = \vartheta\langle a|b\rangle$, $\Omega_{ab} = \Omega_a - \Omega_b$, и заменяя частоты на

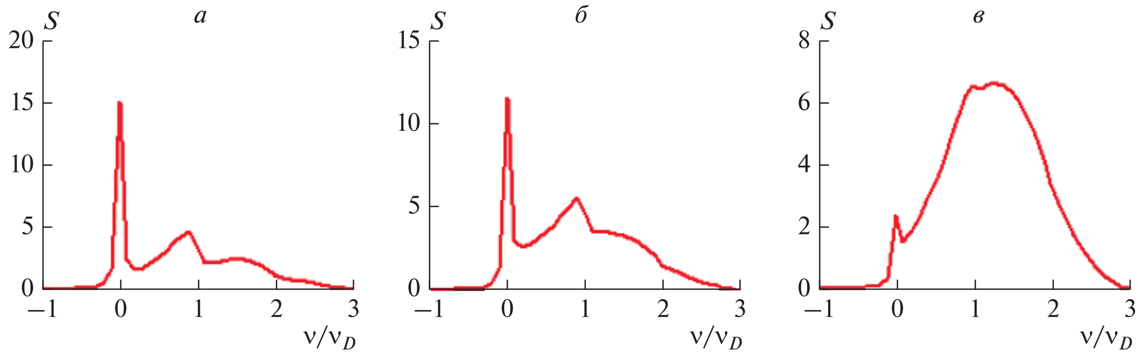

Рис. 3. Оптическая полоса при $T = 0.1T_D$ (*а*), $0.3T_D$ (*б*), T_D (*в*). Фактор Пекара–Хуанга равен 0.7, $T_2 = T_D/30$, $T_D = 210$ K.

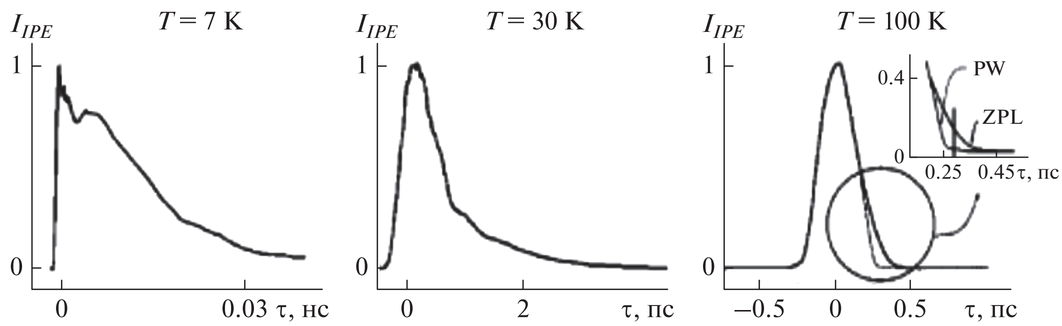

Рис. 4. Перераспределение вкладов в дефазировку от БФЛ и ФК, происходящее при температурном изменении формы оптической полосы. Взято из [18].

эти гамильтонианы, мы получаем следующее выражение для дипольного момента:

$$d_{2PE}(t) = 4d\vartheta^3 e^{-\frac{\tau'+\tau}{2T_1}} \times \\ \times \mathrm{Re}\left\{ e^{-i\Omega(\tau'-\tau)} \left\langle e^{-i\frac{H^g}{\hbar}\tau} e^{i\frac{H^e}{\hbar}\tau} e^{i\frac{H^g}{\hbar}\tau'} e^{-i\frac{H^e}{\hbar}\tau'} \right\rangle_g \right\}, \qquad (34)$$

где угловые скобки обозначают квантово-статистическое усреднение. Вычисляя это среднее, приходим к следующей формуле для дипольного момента, описывающего сигнал двухимпульсного эха:

$$d_{2PE}(\tau'+\tau) = 4d\vartheta^3 e^{-\frac{\tau+\tau'}{T_2}} \times \\ \times \mathrm{Re}\left\{\exp[2g^*(\tau) + 2\,\mathrm{Re}\,g(\tau') - g^*(\tau'+\tau)]\right\}, \qquad (35)$$

где функция

$$g(t) = \varphi(t,T) - \varphi(0,T) \qquad (36)$$

есть разность между функцией дефазировки $\varphi(t,T)$ и фактором Пекара–Хуанга, $\varphi(0,T)$, характеризующим силу линейного FC-взаимодействия.

Из формулы (35) следует, что при $\tau = \tau' = 0$ дипольный момент максимален, а с ростом τ он начинает убывать, стремясь к нулю. При $\tau \ll T_2$ уменьшение величины дипольного момента будет происходить за счет убывания величины функции дефазировки

$$\varphi(t,T) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\nu,T) e^{-i\nu t} \frac{d\upsilon}{2\pi}. \qquad (37)$$

Функция дефазировки $\varphi(t,T)$ обращается в нуль на временном интервале порядка обратной частоты Дебая. Поэтому эту функцию следует назвать функцией быстрой дефазировки. При $\tau > T_2$ главную роль в убывании дипольного момента (дефазировке) начинает играть экспоненциальный множитель с константой T_2. Константа $\varphi(0,T)$, называемая фактором Пекара–Хуанга, характеризует силу линейного Франк–Кондоновского взаимодействия.

При повышении температуры величина константы $\varphi(0,T)$ Пекара–Хуанга возрастает и поэтому БФЛ уменьшается, а интенсивность ФК возрастает, как показано на рис. 3.

Оптическая полоса S, представленная на рис. 3, рассчитана по формулам (12) и (13) с использованием следующей функции взвешенной плотности фононных состояний

$$\varphi(\nu) = 0.7 \times 60\left(\frac{\nu}{\nu_D}\right)^3 \left(1 - \frac{\nu}{\nu_D}\right)^2. \qquad (38)$$

Изменение формы оптической полосы поглощения при повышении температуры приводит к изменению формы сигнала двухимпульсного эха. Подобное изменение сигнала эха с ростом температуры демонстрирует рис. 4, на котором показан экспериментальный результат для сигнала двухимпульсного некогерентного фотонного эха из работы [18]. При высокой температуре, когда БФЛ фактически пропадает, форма сигнала фотонного эха определяется фононным крылом оптической полосы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уравнения Блоха не могут описать временную эволюцию системы, в которой актуальны электронно-колебательные переходы (см., например рис. 1). Поэтому в 1990 г. автор рассмотрел в работе [15] временную эволюцию электронно-колебательной системы на основе матрицы плотности для такой системы. Результатом этого рассмотрения стала бесконечная система уравнений (3).

В данной статье показано, что с помощью вектора Блоха для электронно-колебательной системы, (обобщенного вектора Блоха) мы можем рассматривать временную эволюцию системы аналогично тому, как это делается при рассмотрении более простых систем, описываемых с помощью оптических уравнений Блоха. Благодаря бесконечному числу компонент в обобщенном векторе Блоха в выражении для дипольного момента излучателя появляются бесконечные суммы, которые описывают собой форму электронно-колебательных полос. Мы показали, что для вычисления этих сумм можно использовать теорию, построенную ранее автором для электронно-колебательных полос, изложенную в работах [21, 22].

Если в уравнениях Блоха релаксация поляризации описывается с помощью времени дефазировки T_2, которое вводится феноменологически, то в нашей более общей теории релаксация поляризации на фемтосекундной и пикосекундной шкале описывается функцией дефазировки $\varphi(t,T)$, и только на более длинной временной шкале эта релаксация описывается константой T_2; причем теория дает микроскопическое выражение (16) для этой, зависящей от температуры константы.

Результат теории, представленной в статье, кратко можно кратко сформулировать следующим образом. Оптическая дефазировка систем с электронно-колебательными переходами определяется шириной бесфононной линии оптической полосы, которая проявляет себя с помощью константы T_2, а также фононным крылом, которое проявляет себя с помощью функции дефазировки $\varphi(t,T)$.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института спектроскопии Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bloch F.* // Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 460.
2. *Hahn E.L.* // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 580.
3. *Калачев А.А., Самарцев В.В.* Когерентные явления в оптике. Казань: Изд-во КГУ, 2003.
4. *Blume R.I.* // Bull. Am. Phys. Soc. 1956. V. 1. P. 397.
5. *Даутов Р.А., Корепанов В.Д., Фадеев В.М.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 308.
6. *Maiman N.Y.* // Nature. 1960. V. 187. P. 493.
7. *Копвиллем У.Х., Нагибаров В.Р.* // ФММ. 1963. Т. 15. С. 313.
8. *Kurnit N.F., Abella I.D., Hartmann S.R.* // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 567.
9. *Копвиллем У.Х., Нагибаров В.Р., Пирожков В.А. и др.* // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 1794.
10. *Алимпиев С.С., Карлов Н.Н.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 482.
11. *Allen L., Eberly J.H.* Optical resonance and two-level atoms. N.Y.–London–Sydney–Toronto: Wiley Intersci. Publ., 1975.
12. *Маныкин Э.А., Самарцев В.В.* Оптическая эхо-спектроскопия. М.: Наука, 1984.
13. *Евсеев И.В., Рубцова Н.Н., Самарцев В.В.* Когерентные переходные процессы в оптике. М.: Физматлит, 2009.
14. *Персонов Р.И., Осадько И.С., Годяев Э.Д., Альшиц Е.И.* // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 2653.
15. *Осадько И.С.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1045; *Osad'ko I.S.* // Sov. Phys. JETP. 1990. V. 71. P. 583.
16. *Козлов С.А., Самарцев В.В.* Оптика фемтосекундных лазеров. СПб: Изд-во ИТМО, 2007.
17. *Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V. et al.* // Las. Phys. Lett. 2007. V. 4. № 7. P. 534.
18. *Vainer Yu.G., Kol'chenko M.F., Naumov A.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 8959.
19. *Каримуллин К.Р., Князев М.В., Наумов А.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1539; *Karimullin K.R., Knyazev M.V., Naumov A.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. № 12. P. 1254.
20. *Knyazev M.V., Karimullin K.R., Naumov A.V.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2017. V. 11. № 3. Art. № 1600414.
21. *Осадько И.С.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 1575; *Osad'ko I.S.* // Sov. Phys. JETP. 1977. V. 45. P. 827.
22. *Осадько И.С.* // Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: Физматлит, 2000.
23. *Осадько И.С.* Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами. М.: Физматлит, 2017.
24. *Осадько И.С., Сташек М.В.* // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. С. 535; *Osad'ko I.S, Stashek M.V.* // JETP. 1994. V. 79. P. 293.