Письма в ЖЭТФ, том 75, вып. 8, с. 440 – 444 © 2002 г. 25 апреля

Спонтанное излучение молекул в открытых резонаторах

В. В. Дацюк[1)]

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, 01033 Киев, Украина

Поступила в редакцию 12 марта 2002 г.

В рамках классической электродинамики получена формула для скорости спонтанного излучения молекул и атомов в произвольном открытом резонаторе в приближении слабой связи с учетом поглощения или усиления излучения веществом резонатора. Предложенная формула хорошо согласуется с данными по люминесценции микрокапель. Предсказан эффект подавления скорости спонтанного резонансного излучения активной средой лазера.

PACS: 33.50.–j, 33.70.–w, 41.60.–m, 78.20.–e

1. С бурным развитием новых технологий связано обнаружение новых данных об изменении свойств оптического излучения с помощью микроскопических частиц. Так, в обзорах [1 – 3] рассмотрены новые оптические эффекты с участием кластеров плазмы [1], нанотел [2] и микрокапель [3]. В середине прошлого века было достигнуто понимание того, что скорость $\mathcal{R}$ спонтанного излучения диполя можно изменить на порядки величины, поместив его в высокодобротный резонатор [4, 5]. В наши дни эта идея по-прежнему стимулирует как экспериментальные [6 – 8], так и теоретические [9 – 15] исследования. В частности, в [13, 14] разработан алгоритм расчета $\mathcal{R}$ в резонаторе произвольной формы и с произвольным распределением вещественной диэлектрической проницаемости ε_r. Серия недавних работ [15] посвящена развитию квантовой теории спонтанного излучения атомов в присутствии диэлектрических тел, поглощающих излучение.

В настоящем письме дано решение задачи о спонтанном излучении молекулы в произвольном открытом резонаторе. В предложенной формуле для $\mathcal{R}$ принято во внимание поглощение и усиление излучения внутри резонатора. Основная цель письма – показать, что учет этих факторов настолько важен, что может изменить современные представления о спонтанном излучении молекул.

2. Рассмотрим хорошо известную задачу классической электродинамики о возбуждении резонатора током с объемной плотностью $\mathbf{j}(\mathbf{r},\, t) = \mathrm{Re}\left[\mathbf{j}_\omega(\mathbf{r})\, \exp(-i\,\omega\, t)\right]$, где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор, t – время. Решение этой задачи приведено ниже, в основном, для того, чтобы определить величины, которые войдут в формулу для $\mathcal{R}$.

Положим, что свойства электромагнитных мод в открытом резонаторе с вещественной диэлектрической проницаемостью ε_r известны. Каждая мода резонатора характеризуется набором индексов s, вектором напряженности электрического поля $\mathbf{E}_s$, угловой частотой ω_s и добротностью $Q_s = \omega_s/\gamma_s$. Величина Q_s определяет радиационные потери энергии: $dU_s/dt = -(\omega_s/Q_s)\, U_s$, где $U_s = U_s^e + U_s^m$ – сумма энергий электрического и магнитного полей.

Колебания осциллятора с дипольным моментом $\mathbf{p}$ и $\mathbf{j}_\omega(\mathbf{r}) = -i\,\omega\,\mathbf{p}\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ приведут к возбуждению мод резонатора с амплитудами a_s. При этом энергия электромагнитного поля в резонаторе будет равна $U = \frac{1}{2}\sum_s |a_s|^2\, U_s$. Мощность излучения найдем из выражения

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2}\sum\nolimits_s |a_s|^2\, \frac{dU_s}{dt}. \qquad (1)$$

Условия, при которых от волнового уравнения можно перейти к уравнениям для медленно меняющихся амплитуд, хорошо известны. Это, во-первых, условия ортогональности мод, которые для открытого резонатора выполняются с относительной точностью порядка $1/Q_s$ [16]. Во-вторых, должны выполняться неравенства

$$1/(\Delta\omega) \ll t \ll 1/\mathcal{R}, \qquad (2)$$

где $\Delta\omega\,(\text{с}^{-1})$ – ширина линии излучения [17]. Условие (2), записанное в виде $\mathcal{R}/\Delta\omega \ll 1$, называют условием слабой связи осциллятора и резонатора [18, 19].

Поглощение или усиление света веществом резонатора в рамках классической электродинамики можно учесть, введя мнимую добавку $i\,\varepsilon_i$ к диэлектрической проницаемости. Для простоты будем считать, что ε_i – плавная, по сравнению с $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$, функция $\mathbf{r}$. В этом случае эффектами межмодового обмена

[1)]e-mail: datsyuk@ups.kiev.ua

энергии можно пренебречь [20] и величины a_s будут равны

$$a_s = -\frac{1}{2\,U_s^e}\,\mathbf{p}\,\mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}_p)\,\frac{\omega}{\omega-\omega_s+i\,(\gamma_s+\gamma_a)/2}, \qquad (3)$$

где $\omega \simeq \omega_s$, $\gamma_a \equiv \omega/Q_a$, $Q_a \equiv \varepsilon_r/\varepsilon_i$.

Подстановка (3) в формулу (1) позволяет найти отношение скорости дипольного излучения в резонаторе $\mathcal{R} = -(2\pi/h\omega)\,(dU/dt)$ к скорости такого же излучения в бесконечном вакууме $R_v = p^2\,\omega^3/6\,\varepsilon_0\,h\,c^3$:

$$\frac{\mathcal{R}}{R_v} = \frac{2\pi\,c^3}{\varepsilon_r\,V\,\omega^3}\,\sum\nolimits_s f_s(\mathbf{e},\,\mathbf{r}_p)\,F_s(\omega), \qquad (4)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, h – постоянная Планка, c – скорость света, V – объем резонатора, $f_s(\mathbf{e},\,\mathbf{r}_p)$ – фактор, учитывающий ориентацию диполя $\mathbf{e} \equiv \mathbf{p}/p$ и его положение в резонаторе,

$$f_s(\mathbf{e},\,\mathbf{r}_p) \equiv \frac{3\,\varepsilon_r\,|\mathbf{e}\,\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_p)|^2\,V}{\int \varepsilon_r\,|\mathbf{E}_s(\mathbf{r})|^2\,dV}, \qquad (5)$$

$F_s(\omega)$ – безразмерный фактор формы линии излучения в окрестности s-го резонанса,

$$F_s(\omega) \equiv \frac{1}{Q_s}\left[4\left(\frac{\omega-\omega_s}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{1}{Q_s}+\frac{1}{Q_a}\right)^2\right]^{-1}. \qquad (6)$$

При выводе (4) учтено, что $U_s/U_s^e = 2$ с точностью до членов порядка $1/Q_s$.

Из формулы (5) видно, что эффективность возбуждения s-ой моды резонатора, а следовательно, и $\mathcal{R}$ сильно зависят от положения диполя в резонаторе и его ориентации. Среднее по направлению $\mathbf{e}$ и координатам $\mathbf{r}_p$ значение f_s равно $\langle f_s(\mathbf{e},\,\mathbf{r}_p)\rangle = 1$. Усредненную скорость излучения будем обозначать как R.

Подставив $\langle f_s(\mathbf{e},\,\mathbf{r}_p)\rangle$ в (4) и полагая $\omega = \omega_s$ и $\varepsilon_i = 0$, получим формулу для средней скорости спонтанного излучения на резонансной частоте

$$\frac{R(\omega_s)}{R_v} = \frac{Q_s\,\lambda^3}{4\pi^2\,V\,\varepsilon_r}, \qquad (7)$$

где $\lambda \equiv 2\pi\,c/\omega$. При $\varepsilon_r = 1$ правая часть формулы (7) отличается от часто цитируемого результата работы [4] множителем 1/3 из-за проведенного усреднения по ориентации диполя. Полученный результат также отличается от результата Бункина и Ораевского [5] множителем 2 вследствие разных определений добротности мод резонатора. Описание эксперимента, посвященного проверке формулы вида (4), дано в [7].

Несмотря на давний интерес к спонтанному излучению в резонаторах [2–5] и проведенные в последние годы теоретические исследования [8–15], формула (4), учитывающая зависимость $\mathcal{R}$ от поглощения или усиления света, по-видимому, получена впервые.

Прежде чем перейти к сравнению полученных формул с экспериментальными данными, отметим следующее. При выводе (4) неявно предполагалось, что взаимодействием диполя с внешним электромагнитным полем можно пренебречь. Именно поэтому излучение диполя было названо спонтанным. Оказалось, что найденная скорость (4) не зависит от знака $\gamma \equiv \gamma_s + \gamma_a$. Однако от него существенно зависят свойства исходной системы дифференциальных уравнений для медленно меняющихся амплитуд $a_s(t)$. При $\gamma < 0$ стационарное решение (3) неустойчиво. Малая добавка к a_s возрастает в e раз за время $t = 1/|\gamma|$. Тем самым активный резонатор может перейти в режим лазерной генерации. Однако это не означает, что найденное решение (3) теряет физический смысл, – спонтанное излучение, по определению, не зависит от вынужденного.

3. В формулы (4)–(6) вошли характеристики резонатора ω_s, Q_s, вычисление которых может представлять сложную математическую задачу. Если резонатор имеет простую форму, определение $\mathcal{R}$ можно довести до численных оценок. Наиболее просто решается задача об излучении электрического диполя, внедренного в диэлектрический шар идеальной сферической формы. Решение этой задачи было дано в рамках классической [19] и квантовой [18] электродинамики [2, 3].

Обе, классическая и квантовая, теории дают совпадающую формулу для R_v/R. Однако классическая электродинамика, в отличие от квантовой, позволяет рассматривать излучение из шара с комплексной диэлектрической проницаемостью. Так, в [21] были изучены свойства теплового излучения из микрошара с положительной мнимой добавкой ε_i. В [22] было обнаружено, что использование асимптотических разложений для функций Бесселя и Ханкеля позволяет найти форму линии электрического дипольного излучения в виде (6). В формулу (6), предложенную в [22], вошли резонансные частоты мод и радиационные добротности, введенные Вайнштейном [16].

4. Учет поглощения света важен для понимания физики излучения в высокодобротном резонаторе. Рассмотрим вначале идеальный случай, когда поглощение света в резонаторе отсутствует, $\varepsilon_i = 0$. В этом случае имеем: $F_s(\omega_s) = Q_s$, $\int F_s(\omega)\,d\omega = (\pi/2)\,\omega_s$. Таким образом, скорость спонтанного перехода на резонансной частоте будет тем выше, чем выше значение Q_s, $R(\omega_s) \to \infty$ при $Q_s \to \infty$. В то же время проинтегрированное по частоте значение $\int R(\omega)\,d\omega$ не зависит от Q_s.

На практике всегда существует конечное поглощение света. Поэтому определим вероятность спонтанного излучения при $|\varepsilon_i| \neq 0$, $Q_s \gg |Q_a|$. При выполнении последнего неравенства найдем, что

$$F_s(\omega_s) \simeq \frac{Q_a^2}{Q_s} \ll 1, \ \int F_s(\omega)\, d\omega \simeq \frac{\pi\, \omega_s}{2} \frac{|Q_a|}{Q_s} \ll 1. \quad (8)$$

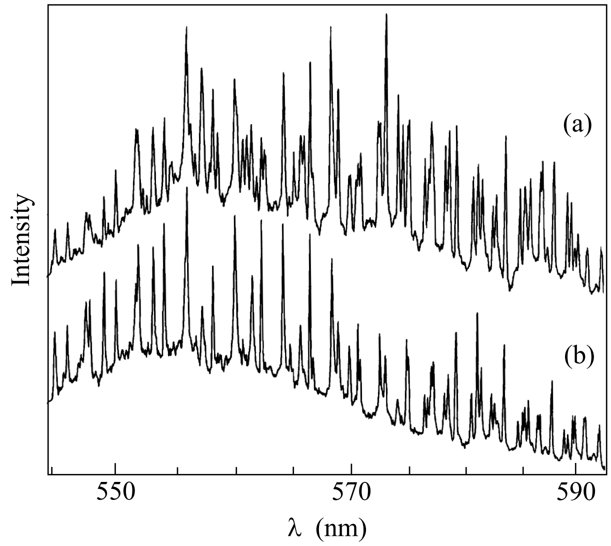
Таким образом, скорость спонтанного перехода на резонансной частоте будет тем ниже, чем выше значение Q_s, $R(\omega_s) \to 0$, $\int R(\omega)\, d\omega \to 0$ при $Q_s \to \infty$.

Запрет излучения в высокодобротные моды реального ($|\varepsilon_i| \neq 0$) резонатора ограничивает возможности экспериментальной реализации состояний с сильной связью осциллятора и резонатора [9–12].

5. В экспериментах с люминесцирующими микрокаплями [3] радиационные добротности мод шепчущей галереи (МШГ) могут быть очень велики. Так, согласно расчетам [23], $Q_s > 10^{27}$ в каплях воды при $x = 2\pi a/\lambda > 180$ для мод первого порядка. В то же время в обычных жидкостях существует поглощение света с $Q_a = 10^8 - 10^{12}$ [24, 23]. Такое соотношение между Q_s и Q_a и выражения (8) объясняют тот факт, что в спектрах люминесценции микрокапель иногда не видны резонансные линии мод низких порядков (с $Q_s \gg |Q_a|$) [24, 25, 8].

Чтобы понизить добротность мод низких порядков, в жидкость добавляли полимерные наночастицы [26, 27]. В [26] было изучено влияние шариков полистрола с диаметром 87 нм на спектр люминесценции монодисперсных капель с диаметром 20 мкм. Капли состояли из растворов родамина 6G в смеси одинаковых объемов этанола и воды. Сравним спектры флюоресценции из [26], приведенные на рисунке. В области $\lambda \geq 585$ нм поглощение света пренебрежимо мало. Поэтому в спектрах (a) и (b) присутствуют резонансные моды первого–пятого порядков. По мере уменьшения λ поглощение света молекулами родамина возрастает. В спектре флюоресценции (b) последовательно исчезают резонансные пики мод первого порядка при $\lambda \leq 575$ нм и второго порядка при $\lambda \leq 566$ нм. Эти пики появляются в спектре при добавлении в жидкость рассеивающих частиц. Наибольшее различие между спектрами (a) и (b) наблюдается в окрестности $\lambda \simeq 560$ нм. В области $\lambda \simeq 555 - 562$ нм число резонансов в спектре (a) более чем вдвое превышает число резонансов в каплях чистой жидкости. В области $\lambda \leq 550$ нм коэффициент поглощения света быстро возрастает при уменьшении λ и значительно превышает коэффициент рассеяния. Поэтому в спектрах (a) и (b) присутствуют моды только четвертого–пятого порядков.

В эксперименте [8] резонансные пики мод первого порядка исчезали и появлялись вновь благодаря колебаниям поверхности капли, подвешенной в электромагнитной ловушке.



Спектры флюоресценции родамина 6G в каплях чистой жидкости (b) и с растворенными наночастицами (a) [26]

Наблюдавшиеся спектральные особенности были объяснены эвристически с помощью введения эффективности моды резонатора ϕ [25, 26]. В [26] было отмечено, что амплитуда резонансного пика пропорциональна $\phi = (1/Q_0 + 1/Q_b)/(1/Q_0 + 1/Q_b + 1/Q_a)$, где $Q_b \equiv (1/\beta)\sqrt{\varepsilon_r \mu}\,(\omega/c)$, β – коэффициент рассеяния света, Q_0 – добротность МШГ в идеальной капле, вычисленная без учета рассеяния и поглощения света. При этом добротность моды в реальной капле давалась выражением $1/Q \simeq 1/Q_0 + 1/Q_b + 1/Q_a$. Найденное соотношение совпадает с теоретической оценкой [28]. Таким образом, произведение амплитуды резонансного пика на его ширину, согласно [26], не должно зависеть от Q_a. Сделанный вывод противоречит как рисунку, так и формулам (6), (8), в которых $1/Q_s = 1/Q_0 + 1/Q_b$. Эвристическое объяснение [26] будет корректным, если ϕ ввести как интегральное значение $(2/\pi\omega) \int F(\omega)\, d\omega$ в окрестности s-го резонанса.

Таким образом, предлагаемая теория объясняет эффект обогащения спектрального состава спектров люминесценции микрокапель при искусственном понижении добротности МШГ.

6. Вернемся к анализу выражений (8). Распространение света в среде с отрицательным ε_i можно характеризовать коэффициентом усиления $g = -\varepsilon_i \sqrt{\mu/\varepsilon_r}\,(\omega/c)$, где μ – магнитная проницаемость вещества резонатора. Согласно (6), при увеличении g скорость спонтанного излучения на резонансной частоте возрастает до бесконечности, а $\Delta\omega$ уменьшается до нуля при $\omega \to \omega_s$ и $Q_s + Q_a \to 0$. При увеличении $R(\omega_s)$ в режиме $Q_s \simeq -\varepsilon_r/\varepsilon_i$ нарушается условие (2) и формула (3) оказывается неприемлемой. Это ограничение на возможность использования (4) снимается при $|\varepsilon_i| \gg \varepsilon_r/Q_s$. В режиме сильного усиления света в активной среде спонтанное излучение в резонансные моды подавляется: $R(\omega_s) \to 0$ и $\int R(\omega)\, d\omega \to 0$ при $g \to \infty$. Эффект подавления резонансного излучения в активной микрокапле изучен в недавней работе [22] численно, аналитически и с помощью анализа опытных данных.

Таким образом, увеличение $|\varepsilon_i|$ (уменьшение $|Q_a|$) в резонаторе должно приводить к подавлению резонансного излучения независимо от знака ε_i.

7. В общепринятой парадигме физики лазеров коэффициент Эйнштейна A для спонтанных фотопереходов – это константа. Изучим основные свойства A для молекулярного перехода в линейном лазере. Линейный лазер – это лазер, длина L которого значительно превышает характерный поперечный размер d. Добротность продольных мод такого лазера можно оценить по формуле [29]

$$Q = \frac{\omega\, L\, \sqrt{\varepsilon_r\, \mu}}{c\,(1-M)}, \tag{9}$$

где M – суммарный коэффициент отражения зеркал.

Коэффициент Эйнштейна A для спонтанных переходов между двумя группами уровней с энергиями E_u и E_l введем, следуя [5]:

$$A = \int dE_l\, \rho_l(E_l) \int dE_u\, \rho_u(E_u)\, h(E_u)\, R\left(\frac{E_u - E_l}{\hbar}\right), \tag{10}$$

где $\rho_n(E_n)\, dE_n$ – число состояний в интервале энергий E_n, $E_n + dE_n$ ($n = u, l$), $\int \rho_n(E_n)\, dE_n = G_n$; G_u, G_l – степени вырождения верхнего (u) и нижнего (l) состояний, $h(E)$ – вероятность того, что возбужденная молекула имеет энергию E, $\int \rho_u(E)\, h(E)\, dE = 1$. Принципиальное значение имеет то, что результат вычисления A не будет зависеть от добротности мод резонатора только при $|Q_a| \gg Q_s$.

При вычислении скорости (4), которая входит в правую часть (10), проведем суммирование только по продольным модам линейного лазера. Тогда найденная величина A_L будет меньше, чем A. При вычислении мощности излучения лазеров [29 – 31] такое уменьшение коэффициента Эйнштейна учитывали умножением A на $\Delta\Omega/4\pi$, где $\Delta\Omega = (\pi/4)\,(d/L)^2$.

Ширина линии молекулярного перехода обычно намного больше, чем ω/Q_s и $\omega/|Q_a|$. При выполнении этих условий и неравенства $g\,L \gg 1 - M$, пренебрегая изменением R на крыльях линии излучения, из (8) и (9) найдем следующее соотношение:

$$A_L(g) \simeq \frac{1-M}{g\,L}\, A_L(0). \tag{11}$$

Обнаруженное теоретически уменьшение коэффициента Эйнштейна A_L следует учитывать при вычислении характеристик суперизлучения лазера [30, 32].

В качестве объекта для экспериментальной проверки (11) можно предложить молекулярный F_2-лазер с длиной волны излучения 157 нм. Интерес к последнему весьма велик благодаря перспективам его использования в производстве интегральных микросхем компьютеров с 0.1-микронной архитектурой [33]. Согласно [34], в электроразрядном F_2-лазере величина $g\,L$ достигала значения 29. Мощность сигнала, усиленного в подобном лазере с $g = 0.37\,\text{см}^{-1}$ и $L = 40$ см в режиме насыщения [35], оказалась в пять раз ниже ожидаемого значения.

9. Влияние резонатора на скорость спонтанного излучения молекул $\mathcal{R}$ обычно относят к числу давно известных физических явлений. Однако при вычислении $\mathcal{R}$, или коэффициента Эйнштейна A, как правило, пренебрегали эффектами поглощения и усиления света. В настоящем письме принципиально важное значение этих факторов показано с помощью простейшей теоретической модели. Предлагаемая модель хорошо согласуется с результатами предыдущих теоретических и экспериментальных исследований. Формулы (4)–(6) позволяют определить $\mathcal{R}$ в резонаторах с поглощающим, усиливающим или рассеивающим свет заполнителем. Показано, что ряд эффектов, называемых лазерными, можно объяснить особенностями спонтанного излучения в резонаторе. Например, нелинейное увеличение амплитуд резонансных линий может быть вызвано возрастающим рассеянием света в среде. В то же время, предсказаны эффекты подавления и уширения резонансного спонтанного излучения усиливающей средой.

Работа была частично поддержана грантами INTAS # 99-00701 и #2000-556.

1. Б. М. Смирнов, УФН **170**, 495 (2000).
2. В. В. Климов, М. Дюклуа, В. С. Летохов, Квант. электрон. **31**, 569 (2001).
3. В. В. Дацюк, И. А. Измайлов, УФН **171**, 1117 (2001).
4. E. M. Parcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
5. Ф. В. Бункин, А. Н. Ораевский, Известия вузов. Радиофизика **2**, 2, 181 (1959).
6. A. J. Campillo, J. D. Eversole, and H. B. Lin, Mod. Phys. Lett. **6**, 447 (1992).

7. J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998).
8. H. Yukawa, S. Arnold, and K. Miyano, Phys. Rev. **A60**, 2491 (1999).
9. H. M. Lai, P. T. Leung, and K. Young, Phys. Rev. **A37**, 1597 (1988).
10. В. В. Климов, В. С. Летохов, Письма в ЖЭТФ **68**, 115 (1998).
11. В. В. Климов, В. С. Летохов, Письма в ЖЭТФ **70**, 192 (1999).
12. V. V. Klimov, M. Ducloy, and V. S. Letokhov, Phys. Rev. **A59**, 2996 (1999).
13. Y. Xu, R. K. Lee, and A. Yariv, Phys. Rev. **A61**, 033807 (2000).
14. Y. Xu, R. K. Lee, and A. Yariv, Phys. Rev. **A61**, 033808 (2000).
15. H. T. Dung, L. Knöll, and D.-G. Welsch, Phys. Rev. **A62**, 053804 (2000).
16. Л. А. Вайнштейн, *Открытые резонаторы и открытые волноводы*, М.: Сов. радио, 1966.
17. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, М.: Физматгиз, 1963.
18. S. C. Ching, H. M. Lai, and K. Young, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 2004 (1987).
19. H. Chew, Phys. Rev. **A38**, 3410 (1988).
20. А. Н. Ораевский, М. Скалли, В. Л. Величанский, Квант. электрон. **25**, 211 (1998).
21. S. Lange and G. Schweiger, J. Opt. Soc. Am. **B11**, 2444 (1994).
22. V. V. Datsyuk, J. Opt. Soc. Am. **B19**, 142 (2002).
23. A. Serpengüzel, J. C. Swindal, R. K. Chang, and W. P. Acker, Appl. Opt. **31**, 3543 (1992).
24. S. C. Hill and R. E. Benner, J. Opt. Soc. Am. **B3**, 1509 (1986).
25. P. Chýlek, H.-B. Lin, J. D. Eversole, and A. J. Campillo, Opt. Lett. **16**, 1723 (1991).
26. H.-B. Lin, A. L. Huston, and J. D. Eversole et al., Opt. Lett. **17**, 970 (1992).
27. T. Kaiser, G. Roll, and G. Schweiger, J. Opt. Soc. Am. **B12**, 281 (1995).
28. V. V. Datsyuk, Appl. Phys. **B54**, 184 (1992).
29. С. А. Лосев, *Газодинамические лазеры*, М.: Наука, 1977.
30. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Газовые лазеры*, М.: Атомиздат, 1971.
31. F. Kannari, M. Obara, and T. Fujioka, J. Appl. Phys. **57**, 4309 (1985).
32. E. C. Harvey, C. J. Hooker, M. H. Key et. al., J. Appl. Phys. **70**, 5238 (1991).
33. C. J. Sansonetti, J. Reader, and K. Vogler, Appl. Opt. **40**, 1974 (2001).
34. M. Kakehata, C.-H. Yang, Y. Ueno, and F. Kannari, J. Appl. Phys. **74**, 2241 (1993).
35. M. Kakehata, Y. Ueno, K. Tamura, and F. Kannari, J. Appl. Phys. **75**, 1304 (1994).