

## О ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ НЕМОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В. С. Горелик, В. И. Пузыревский

*Исследована динамика двухфотонного возбуждения люминесценции посредством импульсного немонахроматического источника света. Показано, что при этом могут быть реализованы условия усиления и генерации для переходов с электронного уровня на колебательные уровни основного состояния конденсированной среды.*

Применение достаточно интенсивных источников возбуждающего излучения позволило наблюдать двухфотонно-возбуждаемую люминесценцию (ДВЛ) в различных кристаллах [1—4]. При этом использовались узкополосные (квазимонохроматические) лазерные источники света, характеризующиеся высокой спектральной интенсивностью. Такой режим работы обеспечивал сравнительно низкие энергетические пороги для наблюдения ДВЛ.

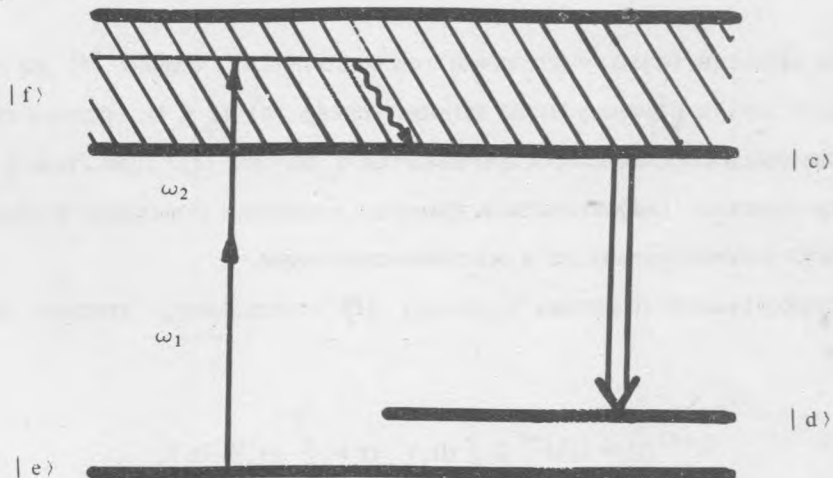


Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы конденсированной среды.

Однако вследствие многофотонного поглощения при высокой спектральной интенсивности накачки (рис. 1) глубина проникновения возбуждающего излучения в образец была мала и при плотности мощности порядка  $10 \text{ МВт/см}^2$  составляла не более 0,1 см. Отмеченная трудность может

быть преодолена путем перехода от монохроматического возбуждения к широкополосному (при сохранении полной плотности мощности излучения). В этом случае спектральная плотность мощности может быть существенно уменьшена и соответственно увеличен рабочий объем активной среды.

В связи с этим в настоящей работе поставлена задача анализа динамики двухфотонного возбуждения люминесценции в конденсированной среде посредством теплового (широкополосного) источника света. Исследованы зависимости люминесценции от формы и ширины спектра и плотности мощности возбуждающего светового импульса.

Схема энергетических уровней конденсированной среды, в которой исследуется ДВЛ, показана на рис. 1. Широкая полоса  $|f\rangle$  соответствует зоне электронных состояний; переходы  $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$  разрешены для двухфотонных процессов поглощения. Нижний уровень зоны  $|c\rangle$  соответствует "дну" зоны проводимости полупроводника и предполагается активным для однофотонного перехода в основное состояние  $|e\rangle$ . Кроме того, уровень  $|c\rangle$  является верхним для рабочего перехода люминесценции  $|c\rangle \rightarrow |d\rangle$ ; уровень  $|d\rangle$  относится к одному из колебательных термов основного состояния люминесцирующей молекулы. Предполагается, что переход  $|c\rangle \rightarrow |d\rangle$  является дипольно-разрешенным. Такое свойство имеет место для полносимметричных типов колебаний, классифицируемых тем же неприводимым представлением, что и основное электронное состояние среды.

В силу малости времени безызлучательной релаксации  $t_r$  с уровня  $|f\rangle$  на уровень  $|c\rangle$  по сравнению с временем жизни  $t$  молекулы на данном уровне  $|c\rangle$  ( $t_r \ll t$ ), средняя скорость накачки  $q_c$  уровня  $|c\rangle$  определяется средней скоростью накачки  $q_f$  полосы  $|f\rangle$ . При этом  $q_c = P_{fe} N_0$ , где  $P_{fe}$  — средняя скорость перехода (вероятность в единицу времени) молекулы в полосу  $|f\rangle$ ,  $N_0$  — концентрация молекул рабочего вещества в основном состоянии.

Вероятность двухфотонного перехода в полосу  $|f\rangle$  определяется вторым порядком теории возмущений [3, 4]:

$$W_{fe}^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \sum_n \int_0^t dt_2 V_{en}(t_2) \int_0^{t_2} dt_1 V_{nf}(t_1), \quad (1)$$

где  $V_{pf} = \langle p | V(t) | f \rangle = -(\mathbf{d}_{pf}) E(t) e^{i\omega_{pf} t}$  — матричный элемент оператора дипольного взаимодействия в базисе  $|n\rangle$  собственных состояний невозмущенного молекулярного гамильтониана  $H_0$ ;  $\mathbf{d}$  — оператор дипольного момента;  $E(t)$  — классическое поле накачки;  $\omega_{pf} = (E_p - E_f)/\hbar$ ;  $E_q = \langle q | H_0 | q \rangle$ .

Представляя  $E(t)$  в виде интеграла Фурье

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (2)$$

можем записать амплитуду (1) в форме

$$W_{ef}^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \int_0^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 (d_{fn}^{(i)}) E_i(\omega_2) (d_{ne}^{(j)}) \times \\ \times E_j(\omega_1) \exp[i(\omega_{fn} - \omega_2)t_2 + i(\omega_{ne} - \omega_1)t_1], \quad (3)$$

где нижние пределы в интегралах по  $t_1$  и  $t_2$  заменены на  $-\infty$ , а верхний предел в интеграле по  $t_2$  на  $+\infty$ , т.к.  $E(t) \neq 0$  лишь на ограниченном промежутке времени  $[0, t_p]$  ( $t_p$  — длительность импульса накачки); интегрирование осуществляется только по положительным частотам, т.к. рассматриваются процессы двухфотонного поглощения; суммирование производится по всем виртуальным состояниям  $|n\rangle$ .

Проинтегрировав (3) по  $t_1$  и  $t_2$  для средней скорости перехода молекулы  $P_{fe}^{(2)} = \langle (d/dt) |W_{fe}^{(2)}(t)|^2 \rangle$  (усреднение проводится по статистическому ансамблю), получим выражение

$$P_{fe}^{(2)} = \hbar^{-4} \int d\omega_1 d\omega_1' d\omega_2 d\omega_2' \frac{(d_{fn}^{(i)}) (d_{ne}^{(j)}) (d_{fm}^{(k)}) (d_{me}^{(l)})}{(\omega_{ne} - \omega_1) (\omega_{me} - \omega_1')} \times$$

(4)

$$\times \langle E_i(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2') E_l^*(\omega_1') \rangle \delta(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2) \delta(\omega_{fe} - \omega_1' - \omega_2').$$

При условии, что поле накачки описывается гауссовским распределением /5, 6/ (в частности, это справедливо для тепловых источников), коррелятор  $\langle E_i(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2') E_l^*(\omega_1') \rangle$  может быть представлен в виде суммы произведений вторых моментов  $\langle E_i(\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2') E_l^*(\omega_1') \rangle = \langle E_i(\omega_2) E_k^*(\omega_2') \rangle \langle E_j(\omega_1) E_l^*(\omega_1') \rangle + \langle E_i(\omega_2) E_l^*(\omega_1') \rangle \langle E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2') \rangle$ . Считая, что  $\langle E_i(\omega) E_j^*(\omega') \rangle = (8\pi/c) I_{ij}(\omega) \delta_{ij} \delta(\omega - \omega')$ , для средней скорости перехода  $P_{fe}^{(2)}$  получим соотношение:

$$P_{fe}^{(2)} = 2\pi \frac{(8\pi)^2}{c^2 \hbar^4} \int d\omega_1 d\omega_2 I_j(\omega_1) I_i(\omega_2) \left[ \frac{\alpha_{ij}^{mn}}{(\omega_{ne} - \omega_1) (\omega_{me} - \omega_2)} + \frac{\beta_{ij}^{mn}}{(\omega_{ne} - \omega_1) (\omega_{me} - \omega_1')} \right] \times \\ \times \delta(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2). \quad (5)$$

Здесь  $I_i(\omega)$  — спектральная интенсивность поля накачки вдоль  $i$ -й оси пространственной системы координат;  $\alpha_{ij}^{mn} = (d_{fn i})(d_{nc j})(d_{fm j}^*)(d_{me i}^*)$ ;  $\beta_{ij}^{mn} = (d_{fn i})(d_{nc j})(d_{fm i}^*)(d_{me j}^*)$ . Чтобы учесть конечную ширину полосы  $|f\rangle$ , следует  $\delta$ -функцию в (5) заменить на обобщенную функцию  $g(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2)$  /3/, нормированную на единицу.

Предположим, что накачка изотропна ( $I_i = I_j$ ), и представим  $I(\omega)$  в виде  $I(\omega) = I\xi(\omega)$ , где  $I = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)d\omega$  — полная интенсивность накачки, а  $\xi(\omega)$  — нормированная на единицу спектральная интенсивность. Тогда средняя скорость перехода  $P_{fe}^{(2)}$  определяется формулой

$$P_{fe}^{(2)} = (I/\hbar)^2 \int_0^{\infty} \xi(\omega_1)\xi(\omega_2) \frac{\sigma^{(2)}(\omega_1, \omega_2)}{\omega_1\omega_2} d\omega_1 d\omega_2, \quad (6)$$

$$\text{где } \sigma^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{16\pi^3}{\hbar^2 c^2} \omega_1 \omega_2 \sum_{i,j,m,n} \left[ \frac{\alpha_{ij}^{mn}}{(\omega_{nc} - \omega_1)(\omega_{me} - \omega_2)} + \frac{\beta_{ij}^{mn}}{(\omega_{nc} - \omega_1)(\omega_{me} - \omega_1)} \right] \times$$

$\times g(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2)$  — сечение двухфотонного поглощения /3, 4/.

Коэффициент усиления на единицу длины для перехода  $|c\rangle \rightarrow |d\rangle$  вблизи порога генерации может быть представлен в виде /7, 8/:

$$k(\lambda) = \frac{\lambda^2 A_{cd}}{4\Delta\omega} G_c \left( \frac{N_c}{G_c} - \frac{N_d}{G_d} \right) = \frac{\lambda^2 A_{cd}}{4\Delta\omega} G_c \left( \frac{P_{fe}^{(2)} N_0}{W_c G_c} - \frac{N_d}{G_d} \right), \quad (7)$$

где  $G_c, G_d$  — статистические веса уровней  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$ ;  $\lambda$  — длина волны перехода;  $N_c, N_d$  — населенности молекулами уровней  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$ ;  $A_{cd}$  — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения;  $W_c$  — полная вероятность распада уровня  $|c\rangle$ ;  $\Delta\omega$  — ширина линии спонтанного излучения.

Для оценки  $P_{fe}^{(2)}$  используем значение  $\sigma^{(2)}(\omega_L, \omega_L)$ , полученное в работе /2/ для кристалла CdS, возбуждаемого рубиновым лазером с  $\omega_L = 2,7 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Используя лоренцевскую форму спектра поглощения  $g(\omega) = 2/[\pi\Delta\omega(1 + (2\omega/\Delta\omega)^2)]$ , получим оценку:  $\sigma^{(2)}(\omega_1, \omega_2)/\omega_1\omega_2 \approx 3\pi \cdot 10^{-78} \Delta\omega g(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2) \text{ с}^3 \cdot \text{см}^4$ ,  $P_{fe}^{(2)} \approx 3\pi \cdot 10^{-78} \Delta\omega (I/\hbar)^2 \int_0^{\infty} \xi(\omega_1)\xi(\omega_2) g(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \text{ с}^{-1}$ .

В случае, если ширина спектра накачки больше ширины линии поглощения ( $\Delta\omega_p > \Delta\omega$ ) и при условии  $\omega_{fe} > \Delta\omega/2$ ,  $\Delta\omega_p$  для интеграла  $J = \int_0^{\infty} \xi(\omega_1)\xi(\omega_2) g(\omega_{fe} - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 d\omega_2$ , получим следующие

значения:  $J \approx 1/\Delta\omega_p$  в случае прямоугольного спектра накачки, перекрывающего спектр поглощения, и  $J \approx 1/\pi\Delta\omega_p$  для лоренцевского спектра накачки при условии, что максимум функции  $\xi(\omega)$  достигается при значении аргумента  $\omega = \omega_{fe}/2$ . Считая, что уровни  $|c\rangle$  и  $|d\rangle$  невырождены и что вторым членом в (7) при низких температурах можно пренебречь, для лоренцевского спектра накачки получим следующее условие, необходимое для усиления и генерации при длине резонатора  $l = 10$  см и коэффициенте отражения зеркал  $R = 99\%$  /7/:

$$k(\lambda) = \lambda^2 A_{cd} N_0 I_{fe}^2 P_{fe}^{(2)} / 4\hbar \Delta\omega_p \geq 10^{-3}. \quad (8)$$

Для твердых тел можно принять:  $\lambda = 300$  нм,  $N_0 = 3 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $W_c = 10^8$  с<sup>-1</sup>,  $\Delta\omega_p = 2,4 \cdot 10^{15}$  с<sup>-1</sup>,  $A_{cd} = 10^8$  с<sup>-1</sup>. Тогда из (8) получаем, что усиление и генерация возможны при  $I \geq 0,2 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, что представляется вполне достижимым для импульсных световых источников с широким спектром излучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н. Г. и др. ЖЭТФ, **50**, 551 (1966).
2. Catalano I. M., Singolami A., Minafra A. Phys. Rev., **B9**, 707 (1974).
3. Клышко Д. Н. Физические основы квантовой электроники. М., Наука, 1986.
4. Шуберт М., Вильгельми Б. Введение в нелинейную оптику, ч. 2. М., Мир, 1979.
5. Гудмен Дж. Статистическая оптика. М., Мир, 1988.
6. Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. М., Наука, 1981.
7. Горелик В. С. и др. Письма в ЖЭТФ, **4**, 52 (1966).
8. Мэйтленд А., Данн М. Введение в физику лазеров. М., Наука, 1978.

Поступила в редакцию 12 февраля 1991 г.