

А.А. Землянов, Ю.Э. Гейнц

Спонтанная флуоресценция молекул из микрочастицы, иницированная лазерными импульсами

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 26.08.2004 г.

Проведено теоретическое рассмотрение задачи о спонтанной флуоресценции молекул в микрочастице, возбужденных лазерными импульсами различной длительностью. Методом теории открытых резонаторов с использованием разложения векторов поля по собственным квазинормальным колебательным модам диэлектрической сферы получены выражения, устанавливающие зависимость мощности и спектрального сечения однофотонной спонтанной флуоресценции из микрочастицы от ее объема, концентрации активных молекул, спектральных характеристик падающего и излученного света. Показано, что сечение спонтанной флуоресценции частицы, возбужденной короткими ($t_p \ll \tau_s$, где τ_s – характерное время спонтанной флуоресценции) и длинными лазерными импульсами ($t_p \gg \tau_s$), имеет одинаковый вид при условии, что оно определяется из отношения энергий и мощностей соответственно. При этом спектральное сечение однофотонного процесса может более чем на порядок величины превышать сечение спонтанного излучения такого же объема протяженной среды. Данное превышение пропорционально произведению факторов, учитывающих фокусирующие свойства частицы и ее характеристики как диэлектрического микрорезонатора.

Введение

Слабопоглощающая сферическая диэлектрическая микрочастица размерами много больше длины волны падающего светового излучения может рассматриваться как открытый оптический резонатор, обладающий системой собственных электромагнитных колебательных мод с высокой добротностью, достигающей $\sim 10^6$ для жидких частиц. Оптика таких микрорезонаторов представляет значительный интерес для задач диагностики аэрозолей, оптоэлектроники и лазерной физики [1]. Явление спонтанного излучения атомов и молекул, помещенных в высокодобротный резонатор, традиционно изучается в классической и квантовой электродинамике [2, 3]. В этих работах основное внимание уделялось вопросам, связанным с квантовыми характеристиками спонтанного излучения молекул в моды резонатора.

Макроскопическая оптика излучающих диполей исследовалась в работах [4–6], где были получены выражения для мощности и угловой диаграммы комбинационного рассеяния и спонтанной флуоресценции активных молекул из сферических микрочастиц в режиме их стационарного возбуждения лазерным излучением. Использовалась теоретическая модель, в рамках которой активные молекулы флуорофора представляются набором произвольно распределенных внутри частицы классических диполей и возбуждаются электрическим полем падающей волны. Эффективность возбуждения каждого диполя характеризуется эффективной поляризуемостью среды в точке его положения внутри частицы и пропорциональна амплитуде основной

волны. Общее поле спонтанного излучения складывается из коллективного поля излучения диполей и некоторого эффективного поля, обусловленного наличием границы частицы. На основе развитого подхода в этих работах были представлены результаты численных расчетов указанных величин, а также получены аналитические выражения в приближении оптически малых частиц.

В последние годы большой интерес вызывает использование существенно нестационарных источников возбуждения флуоресценции молекул, таких как пикосекундные и фемтосекундные лазеры.

Особенностью возбуждения молекул активного вещества, находящихся в сферическом резонаторе, является сильная пространственная неоднородность оптического поля накачки, выражающаяся, в свою очередь, в неоднородном по объему профиля поле спонтанного излучения. При высоких плотностях мощности падающего на частицу излучения кроме однофотонных переходов в молекулах существенно возрастает вероятность реализации и многофотонного поглощения. В этих условиях функция источника, возбуждающего спонтанное излучение, становится еще более неоднородной [7]. Экспериментальное наблюдение одно-, двух- и трехфотонно возбужденной флуоресценции в каплях этанола, подкрашенных кумарином при их фемтосекундном облучении, было проведено в [6]. Был обнаружен эффект усиления излучения флуоресценции в направлении назад, навстречу падающему излучению накачки. Там же была проведена интерпретация результатов в рамках стационарной модели процесса, когда мощность (интегральная по углам) спонтанной флуоресценции из капель P_s выражается

зависимостью $P_s \propto \sigma_s^{(k)} I_L^k$, где $\sigma_s^{(k)}$ — сечение k -фотонного поглощения ($k = 1, 2, 3, \dots$); I_L — интенсивность излучения накачки в частице. В связи с этим представляется важным выяснить характер данной зависимости при нестационарном возбуждении флуоресценции молекул в частице. Для целей интерпретации физических и численных экспериментов важно также получение аналитических выражений, позволяющих провести оценку сечения или мощности спонтанной флуоресценции микрочастиц при освещении их короткими и длинными лазерными импульсами.

В настоящей статье в рамках метода нестационарного волнового уравнения для вектора напряженности электрического поля проведено теоретическое рассмотрение однофотонной спонтанной флуоресценции в микрочастице, возбужденной макроскопической поляризацией активных молекул при различной длительности импульса накачки t_p . Было использовано разложение световых полей по собственным функциям стационарной задачи, являющимися квазинормальными колебательными модами диэлектрической сферы [1]. Получены соотношения, устанавливающие зависимость спектрального сечения спонтанной флуоресценции от параметров задачи: размера и оптических характеристик частицы, спектральной ширины линии падающего и излученного света, концентрации молекул флуорофора.

Макроскопическая оптика спонтанного излучения молекул в микрорезонаторе

Рассмотрим следующую постановку задачи. На сферическую слабопоглощающую частицу радиуса a_0 , содержащую некоторое количество флуоресцирующего (активного) вещества, падает плоская электромагнитная волна с центральной частотой ω_L . Считается, что молекулы флуорофора равномерно распределены по объему частицы и имеют концентрацию S_0 , которая много меньше концентрации молекул базового вещества частицы. Рассматривается режим нестационарного возбуждения флуорофора: $t_p \ll \tau_s$, когда поглощение молекулами квантов света на основной частоте происходит в течение импульса накачки, а их «высвечивание» завершается за более длительное время. Таким образом, наряду с излучением на частоте падающего света (первичное излучение) в микрочастице-резонаторе будет присутствовать излучение на частотах спонтанных переходов (вторичное излучение).

Для моментов времени, больших длительности исходного импульса, излучение активных молекул будет определяться в основном спонтанными переходами. Исключение составляет зона пространственной локализации высокодобротных собственных мод частицы — мод «шепчущей галереи», где поле падающей световой волны задерживается на достаточно продолжительное время, порядка наносекунд [8]. В этих условиях может реализовываться

и вынужденное излучение в контуре спонтанной эмиссии. Однако интенсивность излучения накачки в таких модах обычно невелика, если только не реализуется их резонансное возбуждение, и поэтому мы будем считать, что влияние вынужденных процессов в модах «шепчущей галереи» на спонтанное излучение несущественно.

В рамках вышеизложенного запишем волновое уравнение для комплексного вектора напряженности электрического поля спонтанного излучения внутри частицы $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t)$:

$$\begin{aligned} \text{rot rot } \mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t) + \frac{\epsilon_a}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t)}{\partial t^2} + \frac{4\pi\gamma_a}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = \\ = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t)}{\partial t^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где γ_a , ϵ_a — удельная проводимость и диэлектрическая проницаемость вещества частицы; c — скорость света в вакууме; \mathbf{P}_s — вектор поляризации среды на частоте вторичной волны ω_s . Среда считается немагнитной, изотропной, эффекты дисперсии не учитываются. Нелинейное взаимодействие волн будем считать слабым, и истощением накачки пренебрежем. Поляризация \mathbf{P}_s , стоящая в правой части уравнения (1), учитывает поле излучения молекул на частоте рассматриваемого дипольного перехода. Кроме этого существует еще и эффективная поляризация среды, содержащей активные молекулы, на частоте вторичной волны, что учтено вторым членом в левой части (1). Таким образом, можно говорить о существовании двух полей вторичного излучения внутри частицы, одно из которых образовано излучением самих диполей, а другое связано с диэлектрической проницаемостью среды. В этом смысле данная постановка задачи эквивалентна подходу, использованному в [4].

Представим электрический вектор поля нелинейной волны в виде ряда по собственным функциям частицы-резонатора $\mathbf{E}_n^{TE, TH}(\mathbf{r})$, описывающим пространственный профиль полей колебательных мод TE - и TH -поляризаций с собственными частотами $\omega_n^{TE, TH}$:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t) = \sum_n [A_n(t) \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}) - iB_n(t) \cdot \mathbf{E}_n^{TH}(\mathbf{r})], \quad (2)$$

где коэффициенты A_n , B_n учитывают вклад каждой собственной моды в суммарное поле [9]. Функции $\mathbf{E}_n^{TE, TH}(\mathbf{r})$, образующие ортогональную систему в пределах шара, удовлетворяют стационарным однородным уравнениям Максвелла:

$$\text{rot rot } \mathbf{E}_n^{TE, TH}(\mathbf{r}) - \epsilon_a (\omega_n^{TE, TH})^2 / c^2 \mathbf{E}_n^{TE, TH}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3)$$

и выражаются через векторные сферические гармоники. Заметим, что в случае использования в (2) сферических гармоник индекс n в действительности

представляет собой три индекса: номер моды n_0 , радиальный порядок моды n_r и азимутальный индекс n_m .

Подстановка (2) в (1) после ряда преобразований (см. [9]) приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для коэффициентов вторичной волны. Будем рассматривать только волны с TE -поляризацией, полагая, что для TH -мод весь дальнейший анализ проводится аналогично. Соответствующие уравнения для амплитуд имеют вид

$$\frac{d^2}{dt^2}A_n(t) + 2\Gamma_n \frac{d}{dt}A_n(t) + \omega_n^2 A_n(t) = J_n(t), \quad (4)$$

где «вынуждающая сила» выражается следующим образом:

$$J_n(t) = -\frac{4\pi}{\epsilon_a} \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') \frac{\partial^2 \mathbf{P}_s(\mathbf{r}'; t)}{\partial t^2} d\mathbf{r}'. \quad (5)$$

Здесь V_a — объем частицы; Γ_n — коэффициент затухания моды вследствие потерь на поглощение в веществе частицы и выход излучения через ее поверхность. Интеграл в правой части данного выражения учитывает пространственное перекрытие каждой из собственных мод в разложении поля вторичной волны с полем источника поляризации внутри частицы. Чем лучше данное перекрытие, тем активнее идет возбуждение моды вторичного излучения.

Частное решение неоднородного уравнения (4), отражающее только колебания под действием «внешней» силы, записывается как

$$A_n(t) = \frac{1}{\hat{\omega}_n} \int_0^t J_n(t-t') e^{-\Gamma_n t'} \sin \hat{\omega}_n t' dt', \quad (6)$$

где $\hat{\omega}_n = \omega_n \sqrt{1 - \Gamma_n^2 / \omega_n^2}$ — частота свободных колебаний моды с учетом потерь. Учитывая (5) и интегрируя по частям, преобразуем решение (6) при условии $\mathbf{P}_s(t=0) = 0$:

$$A_n(t) = \frac{4\pi \hat{\omega}_n}{\epsilon_a} \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \times \left[\frac{\mathbf{P}_s(\mathbf{r}'; t)}{\hat{\omega}_n} + \int_0^t \mathbf{P}_s(\mathbf{r}'; t-t') e^{-\Gamma_n t'} \sin \hat{\omega}_n t' dt' \right]. \quad (7)$$

Из данного выражения следует, что временная зависимость амплитуды собственной моды частицы содержит «мгновенную» часть, проявляющуюся за время действия импульса на основной частоте (первое слагаемое в скобках), и интегральный по времени вклад (второе слагаемое).

При выборе физической модели поляризации среды в случае спонтанных переходов $\mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t)$ учтем интегральный характер влияния пространственных изменений поляризации на амплитуду моды вто-

ричной волны A_n , что выражено формулой (5). Макроскопическую поляризацию $\mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t)$ малого объема среды δV , характеризуемого радиусом-вектором \mathbf{r} , рассмотрим как сумму дипольных моментов отдельных молекул, попадающих в данный объем:

$$\mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t) = \sum_j^N d_j(t) \mathbf{p}_j \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (8)$$

где N — число активных (в смысле рассматриваемого дипольного перехода) молекул; \mathbf{p}_j — вектор, характеризующий ориентацию диполя в пространстве ($|\mathbf{p}_j| = 1$); $\delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ — дельта-функция Дирака в трехмерном пространстве. Известно, что возбуждение диполей обусловлено квантовыми флуктуациями поля (так называемые нулевые флуктуации поля вакуума [10, 11]), а закон их излучения представим в виде

$$d_j(t) = d_0 \exp(i\omega_0 t - \Gamma_0 t), \quad (9)$$

где d_0 — амплитуда дипольного момента, определяемая через квантовое среднее от недиагональных дипольных матричных элементов молекулы; ω_0 — частота дипольного перехода молекулы; $\Gamma_0 = 1/T_2$ — коэффициент затухания; T_2 — время поперечной релаксации дипольного перехода.

В выражении (8) для спонтанной макроскопической поляризации пространственное положение диполя, характеризующееся вектором \mathbf{r}_j , и его ориентация — вектор \mathbf{p}_j , являются случайными параметрами. Таким образом, $\mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t)$ является реализацией случайного поля, вызванного флуктуациями его параметров. Амплитуда светового поля в моде микрорезонатора, функционально зависящая от $\mathbf{P}_s(\mathbf{r}; t)$, в свою очередь является случайной реализацией флуктуаций этих параметров. Определим операцию усреднения произвольной функции f по случайным реализациям характеристик \mathbf{r}_j и \mathbf{p}_j следующим образом:

$$\langle f \rangle = \int_{\delta V} \frac{d\mathbf{r}_j}{\delta V} \int_{4\pi} \frac{d\Omega}{4\pi} f, \quad (10)$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла. Выражение (10) означает, что статистическое усреднение происходит по положению с равномерной плотностью вероятности $1/\delta V$ и по ориентациям с равномерной плотностью вероятности $1/4\pi$.

После подстановки (8) в (7) и использования (10) для квадрата амплитуды собственной моды поля нелинейной волны спонтанного рассеяния следует выражение

$$|A_n(t)|^2 = \frac{16\pi^2 \hat{\omega}_n^2}{\epsilon_a^2} \left\langle \int_{V_a} d\mathbf{r}' \int_{V_a} d\mathbf{r}'' (\mathbf{E}_n(\mathbf{r}') \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}'')) d\mathbf{r}'' \times \left[\frac{\mathbf{P}_s(\mathbf{r}'; t)}{\hat{\omega}_n} + \int_0^t \mathbf{P}_s(\mathbf{r}'; t-t') e^{-\Gamma_n t'} \sin \hat{\omega}_n t' dt' \right] \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{\mathbf{P}_s(\mathbf{r}''; t)}{\hat{\omega}_n} + \int_0^t \mathbf{P}_s(\mathbf{r}''; t-t') e^{-\Gamma_n t'} \sin \hat{\omega}_n t' dt' \right]^* \Bigg\rangle = \\
& = \frac{16\pi^2 |d_0|^2}{3\epsilon_a^2} \left[e^{-2\Gamma_0 t} \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 C(\mathbf{r}'; t) d\mathbf{r}' + 2\hat{\omega}_n \times \right. \\
& \times \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \int_0^t C(\mathbf{r}'; t-t') e^{-\gamma_n t'} \sin \hat{\omega}_n t' \cos \omega_0 t' dt' + \\
& \quad \left. + \hat{\omega}_n^2 \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \int_0^t C(\mathbf{r}'; t-t') dt' \times \right. \\
& \quad \left. \times \int_0^t e^{-\gamma_n(t'+t'')} \sin \hat{\omega}_n t' \sin \hat{\omega}_n t'' \cos \omega_0(t'-t'') dt'' \right], \quad (11)
\end{aligned}$$

где $\gamma_n = \Gamma_n + \Gamma_0$ — коэффициент затухания моды вторичного поля в резонаторе; $C(\mathbf{r}; t) = N(\mathbf{r}; t)/\delta V$ — зависящая от пространственных координат и времени концентрация возбужденных молекул активного вещества. Вычисляя внутренний интеграл по времени в правой части (11) и отбрасывая слагаемые с временной зависимостью вида $\exp\{i(\omega_0 + \omega_n)t\}$, получим:

$$\begin{aligned}
|A_n(t)|^2 & \approx \frac{16\pi^2 |d_0|^2}{3\epsilon_a^2} \left[e^{-2\Gamma_0 t} \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 C(\mathbf{r}'; t) d\mathbf{r}' + \right. \\
& + \hat{\omega}_n \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \int_0^t C(\mathbf{r}'; t-t') e^{-\gamma_n t'} \sin \Delta\omega_n t' dt' + \\
& \left. + \frac{g_n}{4} \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \int_0^t C(\mathbf{r}'; t-t') e^{-\gamma_n t'} F_n(t') dt' \right]. \quad (12)
\end{aligned}$$

Здесь

$$g_n = \hat{\omega}_n^2 / (\Delta\omega_n^2 + \gamma_n^2)$$

характеризует спектральную форму линии спонтанного излучения в резонаторе;

$$F_n(t) = (\Delta\omega_n \sin(\Delta\omega_n t) + \gamma_n \cos(\Delta\omega_n t)); \quad \Delta\omega_n = \omega_0 - \hat{\omega}_n.$$

Из выражения (12) следует, что мгновенная составляющая интенсивности моды вторичного поля в частице затухает за время поперечной релаксации дипольного перехода и не зависит от добротности данной моды. В то же время присутствующий в (12) кумулятивный вклад спонтанных переходов в предыдущие моменты времени содержит спектральную функцию, связанную с резонаторными свойствами частицы и указывающую на то, что квадрат амплитуды моды поля спонтанного излучения максимален при точном резонансе частоты моды с частотой молекулярного перехода. В дальнейшем анализе мы опустим второй член в правой части (12) ввиду того, что он пропорционален частотной рас-

стройке собственной моды $\Delta\omega_n$ и, следовательно, несуществен вблизи молекулярного резонанса.

Число излучающих диполей $N(\mathbf{r}; t)$ в конкретный момент времени в данной точке частицы определяется физическим механизмом поглощения и излучения световых квантов молекулой и находится из решения системы кинетических уравнений для ее активных уровней. Для двухуровневой схемы в приближении слабой накачки, когда $N_2 \ll N_1$, где N_1, N_2 — число молекул на нижнем и верхнем уровнях рабочего перехода, соответствующее уравнение имеет вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega_L} N_1 I_L(\mathbf{r}; t) - \Gamma_{21} N_2(t); \quad N_1 + N_2 = N_0. \quad (13)$$

В (13)

$$\sigma_{12} = \frac{4\pi\omega_0 |\mu_{12}|^2 g_L}{3c\hbar\sqrt{\epsilon_a}}$$

— сечение поглощения однофотонного перехода;

$$g_L = \Gamma_{21} / ((\omega_0 - \omega_L)^2 + \Gamma_{21}^2)$$

— лоренцева ширина линии перехода; Γ_{21} — постоянная скорости спонтанного перехода; $I_L(\mathbf{r}; t)$ — интенсивность лазерного излучения на основной частоте внутри частицы. Решение (13) имеет вид интеграла свертки:

$$N_2(\mathbf{r}; t) = \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega_L} N_1 \int_0^t I_L(\mathbf{r}; t') e^{-\Gamma_{21}(t-t')} dt'. \quad (14)$$

Для поля волны накачки также воспользуемся представлением (2) и учтем ортогональность собственных функций, т.е.

$$I_L(\mathbf{r}; t) = \frac{c\sqrt{\epsilon_a}}{8\pi} \sum_m |a_m(t)|^2 \cdot |\mathbf{E}_m(\mathbf{r})|^2$$

(по-прежнему рассматриваются только TE -моды поля). Тогда после подстановки в выражение (12) вместо $N(\mathbf{r}; t)$ функции $N_2(\mathbf{r}; t)$ получим:

$$\begin{aligned}
|A_n(t)|^2 & = \frac{2\pi\sigma_{12} C_0 |d_0|^2}{3\hbar\omega_L \epsilon_a \sqrt{\epsilon_a}} k_n^3 e^{-\Gamma_{21} t} \sum_m \Pi_{nm}^{(1)} \times \\
& \times \left[e^{-2\Gamma_0 t} \int_0^t |a_m(t')|^2 e^{\Gamma_{21} t'} dt' + \right. \\
& \left. + \frac{g_n}{4} \int_0^t e^{-(\gamma_n - \Gamma_{21})t'} F_n(t') dt' \int_0^{t-t'} |a_m(t'')|^2 e^{\Gamma_{21} t''} dt'' \right], \quad (15)
\end{aligned}$$

где C_0 — концентрация «активных» молекул вещества;

$$\Pi_{nm}^{(1)} = k_n^{-3} \int_{V_a} |\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2 \cdot |\mathbf{E}_m(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}'$$

— интегралы пространственного перекрытия мод первичного и вторичного полей внутри частицы; $k_n = \omega_n/c$.

Рассмотрим случай короткой во времени накачки частицы излучением, когда справедливо неравенство $t_p \ll (\Gamma_{21})^{-1}$, где t_p – длительность лазерного импульса. Будем считать, что возбуждение среды происходит прямоугольным импульсом и к моменту времени $t = t_p$ достигается максимальная заселенность верхнего уровня перехода:

$$N_2^m(\mathbf{r}) \approx \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega_L} N_0 I_{L0}(\mathbf{r}) t_p,$$

причем $N_2^m \ll N_0$, где

$$I_{L0}(\mathbf{r}) = \frac{c\sqrt{\varepsilon_a}}{8\pi} \sum_m |a_m^0|^2 |\mathbf{E}_m(\mathbf{r})|^2$$

– интенсивность основной волны внутри частицы. После окончания действия накачки ($t > t_p$) согласно (13) происходит экспоненциальное спадание N_2 со временем:

$$N_2(\mathbf{r}; t) = N_2^m(\mathbf{r}) \exp(-\Gamma_{21}(t - t_p)). \quad (16)$$

Тогда квадрат амплитуды моды вторичного поля примет следующий вид (для времен $t > t_p$):

$$\begin{aligned} |A_n(t)|^2 &\approx \frac{\pi\sigma_{12}c|d_0|^2}{6\hbar\omega_L\varepsilon_a\sqrt{\varepsilon_a}} \times \\ &\times C_0 g_n k_n^3 t_p e^{-\Gamma_{21}(t-t_p)} \sum_m |a_m^0|^2 \Pi_{nm}^{(1)}, \end{aligned} \quad (17)$$

где учтено соотношение между константами затухания:

$$\Gamma_{21} \ll \Gamma_n, \Gamma_0. \quad (18)$$

Введем следующее обозначение:

$$G_s = \frac{\pi\sigma_{12}c|d_0|^2}{6\hbar\omega_L\varepsilon_a\sqrt{\varepsilon_a}}, \quad (19)$$

что имеет смысл скорости преобразования энергии накачки, поглощенной активной молекулой, в энергию ее спонтанного излучения. Умножив левую и правую части (17) на $|\mathbf{E}_n(\mathbf{r}')|^2$ и проводя суммирование по всем модам вторичного поля, окончательно получаем выражение для интенсивности поля спонтанного излучения в частице при его возбуждении коротким лазерным импульсом:

$$I_s(\mathbf{r}; t) = C_0 G_s e^{-\Gamma_{21}(t-t_p)} \sum_n \sum_m g_n k_n^3 \bar{\omega}_m^0 |\mathbf{E}_n(\mathbf{r})|^2 \Pi_{nm}^{(1)}, \quad (20)$$

где $\bar{\omega}_m^0 = \frac{c\sqrt{\varepsilon_a}}{8\pi} |a_m^0|^2 t_p$ – амплитудный коэффициент в соответствующем разложении плотности энергии поля падающей волны внутри частицы.

Рассмотрим энергетические характеристики поля спонтанного излучения за пределами частицы. Следуя закону сохранения энергии, полная энергия спонтанного излучения W_s , запасенная в микрочастице-резонаторе за все время наблюдения, перейдет

в энергию излученной волны W_r за вычетом доли W_{ab} , перешедшей в тепло за счет ненулевой проводимости вещества резонатора: $W_s = W_r + W_{ab}$. Заметим, что здесь мы не учитываем потери энергии поля спонтанной флуоресценции за счет части макроскопической поляризации среды, связанной с вынужденными переходами в молекулах, а также вследствие энергообмена первичной и вторичной волн. Данные вопросы будут рассмотрены в наших последующих работах.

Мощность излучения в отдельной моде вторичного поля внутри микрорезонатора P_n найдем путем интегрирования выражения (17) по объему частицы для фиксированного индекса n :

$$P_n(t) = \frac{\varepsilon_a \bar{\omega}_n^4}{8\pi c^3} C_0 G_s g_n e^{-\Gamma_{21}(t-t_p)} \sum_m \bar{\omega}_m^0 \Pi_{nm}^{(1)}.$$

Тогда полная энергия образовавшегося внутри частицы спонтанного излучения и излученная за ее пределы выразится следующим образом:

$$W_s = \frac{\varepsilon_a}{8\pi c^3 \Gamma_{21}} C_0 G_s \sum_n \eta_n \omega_n^4 g_n \sum_m \bar{\omega}_m^0 \Pi_{nm}^{(1)}; \quad t > t_p. \quad (21)$$

Здесь

$$\eta_n = 1 - 4\pi\gamma_a / (\varepsilon_a \bar{\omega}_n).$$

Введем в рассмотрение полное сечение спонтанного излучения частицы для однофотонных переходов при ее нестационарном возбуждении $\sigma_s^{(1)}$ как отношение энергии излученного вторичного поля W_s к плотности энергии в падающем импульсе излучения. Для прямоугольного импульса накачки имеем:

$$\sigma_s^{(1)} = \frac{W_s}{I_0 t_p} = \frac{\varepsilon_a}{8\pi c^3 \Gamma_{21}} C_0 G_s \sum_n \eta_n \omega_n^4 g_n \sum_m |\bar{a}_m^0|^2 \Pi_{nm}^{(1)}, \quad (22)$$

где $|\bar{a}_m^0|^2 = |a_m^0|^2 / |E_0|^2$, E_0 – напряженность электрического поля падающей световой волны.

В режиме длинного импульса накачки из (15) следует стационарное решение для мощности спонтанного излучения в моду:

$$P_n^{st} = \frac{\varepsilon_a \bar{\omega}_n^4}{8\pi c^3 \Gamma_{21}} C_0 G_s g_n \sum_m |a_m^0|^2 \Pi_{nm}^{(1)},$$

что также приводит к идентичному (22) выражению для стационарного сечения спонтанного излучения.

Таким образом, из анализа полученных выражений можно сделать ряд выводов.

Спонтанное излучение внутри сферической частицы-резонатора имеет, в общем случае, более широкую по сравнению с протяженной средой спектральную линию излучения $\gamma_n \geq \Gamma_0$. При большом затухании мод в резонаторе, когда $\Gamma_n \gg \Gamma_0$, ширина линии определяется резонансными свойствами частицы $g(\Delta\omega_n) \sim Q_n^{-1}$, где Q_n – нагруженная добротность резонансной моды.

При импульсном возбуждении спонтанной флуоресценции в частице временное поведение мощности поля спонтанного излучения, при выполнении условия (18), характеризуется экспоненциальным затуханием с постоянной, равной времени разгрузки возбужденного уровня активных молекул. Влияние собственного затухания резонатора на временные характеристики спонтанного излучения пренебрежимо мало, пока справедливо условие $\Gamma_n \gg \Gamma_{21}$, и сводится только к отмеченному выше уширению спектральной линии флуоресценции.

Одной из особенностей спонтанного излучения в микрочастице является то, что интенсивность спонтанной компоненты поля в каждой точке зависит от степени его пространственного перекрытия со всеми модами поля накачки. Другими словами, морфология резонатора, определяющая пространственную структуру взаимодействующих полей, оказывает влияние на энергетические характеристики возбуждаемого некогерентного сигнала.

Влияние морфологии резонатора на мощность спонтанного излучения

Рассмотрим подробнее интегралы перекрытия $\Pi_{nm}^{(1)}$ для сферического резонатора. В этом случае собственные функции $\mathbf{E}_n^{TE,TH}(\mathbf{r})$ выражаются, как было отмечено выше, через сферические векторгармоники $\mathbf{M}_n^{(1)}$ и $\mathbf{N}_n^{(1)}$ [12] в базисе $(\mathbf{e}_r; \mathbf{e}_\theta; \mathbf{e}_\varphi)$:

$$\mathbf{E}_n^{TE} \equiv (\mathbf{E}_{n_\theta}^{n_r})^{TE} = h_{n_\theta}^{TE}(n_m)(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) \mathbf{M}_{n_\theta}^{(1)}(k_{n_\theta}^{n_r} r, \theta, \varphi), \quad (23)$$

$$\mathbf{E}_n^{TH} \equiv (\mathbf{E}_{n_\theta}^{n_r})^{TH} = h_{n_\theta}^{TH}(n_m)(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) \mathbf{N}_{n_\theta}^{(1)}(k_{n_\theta}^{n_r} r, \theta, \varphi),$$

где $k_{n_\theta}^{n_r} = \omega_{n_\theta}^{n_r} / c$. Масштабные коэффициенты $h_{n_\theta}^{TE}(n_m)$ и $h_{n_\theta}^{TH}(n_m)$ определяются из условия единичной нормировки собственных функций:

$$h_{n_\theta}^{TE}(n_m)(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) = (\rho_{n_\theta}(n_m) / f_{n_\theta})^{1/2},$$

$$h_{n_\theta}^{TH}(n_m)(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) = (\rho_{n_\theta}(n_m) / g_{n_\theta})^{1/2}.$$

Здесь

$$\rho_{n_\theta}(n_m) = \frac{(2n_\theta + 1)(n_\theta - n_m)!}{2\pi n_\theta (n_\theta + 1)(n_\theta + n_m)!(1 + \delta_{0n_m})};$$

$$f_{n_\theta} = \frac{1}{2(k_{n_\theta}^{n_r})^3} \Psi_{n_\theta}(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) \left[\Psi'_{n_\theta}(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) - \frac{1}{k_{n_\theta}^{n_r} a_0} \Psi_{n_\theta}(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) \right];$$

$$g_{n_\theta} = \frac{1}{2k_{n_\theta}^{n_r}} \Psi_{n_\theta}(k_{n_\theta}^{n_r} a_0) \Psi'_{n_\theta}(k_{n_\theta}^{n_r} a_0),$$

где Ψ_n — сферические функции Риккати–Бесселя, штрихом показана производная по всему аргументу; δ_{nm} — символ Кронекера. Тогда фактор пере-

крытия TE -мод $\Pi_{nm}^{(1)}$ представляет собой интеграл от произведения квадратов модулей векторных гармоник с различными индексами и различными собственными частотами:

$$\Pi_{nm}^{(1)} = (k_{n_\theta}^{n_r})^{-3} |h_{n_\theta}^{TE}(n_m)|^2 |h_{m_\theta}^{TE}(m_m)|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \times \\ \times \int_0^{a_0} |\mathbf{M}_{n_\theta}^{(1)}(k_{n_\theta}^{n_r} r; \theta; \varphi)|^2 \cdot |\mathbf{M}_{m_\theta}^{(1)}(k_{m_\theta}^{m_r} r; \theta; \varphi)|^2 r^2 dr.$$

На рис. 1 приведена зависимость интеграла перекрытия $\Pi_{nm}^{(1)}$ от эффективной безразмерной полуширины резонансного контура собственных мод поля $\bar{\Gamma}_{nm} = \bar{\Gamma}_n + \bar{\Gamma}_m = \Gamma_n / \omega_n + \Gamma_m / \omega_m$. Был рассмотрен следующий модельный случай. Считалось, что в капле воды, подкрашенной родамином, под действием излучения с $\lambda_L = 0,53$ мкм возбуждается флуоресценция на длине волны $\lambda_s = 0,6$ мкм и спектральной шириной линии $\Gamma_0 = 2 \cdot 10^{13}$ Гц. Для примера была выбрана частица радиусом $a_0 = 10$ мкм и рассмотрены три моды вторичного поля: $TE_{125(1)}^2$ (значки \square), $TE_{119(1)}^3$ (\circ) и $TE_{115(1)}^4$ (Δ), имеющие равные собственные частоты ω_n (однако различные Γ_n), попадающие в спектральный контур флуоресценции. Для каждой из этих мод рассчитывался массив интегралов перекрытия с различными модами основного поля, выбираемыми случайным образом из диапазона индексов $m_\theta = 1 + (2x_a)$, $m_r = 1 + 5$, $m_\varphi = 1$, где $x_a = 2\pi a_0 / \lambda_L$. Полученные значения $\Pi_{nm}^{(1)}$ строились в зависимости от комбинированного параметра $\bar{\Gamma}_{nm}$.

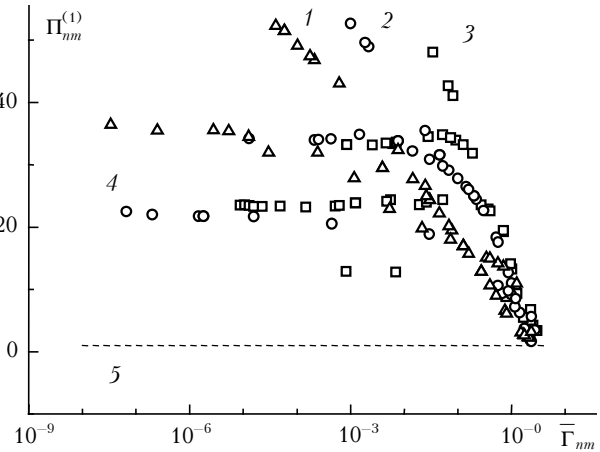


Рис. 1. Зависимость интеграла перекрытия мод $\Pi_{nm}^{(1)}$ от параметра $\bar{\Gamma}_{nm}$ в капле воды ($a_0 = 10$ мкм). Группы точек 1 – 3 соответствуют перекрытию собственных мод с одинаковыми радиальными индексами: $n_r = 2$ (1); 3 (2); 4 (3); группа 4 – с разными радиальными индексами.

Линия 5 показывает уровень значений $\Pi_{nm}^{(1)} = 1$

Из рис. 1 следует, что весь массив значений коэффициента перекрытия можно условно разделить на две группы точек. Одна из них (помечен-

ная номерами 1–3) характеризует ситуацию оптимального пространственного перекрытия мод и высоких значений коэффициента $\Pi_{nm}^{(1)}$, что позволяет говорить о «резонансном» характере процесса волнового взаимодействия. В этом случае реализуется достаточно точное соответствие пространственных профилей взаимодействующих мод, причем, как показал детальный анализ [13], решающее значение здесь имеет перекрытие, прежде всего, в радиальном направлении (совпадение радиальных модовых чисел n_r). Это видно и из рис. 2, где показано пространственное распределение подынтегральной функции $|\mathbf{E}_n(r;\theta)|^2 \cdot |\mathbf{E}_m(r;\theta)|^2$ для двух комбинаций перекрывающихся мод с одинаковыми и с различными значениями радиального индекса n_r . Увеличение добротности взаимодействующих мод (уменьшение параметра $\bar{\Gamma}_{nm}$) для данной группы точек приводит к соответствующему росту фактора перекрытия.

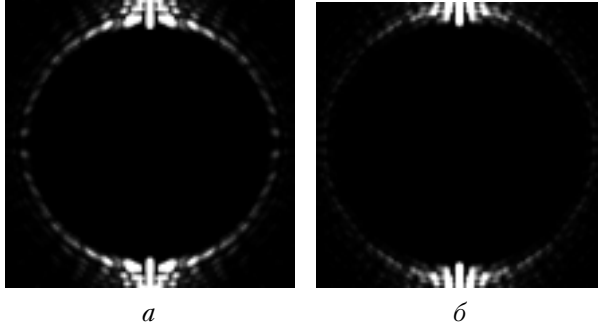


Рис. 2. Пространственный профиль функции $|\mathbf{E}_n(r;\theta)|^2 \cdot |\mathbf{E}_m(r;\theta)|^2$ по главному сечению водной капли для различных комбинаций собственных мод внутреннего оптического поля: а – $TE_{119(1)}^3 - TE_{84(1)}^3$ ($\Pi_{nm}^{(1)} = 34$); б – $TE_{119(1)}^3 - TE_{84(1)}^1$ ($\Pi_{nm}^{(1)} = 21$)

Вторая группа точек на рис. 1 (группа 4) отражает перекрытие собственных мод с несовпадающими радиальными индексами n_r . Значения $\Pi_{nm}^{(1)}$ для такого типа перекрытия заметно ниже, особенно в области узких спектральных контуров мод, и, в отличие от предыдущего случая, имеют тенденцию к насыщению с уменьшением $\bar{\Gamma}_{nm}$ (увеличением добротности мод). Данное насыщение обусловлено повышением степени пространственной неоднородности мод и сокращением при этом зоны их эффективного перекрытия.

В предельном случае низкодобротных мод (большие $\bar{\Gamma}_{nm}$) обе упомянутые выше группы точек находятся в одном и том же диапазоне значений фактора $\Pi_{nm}^{(1)}$, близких к единице. Фактически такой тип взаимодействия аналогичен спонтанной флуоресценции в свободном пространстве, когда собственные функции задачи являются бегущими волнами: $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, а фактор перекрытия $\Pi_{nm}^{(1)} \approx 1$.

Показанная на рис. 1 зависимость $\Pi_{nm}^{(1)}(\bar{\Gamma}_{nm})$, несмотря на то что она рассчитана для фиксиро-

ванного размера частицы, тем не менее является достаточно универсальной для перекрытия мод и в частицах других размеров. Увеличение или уменьшение радиуса частицы приведут к изменению и комбинаций собственных мод первичного и вторичного полей, участвующих в нелинейном взаимодействии, поскольку $\omega_n \sim 1/a_0$. При этом в спектральный контур спонтанного излучения $\omega = \omega_0 \pm \gamma_n$, например при уменьшении радиуса частицы, попадут собственные моды вторичного поля уже с меньшими индексами, а следовательно, и с большими значениями параметра $\bar{\Gamma}_n$. Соответственно сократится и количество мод первичного поля, реально участвующих во взаимодействии. Таким образом, уменьшение a_0 будет соответствовать движению вдоль показанной на рис. 1 зависимости вправо, а увеличение размера частицы – соответственно влево.

Проведем количественную оценку сечения спонтанной флуоресценции частицы. Будем считать, что пространственное перекрытие мод первичного и вторичного полей характеризуется некоторой одинаковой эффективной величиной интегрального коэффициента $[\Pi^{(1)}]_{eff}$. Тогда внутренняя сумма в (22) по модам поля накачки может быть выражена через средний по объему частицы фактор пространственной неоднородности поля

$\bar{B}_L = 1/V_a \sum_m |\bar{a}_m^0|^2$ следующим образом:

$$\sum_m |\bar{a}_m^0|^2 \Pi_{nm}^{(1)} \approx [\Pi^{(1)}]_{eff} \sum_m |\bar{a}_m^0|^2 = [\Pi^{(1)}]_{eff} V_a \bar{B}_L. \quad (24)$$

Заметим, что зависимость фактора \bar{B}_L от параметра дифракции частицы $x_a = \omega_L a_0 / c$ (рис. 3) имеет явно выраженный резонансный характер.

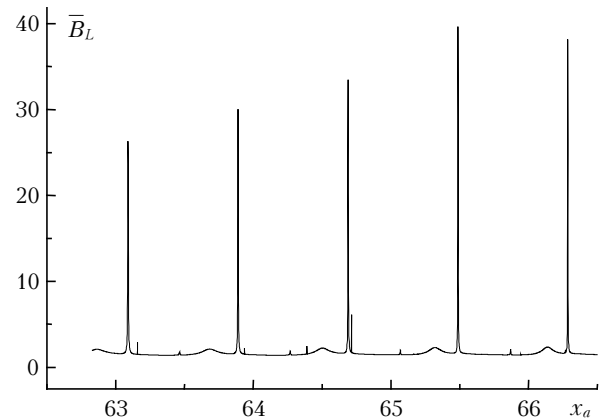


Рис. 3. Средний по объему фактор неоднородности внутреннего оптического поля в зависимости от параметра дифракции частиц с показателем преломления $n_a = 1,33$

Наблюдающиеся пички связаны с выполнением условия резонансного возбуждения соответствующих мод поля накачки в частице: $\omega_L = \omega_m$ (так называемые *входные* резонансы), при этом величина фактора \bar{B}_L может быть более чем на порядок выше

значений нерезонансного «фона», где $\bar{B}_L \approx 1,5 \div 2$. Следовательно, при варьировании размера частиц их сечение спонтанной флуоресценции также будет отслеживать входные резонансы поля накачки.

Перепишем выражение (22) с учетом (24):

$$\sigma_s^{(1)} \equiv \frac{\varepsilon_a G_s}{8\pi c^3 \Gamma_{21}} C_0 \left[\Pi^{(1)} \right]_{eff} V_a \bar{B}_L(x_a) \sum_n \eta_n \omega_n^4 g_n. \quad (25)$$

Как видно из полученного выражения, сечение спонтанного излучения частицы $\sigma_s^{(1)}$ пропорционально объему частицы V_a и концентрации активных молекул C_0 , что было отмечено в экспериментальной работе [14]. В режиме насыщения поглощения флуорофора линейная зависимость сечения $\sigma_s^{(1)}$ от концентрации будет нарушена, и последует соответствующий режим насыщения $\sigma_s^{(1)}$.

Спонтанное излучение из резонатора является, как правило, многомодовым. Количественный анализ полученного выражения в этих условиях возможен лишь численным путем. Чтобы провести аналитические оценки, рассмотрим одномодовый режим спонтанного излучения из частицы. При этом в сумме лоренцевых контуров мод вторичного поля в выражении (25), при выполнении условия $\omega_n = \omega_0$ (так называемый *выходной* резонанс), будет доминировать соответствующее слагаемое. Сечение флуоресценции частицы в одномодовом режиме излучения примет вид:

$$\sigma_s^{(1)}(\omega_n = \omega_0) \equiv C_0 \frac{\varepsilon_a \omega_0^4}{8\pi c^3 \Gamma_{21}} \times G_s \eta_n \frac{\omega_0^2}{(\Gamma_n + \Gamma_0)^2} \left[\Pi^{(1)} \right]_{eff} V_a \bar{B}_L(x_a). \quad (26)$$

Если доминирующая мода является высокодобротной, т.е. $\Gamma_n \ll \Gamma_0$, то сечение флуоресценции будет обратно пропорционально квадрату естественной ширины линии спонтанного излучения Γ_0 . Для низкодобротной моды ($\Gamma_n \gg \Gamma_0$) определяющую роль в величине $\sigma_s^{(1)}$ играет собственное затухание резонатора.

Сравним (26) с сечением спонтанной флуоресценции в протяженной среде $\sigma_{s\infty}^{(1)}$. Отношение сечения флуоресценции частицы в режиме возбуждения одной моды вторичного поля к аналогичной величине в сферической области без выраженных резонаторных свойств, содержащей столько же активных молекул и имеющей такой же, как частица, объем, будет следующим:

$$\sigma_s^{(1)} / \sigma_{s\infty}^{(1)} = \frac{1}{(1 + \Gamma_n / \Gamma_0)^2} \bar{B}_L \left[\Pi^{(1)} \right]_{eff}. \quad (27)$$

Для численных оценок возьмем капли воды с показателем преломления $n_a = 1,33$. При средней величине интеграла перекрытия $\left[\Pi^{(1)} \right]_{eff} \approx 20$ имеем

искомое отношение сечений флуоресценции в отсутствие входного резонанса ($\bar{B}_L \sim 2$): $\sigma_s^{(1)} / \sigma_{s\infty}^{(1)} \sim 0,1$ для низкодобротных мод ($\Gamma_n \gg \Gamma_0$) и $\sigma_s^{(1)} / \sigma_{s\infty}^{(1)} \sim 40$ для мод с высокой добротностью ($\Gamma_n \ll \Gamma_0$). При резонансном возбуждении спонтанной флуоресценции падающей волной (условия входного резонанса), когда $\bar{B}_L \gg 1$, приведенные оценки следует еще увеличить более чем на порядок величины.

Таким образом, при возбуждении спонтанной флуоресценции в микрочастицах спектральное сечение однофотонного процесса для некоторых мод может превышать сечение спонтанного излучения такого же объема протяженной среды, причем это превышение пропорционально произведению факторов, учитывающих фокусирующие свойства частицы и ее характеристики как диэлектрического микрорезонатора. Сферическая форма обуславливает появление локальных максимумов в пространственном распределении интенсивности полей накачки и вторичной волны внутри микрочастицы, а следовательно, и более эффективное протекание процесса возбуждения активных молекул в этих зонах по сравнению с протяженной средой. Можно утверждать, что именно это является основной причиной появления зафиксированной в ряде экспериментов (см., например, [6]) асимметрии в угловом распределении поля флуоресценции от частиц, в то время как спонтанная флуоресценция большого объема вещества имеет изотропное угловое распределение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-05-64228), а также фонда CRDF (грант RP0-1390-TO-03).

1. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Зуев В.Е., Кабанов А.М., Погодаев В.А. Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 260 с.
2. Бункин Ф.В., Ораевский А.Н. О спонтанном излучении молекулы внутри резонатора // Изв. вузов. Радиофиз. 1959. Т. 11. № 2. С. 181–186.
3. Ораевский А.Н. Спонтанное излучение в резонаторе // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 4. С. 415–427.
4. Chew H., McNulty P.J., Kerker M. Model for Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in small particles // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 396–404.
5. Schweiger G., Lange S. Structural resonances in the total Raman- and fluorescence-scattering cross section concentration-profile dependence // J. Opt. Soc. Amer. B. 1996. V. 13. N 9. P. 1864–1872.
6. Hill S.C., Pan Y., Holler S., Chang R.K. Enhanced backward-directed multiphoton-excited fluorescence from dielectric microcavities // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. N 1. P. 54–57.
7. Zemlyanov A.A., Geints Yu.E., Panina E.K. Multiphoton excitation fluorescence in microparticles: theoretical investigation of angular distribution // Proc. SPIE. 2003. V. 5396. P. 205–211.
8. Землянов А.А., Гейнц Ю.Э. Резонансное возбуждение светового поля в слабопоглощающих сферических частицах фемтосекундным лазерным импульсом. Особенности нелинейно-оптических взаимодействий

- // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 15. № 5. С. 349–359.
9. *Землянов А.А., Гейнц Ю.Э.* Генерация вынужденного комбинационного рассеяния света в сферической микрочастице // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 12. С. 1088–1094.
 10. *Файн В.М.* Квантовая радиофизика. Т. 1. Фотоны и нелинейные среды. М.: Сов. радио, 1972. 472 с.
 11. *Кльишко Д.Н.* Физические основы квантовой электроники. М.: Наука, 1986. 296 с.
 12. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
 13. *Zemlyanov A.A., Geints Yu.E.* Stimulated Raman scattering in a spherical microparticle // J. Opt. Soc. Amer. B. 2003. V. 20. N 12. P. 2477–2486.
 14. *Hill S.C., Pinnick R.G., Niles S., Fell N.F., Yong-Le Pan Jr., Bottiger J., Bronk B.V., Holler S., Chang R.K.* Fluorescence from airborne microparticles: dependence on size, concentration of fluorophores, and illumination intensity // Appl. Opt. 2001. V. 40. N 18. P. 3005–3013.

A.A. Zemlyanov, Yu.E. Geints. **Laser-induced spontaneous fluorescence of molecules from a microparticle.**

Spontaneous fluorescence of molecules induced by laser pulses of different duration in a microparticle is considered theoretically. Equations describing the dependence of the power and the spectral cross section of one-photon spontaneous fluorescence from the microparticle on the particle volume, the concentration of active molecules, and the spectral characteristics of the incident and emitted light are obtained by the method of open-resonator theory with the field vectors expanded in series of quasinormal vibrational eigenmodes of a dielectric sphere. It is shown that the spontaneous fluorescence cross section for the particle excited by short ($t \ll \tau_s$, where τ_s is the characteristic time of spontaneous fluorescence) and long ($t \gg \tau_s$) laser pulses has the same form provided that it is determined from the energy and power relations, respectively. At the same time, the spectral cross section of the one-photon process can more than tenfold exceed the cross section of spontaneous emission from the same volume of an extended medium. This excess is proportional to the product of the factors accounting for the focusing properties of the particle and its characteristics as a dielectric microresonator.