

Функции распределения фотонов флуоресценции одиночной наночастицы при различных способах счета фотонов

И. С. Осадько¹⁾

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 апреля 2007 г.

Выведены простые выражения для трех функций распределения фотонов $w_N^M(T)$, $w_N^Z(T)$ и $w_N^O(T)$, отвечающих трем разным способам счета фотонов флуоресценции одиночной наночастицы, возбуждаемой непрерывным светом лазера. В отличие от выражений, выведенных ранее и представляющих собой N -кратные интегралы, новые выражения содержат только одно- или двукратное интегрирование пуассоновских функций, что позволяет легко провести численный расчет распределения фотонов. Наиболее простому способу счета фотонов соответствует наиболее громоздкая функция $w_N^M(T)$ и, наоборот, простейшая функция $w_N^O(T)$ соответствует наиболее сложному способу счета фотонов. На коротких временных интервалах T между функциями $w_N^M(T)$, $w_N^Z(T)$ и $w_N^O(T)$ имеются заметные различия, но на длинных интервалах T распределения, рассчитанные с помощью этих функций, практически не отличимы друг от друга. Этот факт позволяет использовать простейшую из этих функций, $w_N^O(T)$, для рассмотрения статистики фотонов, измеренной тоже простейшим способом. Эта возможность особенно важна при исследовании статистики фотонов флуоресценции, в которой интенсивность флуоресцирует.

PACS: 42.50.Ar

1. Одиночный атом (наночастица), облучаемый непрерывным лазерным светом, будет испускать в случайные моменты времени фотоны флуоресценции, как схематически показано в верхней части рис.1, где фотоны флуоресценции занумерованы. Поделив временную ось на равные отрезки длительности T и подсчитывая число фотонов на каждом интервале, мы найдем функцию распределения фотонов $w_N(T)$. Этот простейший способ счета фотонов изображен на шкале M рис.1. Ему отвечает формула Л.Манделя

$$w_N(T) = \left\langle T : \frac{1}{N!} \left[\int_t^{t+T} dx \hat{I}(x) \right] \exp \left[- \int_t^{t+T} dx \hat{I}(x) \right] : \right\rangle, \tag{1}$$

которая служила базовой формулой в большинстве работ по статистике фотонов [1–4]. Здесь $\hat{I}(x)$ – оператор интенсивности света, то есть объектом исследования служит свет. Хотя метод M наиболее удобен для использования в эксперименте, но при использовании формулы (1) теория дает весьма сложные формулы, что демонстрируется ниже.

Однако существует подход, альтернативный описанному выше и не использующий формулу (1). В этом подходе объектом исследования является не свет, а квантовые прыжки атома из возбужденного электронного состояния в основное, сопровождающиеся испусканием фотонов. При таком подходе це-

лесообразно использовать другие способы счета фотонов. Так, например, в подходе, предложенном Поллером и др. [5], используется способ счета фотонов, изображенный на шкале, Z . Здесь принимаются во внимание только интервалы, открывающиеся испущенным фотоном, как показано на рис.1. И наконец, в способе счета, предложенном недавно автором [6] и изображенном на верхней шкале O , принимаются во внимание только интервалы длительности T , начало и конец которых совпадают с моментом испускания фотона. Очевидно, что математические выражения для функции распределения фотонов будут разными для разного способа счета фотонов.

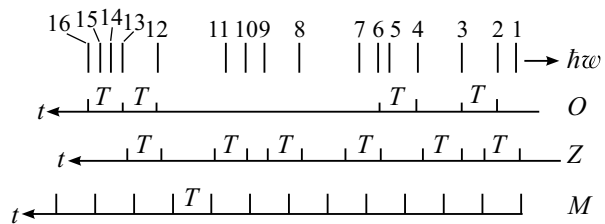


Рис.1. Последовательность фотонов флуоресценции и три метода их счета.

В работах [3, 5, 6] искомые вероятности были найдены и представлены в виде многократного интеграла:

¹⁾e-mail: osadko@sci.lebedev.ru

$$w_N^i(T) = \int_0^T dt_N \int_0^{t_N} dr_{N-1} \dots \int_0^{t_2} dt_1 P^i(t_N, t_{N-1}, \dots, t_1),$$

$$N \geq 1, \quad (2)$$

где $i = O, Z, M$ и

$$P^O(t_N, t_{N-1}, \dots, t_1) = \frac{s(T-t_N)}{p(T)} \prod_{j=1}^{N-1} s(t_{j+1}-t_j) s(t_1),$$

$$w_0^O(T) = s(T)/p(T), \quad (2a)$$

$$P^Z(t_N, t_{N-1}, \dots, t_1) = w_0^Z(T-t_N) \prod_{j=1}^{N-1} s(t_{j+1}-t_j) s(t_1),$$

$$w_0^Z(T) = 1 - S(T), \quad (2b)$$

$$P^M(t_N, t_{N-1}, \dots, t_1) = \frac{w_0^Z(T-t_N)}{S} \prod_{j=1}^{N-1} s(t_{j+1}-t_j) w_0^Z(t_1),$$

$$w_0^M(T) = \frac{1}{S} \int_0^\infty dt_0 w_0^Z(T+t_0), \quad (2в)$$

$$w_1^M(T) = \frac{1}{S} \int_0^T w_0^Z(T-t) w_0^Z(t) dt.$$

Согласно этим формулам, любая из искомым вероятностей $w_N^M(T)$, $w_N^Z(T)$ и $w_N^O(T)$ выражается через единственную функцию $s(t)$, поскольку

$$S(T) = \int_0^T s(t) dt, \quad S = \int_0^\infty S(t) dt, \quad (3)$$

а функция $p(T)$ находится по заданной функции $s(t)$ с помощью уравнения

$$p(T) = s(T) + \int_0^T s(T-x) p(x) dx. \quad (4)$$

Функция $s(t)$ является плотностью вероятности испускания системой фотона в момент времени t , если предшествующий фотон был испущен в момент времени $t = 0$. Эта функция описывает корреляцию двух последовательно испущенных фотонов и поэтому ее можно назвать коррелятором старт-стоп [7].

Хотя формулы (2), (2a)–(2в) и дают формальное решение задачи о расчете функции распределения фотонов при разных способах их счета, провести с их помощью численный расчет для длительных временных интервалов, среднее число фотонов на которых

превышает 10, практически невозможно из-за многократного интегрирования в (2). Способ расчета функции $w_N^M(T)$, предложенный Кармайклом и др. [3] восемнадцать лет назад с целью обойти эту трудность, тоже оказался достаточно сложным и с тех пор практически не использовался.

Недавно автор показал [6], что функцию распределения $w_N^O(T)$ можно представить в виде однократного интеграла от двух пуассоновских функций, что кардинально изменяет ситуацию. Такое представление функции распределения имеет простую физическую интерпретацию, о чем пойдет речь ниже, но главное, что оно сняло вопрос о численном расчете функции распределения фотонов не только для флуоресценции двухуровневой наночастицы, но и для более сложных систем, чья флуоресценция имеет мерцающий характер. Это продемонстрировано в [8].

В данном сообщении показывается, что метод, использованный в работе [6], можно применить для всех трех функций распределения (2). Новые формулы, выведенные ниже, кардинально упрощают процесс сравнения распределений рассчитанных с измеренными.

2. При выводе формул (2)–(2в) не были использованы какие-либо микроскопические модели для нахождения старт-стоп коррелятора $s(t)$, играющего в данной теории ключевую роль. Хотя формулы (2)–(2в) достаточно сложны, но их лапласовские компоненты весьма компактны. Совершая преобразование Лапласа в формулах (2)–(2в), находим

$$(w_N^O p(T))_\lambda = s(\lambda)^{N+1}, \quad w_N^Z(\lambda) = \frac{1}{-\lambda} [1 - s(\lambda)] s(\lambda)^N, \quad (5)$$

$$w_N^M(\lambda) = \frac{1}{\lambda^2 S} [1 - s(\lambda)]^2 s(\lambda)^{N-1}, \quad (N \geq 1).$$

Рассмотрим флуоресценцию наночастиц, чья динамика описывается, например, двухуровневой схемой. Старт-стоп коррелятор $s(T)$ и полный коррелятор $p(T)$, которыми полностью определяются вероятности (2), можно представить в следующем виде [7]:

$$p(T) = \rho_1(T)/T_1, \quad s(T) = W_1(T)/T_1, \quad (6)$$

где $1/T_1$ – скорость спонтанного излучения фотонов, а функции $\rho_1(T)$ и $W_1(T)$ могут быть найдены с помощью балансных уравнений:

$$\dot{\rho}_1 = -(G + 1/T_1)\rho_1 + k\rho_0, \quad (7)$$

$$\dot{\rho}_0 = (G + 1/T_1)\rho_1 - k\rho_0;$$

$$\dot{W}_1 = -(G + 1/T_1)W_1 + kW_0, \quad (8)$$

$$\dot{W}_0 = GW_1 - kW_0.$$

Здесь k есть коэффициент поглощения света двухуровневой системой, $G = k + \Gamma$, где Γ – скорость безызлучательных переходов в двухуровневой наночастице. Балансные уравнения использовались ранее в ряде работ при расчете старт-стоп коррелятора $s(T)$ одиночной молекулы [9–13]. Решения этих уравнений при начальном условии $\rho_0(0) = W_0(T) = 1$, которое соответствует тому, что в нулевой момент времени наночастица испустила фотон и поэтому оказалась в основном электронном состоянии, имеют следующий вид:

$$s(T) = W_1(T)/T_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} [\exp(-\lambda_1 T) - \exp(-\lambda_2 T)], \quad (9)$$

$$p(T) = \rho_1(T)/T_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 + \lambda_1} \{1 - \exp[-(\lambda_2 + \lambda_1)T]\}, \quad (10)$$

где

$$\lambda_1 = \gamma - R, \quad \lambda_2 = \gamma + R,$$

$$\gamma = \frac{G + k + 1/T_1}{2}, \quad R = \sqrt{\left(\frac{G + k + 1/T_1}{2}\right)^2 - \frac{k}{T_1}}. \quad (11)$$

При слабой накачке, то есть когда $k, G \ll 1/T_1$, мы находим, что $\lambda_1 \cong k$, $\lambda_2 \cong 1/T_1$. Производя преобразование Лапласа в формулах (9) и (10), находим:

$$s(\lambda) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)}, \quad (12)$$

$$p(\lambda) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{-\lambda(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda)}. \quad (13)$$

Эти функции связаны соотношением:

$$p(\lambda) = s(\lambda) + s(\lambda)p(\lambda), \quad (14)$$

которое является лапласовским образом уравнения (4).

Подставляя формулу (12) в формулы (5), можем представить их в следующем виде:

$$(w_N^O p(T))_\lambda = \lambda_1 \lambda_2 \frac{\lambda_1^N}{(\lambda_1 - \lambda)^{N+1}} \frac{\lambda_2^N}{(\lambda_2 - \lambda)^{N+1}} = \lambda_1 \lambda_2 P_N^{\lambda_1}(\lambda) P_N^{\lambda_2}(\lambda), \quad N \geq 1, \quad (15)$$

$$w_N^Z(\lambda) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{-\lambda} [P_{N-1}^{\lambda_1}(\lambda) P_{N-1}^{\lambda_2}(\lambda) - P_N^{\lambda_1}(\lambda) P_N^{\lambda_2}(\lambda)], \quad N \geq 1, \quad (16)$$

$$w_N^M(\lambda) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda^2 S} [P_{N-2}^{\lambda_1}(\lambda) P_{N-2}^{\lambda_2}(\lambda) - 2P_{N-1}^{\lambda_1}(\lambda) P_{N-1}^{\lambda_2}(\lambda) + P_N^{\lambda_1}(\lambda) P_N^{\lambda_2}(\lambda)], \quad N \geq 2. \quad (17)$$

Здесь $P_M^\alpha(\lambda)$ есть лапласовский образ функции Пуассона $P_N[\alpha t] = (\alpha t)^N \exp(-\alpha t)/N!$. Переходя в формулах (15)–(17) к функциям времени, находим следующие выражения для трех функций распределения.

Для способа O счета фотонов получается наиболее простое выражение:

$$w_0^O(T) = \frac{s(T)}{p(T)}, \quad (18)$$

$$w_N^O(T) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{p(T)} \int_0^T dx P_N[\lambda_1(T-x)] P_N[\lambda_2 x].$$

Для способа Z счета фотонов выражение более сложное:

$$w_0^Z(T) = 1 - S(T),$$

$$w_N^Z(T) = \lambda_1 \lambda_2 \int_0^T dx \int_0^x dy \{P_{N-1}[\lambda_1(x-y)] P_{N-1}[\lambda_2 y] - P_N[\lambda_1(x-y)] P_N[\lambda_2 y]\}. \quad (19)$$

Для способа M счета фотонов выражение еще сложнее:

$$w_0^M(T) = \frac{1}{S} \int_0^\infty (1 - S(T+t_0)) dt_0 = \frac{\lambda_2^2 e^{-\lambda_1 T} - \lambda_1^2 e^{-\lambda_2 T}}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2},$$

$$w_1^M(T) = \frac{1}{S} \left\{ T - \lambda_1 \lambda_2 \int_0^T dx (T-x) \times \int_0^x dy [2P_0[\lambda_1(x-y)] P_0[\lambda_2 y] - P_1[\lambda_1(x-y)] P_1[\lambda_2 y]] \right\}, \quad (20)$$

$$w_N^M(T) = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{S} \int_0^T dx (T-x) \times$$

$$\int_0^x dy \{P_{N-2}[\lambda_1(x-y)] P_{N-2}[\lambda_2 y] - 2P_{N-1}[\lambda_1(x-y)] P_{N-1}[\lambda_2 y] + P_N[\lambda_1(x-y)] P_N[\lambda_2 y]\}.$$

Мы видим, что для наиболее сложного для реализации в эксперименте способа счета фотонов O получаются наиболее простые формулы (18) и, наоборот, для наиболее простого для реализации в эксперименте способа счета фотонов M получаются наиболее сложные формулы (20). С помощью функции $w_N^M(T)$, выведенной здесь, были рассчитаны все факториальные моменты этой функции. Они полностью совпали с моментами, рассчитанными ранее [1, 2] на основе общей формулы (1).

3. Формулы (18)–(20) существенно удобнее формул (2), (2a)–(2в) для проведения численного расчета распределения фотонов. Рис.2 показывает, что бесфотонные и однофотонные вероятности трех рас-

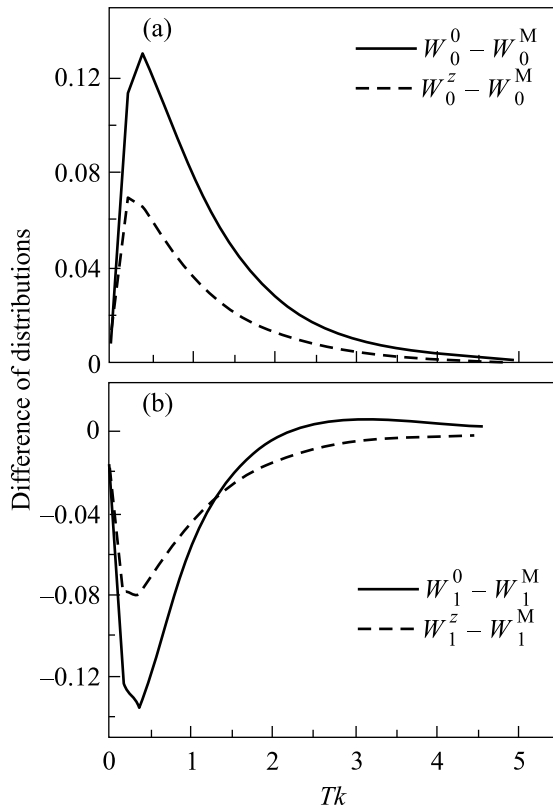


Рис.2. Сравнение бесфотонных (а) и однофотонных (б) вероятностей

пределений заметно различаются на коротких временных интервалах. Однако чем длиннее интервал, тем меньше различия трех распределений. Это показывает рис.3. На длинных временных интервалах формулы (18)–(20) дают практически не различимые друг от друга распределения. Следует подчеркнуть, что такой вывод совершенно не очевиден, если опираться на ранее известные формулы (2)–(2a)–(2в). Однако этот результат имеет большое практическое значение, так как позволяет измерения, проводимые по наиболее простому методу M , сравнивать с теоретическим расчетом по наиболее простой формуле (18). Например, в работе [8] была рассмотрена статистика фотонов мерцающей флуоресценции, состоящей из светлых и темных интервалов, и выведена формула для функции распределения фотонов $w_N^O(T)$. Измерение распределения фотонов по методу O на интервалах с $\langle N \rangle \propto 100\text{--}200$ в такой флуоресценции – сложная задача. Согласно результатам, полученным здесь, теоретическую формулу для $w_N^O(T)$

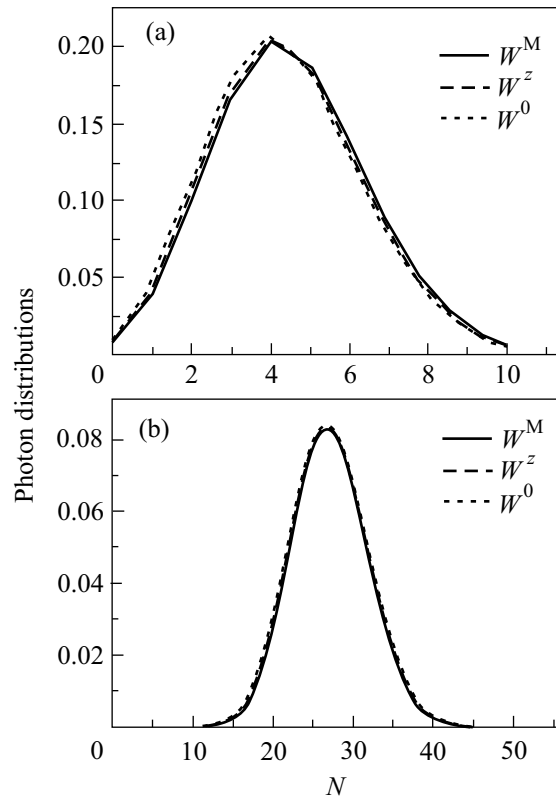


Рис.3. Сравнение трех распределений фотонов на интервале с $\langle N(T) \rangle \approx 5$ (а) и $\langle N(T) \rangle \approx 30$ (б). $\lambda_1/\lambda_2 \approx kT_1 = 0.1$

работы [8] можно сравнивать с распределением фотонов, измеренным по простейшему методу M .

Формула (18) для распределения фотонов не только упрощает процедуру вычисления, но и раскрывает физический смысл процессов, формирующих статистику фотонов. Действительно, распределение фотонов описывается интегралом от двух пуассоновских функций. Эти функции имеют простой физический смысл. Функция $P_N[\lambda_1 t] \approx (kt)^N \exp(-kt)/N!$ описывает пуассоновское распределение случайных временных моментов возбуждения атома, а функция $P_N[\lambda_2 t] \approx (t/T_1)^N \exp(-t/T_1)/N!$ описывает пуассоновское распределение случайных временных моментов испускания фотона. Именно благодаря наличию этих двух пуассоновских функций в формулах (18)–(20) учитывается эффект антигруппировки фотонов (photon antibunching), то есть распределение фотонов $w_N(T)$ оказывается более узким, чем пуассоновское распределение $P(\langle N \rangle) = \langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle)/N!$ с тем же средним числом фотонов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 07-02-00181 и # 07-02-00547.

1. L. Mandel, *Optics Letters* **4**, 205 (1979).
2. Д. Ф. Смирнов, А. С. Трошин, *ЖЭТФ* **81**, 1597 (1981).
3. H. J. Carmichael, S. Singh, R. Vyas, and P. R. Rice, *Phys. Rev. A* **39**, 1200 (1989).
4. L. Mandel and E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995. Русск. Перевод: Л. Мандель, Э. Вольф, *Оптическая когерентность и квантовая оптика*, М.: 2000.
5. P. Zoller, M. Marte, and D. F. Walls, *Phys. Rev. A* **35**, 198 (1987).
6. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **128**, 77 (2005).
7. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, М.: Физматлит, 2000, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer, Berlin, 2002.
8. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **131**, 978 (2007).
9. M. S. Kim and P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **36**, 5265 (1987).
10. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **113**, 1606 (1998).
11. M. B. Plenio and P. L. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 101 (1998).
12. R. Verbeek and M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **119**, 2214 (2003).
13. A. Molski, J. Hofkens, T. Gensch et al., *Chem. Phys. Lett.* **318**, 325 (2000).