

Неупругое линейное рассеяние света сферическими микрочастицами с активными молекулами

А.Д. Булыгин, Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 20.06.2008 г.

Методами статистической физики на основе теории открытых резонаторов исследованы флуоресценция и рамановское рассеяние света активными молекулами из сферической микрочастицы в стационарном и нестационарном режимах возбуждения. Найдены временные и спектральные энергетические характеристики внутреннего оптического поля резонатора на стоксовой частоте. Получены выражения для дифференциально-го и полного сечений неупругого рассеяния капель воды.

Ключевые слова: нестационарная теория Ми, флуоресценция, рамановское рассеяние.

Введение

При неупругом рассеянии света происходит появление новых частот в поле монохроматической волны или волнового пакета после их взаимодействия с объектом рассеяния. В линейном случае для рассеивающих частиц микронных размеров такая ситуация реализуется при флуоресценции и рамановском (комбинационном) рассеянии. Использование эффектов неупругого рассеяния позволяет осуществлять диагностику химического состава частиц, содержащих активные молекулы, обеспечивающие существование того или иного эффекта. В случае наличия в микрочастицах активных молекул флуорофора неупругое рассеяние осуществляется в виде стоксова излучения. Присутствие в микросферах комбинационно активных молекул приводит как к стоксову, так и антистоксову излучению, сдвинутому относительно центральной частоты на величину частоты молекулярных колебаний.

В работах [1, 2] исследовался стационарный режим воздействия лазерным излучением на активные молекулы в микрорезонаторе. Были получены выражения для мощности и диаграммы направленности комбинационного рассеяния и флуоресценции активных молекул из микрокапель. В рамках развиваемого в [1, 2] подхода каждая активная молекула моделируется классическим диполем с моментом $\mathbf{d}(\mathbf{r}) = e\delta\mathbf{r}$ (e – заряд электрона, $\delta\mathbf{r}$ – смещение электрона относительно положения равновесия), связанным со значением напряженности электрического поля $\mathbf{E}_{tra}(\mathbf{r})$, определяемым из решения задачи Ми,

линейным образом через константу линейной восприимчивости α :

$$\mathbf{d}(\mathbf{r}) = \alpha \mathbf{E}_{tra}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Такой подход позволяет в рамках методологии теории Ми получить выражения для дифференциального сечения рассеяния как функции от угловых переменных [1]. Вместе с тем в рамках такого метода остался невыясненным вопрос о коэффициентах поляризуемости флуоресцирующих молекул. Также не ясно, как использовать полученные результаты для немонохроматического излучения и для нестационарных оптических процессов. На эти вопросы можно ответить, применяя подходы статистической физики в описании свойств излучающих молекул и энергетических характеристик, световых полей внутри и вне микрочастицы. Эти подходы удается реализовать путем использования методологии для нахождения оптических полей, применяемой в теории открытых оптических резонаторов [3]. Цель настоящей статьи заключается в нахождении спектральных и временных характеристик оптических полей, излученных микрочастицей с активными молекулами в стационарном и нестационарном режимах лазерного возбуждения флуоресценции и Раман-эффекта.

1. Задача о внутренних и внешних стоксовых световых полях при флуоресценции активных молекул в микрочастице

Пусть на водяную каплю, моделируемую диэлектрическим слабопоглощающим шаром радиусом a , содержащую активные молекулы флуорофора,

* Андрей Дмитриевич Булыгин (b.a.d@iao.ru); Юрий Эльмарович Гейнц (YGeints@iao.ru); Александр Анатольевич Землянов (zaa@iao.ru).

падает плоская электромагнитная волна с центральной частотой ω_L , близкой к частоте поглощения молекул флуорофора, но далекой от резонансных частот молекул воды. В результате воздействия лазерного излучения на такую каплю реализуются процессы флуоресценции активных молекул. Вторичное поле распределяется по собственным модам сферического резонатора, а впоследствии излучается из него и распространяется в свободном пространстве. Это излучение будем называть неупруго рассеянным светом.

Особенностью задачи переизлучения света при флуоресценции является отсутствие вида макроскопической поляризации на частоте вторичной волны ω_S . Поэтому задачу необходимо рассматривать на основе микроскопических уравнений Максвелла

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{H}}, \quad \nabla \times \tilde{\mathbf{H}} = \frac{\epsilon_a}{c} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{E}} + \frac{4\pi\gamma_a}{c} \tilde{\mathbf{E}} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{P}}_s, \quad (2)$$

где γ_a , ϵ_a — удельная проводимость и диэлектрическая проницаемость вещества частицы; c — скорость света в вакууме; $\tilde{\mathbf{P}}_s$ — случайное значение вектора поляризации среды на частоте ω_S . Напряженность электрического поля внутри капли-резонатора представима в виде разложения в ряд по собственным функциям сферического резонатора:

$$\tilde{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_n (\tilde{A}_n(t) \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}) - i \tilde{B}_n(t) \mathbf{E}_n^{TH}(\mathbf{r})) + \text{к.с.} \quad (3)$$

Как видно из выражения (3), электромагнитное поле внутри частицы образовано суммой двух семейств собственных волновых функций, так называемых *TE*-волн (*transverse electric wave*), у которых отсутствует радиальная составляющая вектора электрического поля, и *TH*-волн (*transverse magnetic wave*), которые соответственно не имеют радиальной составляющей вектора магнитного поля. Амплитуда каждой из этих *TE*(*TH*)-волн определяется коэффициентами A_n и B_n соответственно. Функции \mathbf{E}_n , \mathbf{H}_n образуют ортогональную систему и удовлетворяют уравнениям Максвелла. В [4] получена система обыкновенных стохастических дифференциальных уравнений второго порядка для коэффициентов разложения вторичной волны.

Будем рассматривать только моды с *TE*-поляризацией. Для мод с *TH*-поляризацией весь дальнейший анализ проводится аналогично. Выражения для коэффициентов A_n в (3) имеют следующий вид [4]:

$$\tilde{A}_n(t) = \frac{1}{\hat{\omega}_n} \int_0^t h_n(t-t') \tilde{J}_n(t') dt'; \quad h_n(t) = e^{-\Gamma_n t} \sin(\hat{\omega}_n t);$$

$$\tilde{J}_n(t) = -\frac{4\pi}{\epsilon_a} \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\mathbf{P}}_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}; \quad (4)$$

$$\tilde{A}_n(\omega) = L_n(\omega) \tilde{J}_n(\omega);$$

$$\tilde{J}_n(\omega) = \frac{-4\pi\omega^2}{\epsilon_a} \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{P}}_s(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}; \quad (5)$$

$$L_n(\omega) = \frac{1}{\omega_n^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma_n}.$$

Здесь ω — частота внутри спектрального контура моды; $\Gamma_n = \omega_n/2Q_n(\omega_n)$ — коэффициент затухания моды; $Q_n(\omega_n)$ — параметр суммарной добротности частицы-резонатора; $\hat{\omega}_n = \omega_n \sqrt{1 - \Gamma_n^2/\omega_n^2}$ — частота свободных колебаний моды с учетом потерь; V_a — объем сферического микрорезонатора.

Для дальнейшего анализа необходимо получить усредненные по случайным реализациям спонтанного процесса переизлучения значения энергетических характеристик поля. Для этого нам потребуются корреляторы коэффициентов \tilde{A}_n . В соответствии с формулами (4), (5) выразим корреляторы \tilde{A}_n через макроскопические корреляторы поляризации:

$$\langle [\tilde{A}_n(\omega) \tilde{A}_n(\omega')] \rangle = |L_n(\omega, \omega_n, \Gamma_n)|^2 \frac{16\pi^2 \omega^2 \omega'^2}{\epsilon_a^2} \times$$

$$\times \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}) \langle [\tilde{\mathbf{P}}_s(\mathbf{r}, \omega) \tilde{\mathbf{P}}_s^*(\mathbf{r}', \omega')] \rangle d\mathbf{r}. \quad (6)$$

Макроскопический коррелятор поляризации, входящий в (6), выражается через коррелятор от микроскопической поляризации $\tilde{\mathbf{p}}_s$ следующим образом:

$$\langle [\tilde{\mathbf{P}}_s(\mathbf{R}, t) \tilde{\mathbf{P}}_s^*(\mathbf{R}', t')] \rangle \equiv$$

$$\equiv \frac{1}{\delta V_R^2} \int_{V_a} \int_{V_a} \langle [\tilde{\mathbf{p}}_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \tilde{\mathbf{p}}_s^*(\mathbf{r}', \mathbf{R}', t')] \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (7)$$

Здесь была введена стохастическая микроскопическая поляризация — фазовая плотность дипольного момента в момент времени t в точке с координатой $\mathbf{r} = \mathbf{X} + \delta\mathbf{r}$ и микрообъемом δV_R с координатой \mathbf{R} :

$$\tilde{\mathbf{p}}_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \tilde{\mathbf{r}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_j, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_{N_{\delta V_R}}, t) = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{X}} \sum_{j=0}^{N_{\delta V_R}(\mathbf{R})} \tilde{\mu}(t, \mathbf{r})_j \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}_j),$$

$$\tilde{\mu}(t, \mathbf{r})_j \equiv \tilde{d}_j(t, \mathbf{r}) \tilde{\mathbf{e}}_j(t, \mathbf{r}), \quad (8)$$

где $\tilde{\mathbf{r}}_j$ — случайная координата j -й молекулы флуорофор; δ_{ji} — символ Кронекера; $N_{\delta V_R}$ — число частиц в микрообъеме δV_R .

Представление микроскопической поляризации в форме (8) позволяет процедуру усреднения по ориентациям и по случайным актам переизлучения производить независимо. Предположим, что время корреляции для вектора направления диполя составляет T_2 , тогда

$$[\tilde{\mathbf{e}}_j(t) \tilde{\mathbf{e}}_i(t')] = e^{-(t-t')/T_2} \delta_{ji}, \quad (9)$$

время T_2 также называют временем поперечной релаксации. Будем моделировать молекулу флуорофора трехуровневой квантовой системой [5]. На основе использования методов квантовой механики показано (см. Приложение 1), что выражение для коррелятора $\langle \tilde{d}(t) \tilde{d}(t') \rangle$ может быть найдено из следующего уравнения:

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \Gamma_s \frac{d}{dt} + \omega_s^2\right) \tilde{d}(t) = \tilde{f}(t), \quad (10)$$

$$\langle \tilde{f}(t) \tilde{f}(t') \rangle = \frac{d_0^2 \delta(t-t') \chi \sigma_{12} I_{tra}(t')}{\hbar \omega_s}, \quad d_0^2 = \frac{|\mu_s|^2}{3},$$

где χ — коэффициент тушения; σ_{12} — сечение поглощения молекулы флуорофора на частоте ω_L . Это уравнение имеет простую физическую интерпретацию и соответствует описанию классического гармонического затухающего осциллятора, который возбуждается случайной дельта-коррелированной во времени силой (белый шум) [6, 7], пропорциональной распределению интенсивности внутри микрочастицы $I_{tra}(t, \mathbf{R})$, которая может быть найдена методом нестационарной теории Ми.

Из соотношений (8)–(10) для макроскопического коррелятора (7) найдем

$$\begin{aligned} & \langle [\tilde{\mathbf{P}}_s(\mathbf{r}, t) \tilde{\mathbf{P}}_s^*(\mathbf{r}', t')] \rangle = \\ & = d_0^2 \chi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C(\mathbf{r}') e^{-(t-t')/T_2} n_s(t'), \end{aligned} \quad (11)$$

где $C(\mathbf{r}')$ — концентрация молекул флуорофора (см. Приложение 1); $\delta \mathbf{r}$ — дельта-функция; n_s — населенность на третьем уровне, которая может быть найдена из следующего уравнения:

$$\frac{d}{dt} n_s(t) = \frac{\sigma_{12} I_{tra}}{\hbar \omega_s} - \frac{n_s}{T_1}, \quad (12)$$

$T_1 \equiv \Gamma_s$ — время продольной релаксации.

2. Дифференциальное и интегральное сечения рассеяния

Будем искать дифференциальное сечение рассеяния диэлектрического сферического резонатора с флуорофором $d\sigma^{M,F}(\lambda, \lambda_L)/d\Omega d\lambda$ для нестационарного процесса в стандартной форме [8], т.е. через квантовую эффективность $F^M(\lambda, \lambda_s)$ и сечение поглощения σ_{12} :

$$\begin{aligned} \sigma_{diff}^{M,F} & \equiv d\sigma^{M,F}(\lambda, \lambda_L)/d\Omega d\lambda = D_0^2 \sigma_{12}(\lambda_L, \lambda) F^M(\lambda, \lambda_s), \\ D_0^2 & = f_s \frac{e r_e}{c}. \end{aligned} \quad (13)$$

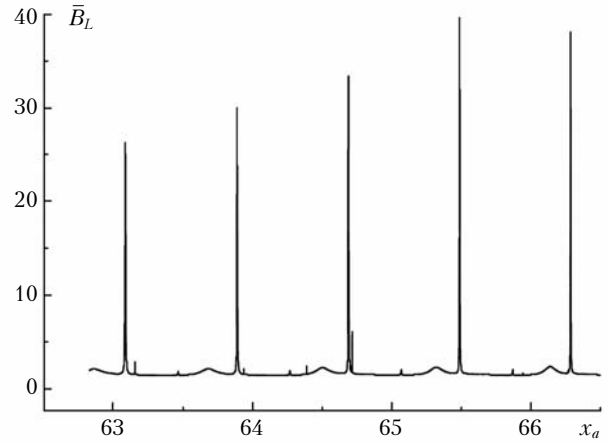
Здесь $\lambda \equiv 2\pi c/\omega$ — длина волны внутри спектрального контура излучения из микрорезонатора, $\lambda_L \equiv 2\pi c/\omega_L$ — длина волны лазерного излучения, $\lambda_s \equiv 2\pi c/\omega_s$ — длина волны стоксова излучения молекул флуорофора; r_e — классический радиус электрона [8]; f_s — сила осциллятора [8] на стоксовой частоте; e — заряд электрона.

Заметим, что для интегрального сечения рассеяния на стоксовой частоте $\sigma_s \equiv \int \sigma_{diff}^{M,F} d\lambda d\Omega$ уже на основании закона сохранения энергии, полагая что $C(\mathbf{r}) = C_0 = \text{const}$, можно выписать выражение в базисе собственных мод резонатора:

$$\sigma_s = V_a C_0 \chi \sigma_{12} \frac{c \sqrt{\epsilon_a}}{8\pi} \sum_n \frac{|A_n(0)|^2}{I_0 t_p \Gamma_n} = C_0 V_a \chi \sigma_{12} \bar{B}_L, \quad (14)$$

где t_p — длительность лазерного импульса; I_0 — пиковая интенсивность лазерного импульса.

На основе формул теории Ми с использованием численного расчета проведен анализ величины \bar{B}_L . На рисунке показана зависимость фактора неоднородности \bar{B}_L от параметра дифракции $x_a = \omega_L a/c$.



Средний по объему фактор неоднородности внутреннего оптического поля в зависимости от параметра дифракции частицы с показателем преломления $n_a = 1,33$; $t_p = 100$ фс

Видно, что указанная зависимость имеет явно выраженный резонансный характер. Наблюдающиеся пики связаны с выполнением условия резонансного возбуждения, когда реализуются так называемые *входные* резонансы. Из (14) следует, что в случае равномерного распределения активных молекул в резонаторе сечение рассеяния прямо пропорционально их общему числу $N_0 = C_0 V_a$.

Таким образом, в отсутствие входных резонансов, когда $\bar{B}_L \approx 1$, интегральное сечение рассеяния является аддитивной суммой соответствующих сечений отдельных молекул, помещенных в воду.

В соответствии с (3), (8) и (6) для нахождения сечения рассеяния (13) необходимо найти средние значения от квадратов коэффициентов \tilde{A}_n . Доопределим спектральную плотность мод следующим образом:

$$\langle |\tilde{A}_n|^2 \rangle_\omega = \langle \tilde{A}_n(\omega) \tilde{A}_n(\omega)^* \rangle / 2\pi t_p,$$

тогда соотношения для спектральных величин в соответствии с (6) примут следующий вид:

$$\langle |\tilde{A}_n|^2 \rangle_\omega = \langle |\tilde{A}_n|^2 \rangle_\omega^{st} K_n(t_p), \quad (15)$$

где $\langle |\tilde{A}_n|^2 \rangle_\omega^{st}$ — спектральная плотность n -й моды в режиме возбуждения микрочастицы стационарным излучением с интенсивностью I_0 . Таким образом, спектральная плотность интенсивности n -й моды для нестационарного режима определяются стационарной

компонентой $\left\langle \left| \tilde{A}_n \right|^2 \right\rangle_{\omega}^{st}$, умноженной на функцию $K_n(t_p) \leq 1$, которая имеет вид

$$K_n(t_p) = \sum_m \Pi_{nm} \bar{C}_m,$$

$$\bar{C}_m = \frac{c\sqrt{\epsilon_a}}{8\pi t_p} \frac{\int_{V_a} C(\mathbf{r}) |\mathbf{E}_n|^2 I_{tra}^{st} d\mathbf{r}}{\int_{-\infty}^{\infty} |a_m(t)_{tra}|^2 dt},$$

$$\Pi_{nm} = \int_{V_a} C(\mathbf{r}) |\mathbf{E}_n(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}_m(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (16)$$

Здесь $I_{tra}^{st}(\mathbf{r})$ – интенсивность внутреннего поля на основной частоте, сформировавшаяся в точке \mathbf{r} в случае облучения стационарным излучением с интенсивностью I_0 .

Отсюда найдем (см. Приложение 2) дифференциальное сечение рассеяния диэлектрического сферического резонатора с флуорофором для нестационарного процесса в стандартной форме в соответствии с (13):

$$\sigma_{diff}^{M.F} = D_0^2 \sigma_{12} (F^M + F_s^M + F_L^M + F_{L,s}^M), \quad (17)$$

где

$$F^M(\lambda, \lambda_s) = \chi \Lambda_s(\lambda, \lambda_s) B^{a,\epsilon_a},$$

$$F_s^M(\lambda, \lambda_s) = \chi \Lambda_s(\lambda, \lambda_s) \Lambda_m(\lambda, \lambda_s) B_s^{a,\epsilon_a},$$

$$F_L^M(\lambda, \lambda_s) = \chi \Lambda_s(\lambda, \lambda_s) B_L^{a,\epsilon_a},$$

$$F_{L,s}^M(\lambda, \lambda_s) = \chi \Lambda_s(\lambda, \lambda_s) \Lambda_m(\lambda, \lambda_s) B_{L,s}^{a,\epsilon_a}.$$

Здесь $\Lambda_{s,m}$ – нормированная функция Лоренца:

$$\Lambda_{s,m}(\omega, \omega_{s,m}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{s,m}}{(\omega_{s,m} - \omega)^2 + \Gamma_{s,m}^2} \rightarrow \Lambda_{s,m}(\lambda, \lambda_{s,m}) =$$

$$= \frac{-d\omega}{d\lambda} \Lambda_{s,m}(\omega, \omega_{s,m}) \Big|_{\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}} = \frac{2\Gamma_{s,m} \lambda_{s,m}^2}{c} \frac{1}{4\pi^2 (\lambda - \lambda_{s,m})^2 + \frac{\Gamma_{s,m}^2 \lambda_{s,m}^2}{c^2}};$$

коэффициент B^{a,ϵ_a} характеризует угловое распределение излучения.

Первое слагаемое в (17) соответствует излучению из нерезонансных мод, возбуждаемых падающим излучением. Второе слагаемое, помеченное индексом s , соответствует излучению из моды с номером m , находящимся в резонансе со стоковым излучением, возбуждаемым падающим излучением с соответствующим сужением спектра. Третье слагаемое отвечает за излучение молекул флуорофора из нерезонансных мод, возбуждаемых излучением из высокодобротной моды на частоте ω_L , в свою очередь возбуждаемой падающим излучением. Четвертое слагаемое соответствует излучению из моды, находящейся в резонансе со стоковым излучением молекул флуорофора, источником возбуждения для которых служит излучение из высокодобротных мод на частоте ω_L .

Заметим, что в случае стационарного воздействия, в отсутствие собственных высокодобротных электромагнитных колебательных мод [9], часто называемых квазинормальными модами, или «модами шепчущей галереи» (МШГ), в соответствии с соотношениями (11), (12) квадрат коэффициента восприимчивости α^2 , связывающий между собой спектральную плотность светового излучения и спектральную плотность дипольного момента, определяется следующим соотношением:

$$\alpha^2(\omega, \omega_s, \Gamma_s) = \sqrt{\sigma_{12} \chi} D_0 |L(\omega, \omega_s, \Gamma_s)|^2,$$

$$\langle \tilde{\mu}^2 \rangle_{\omega} = \alpha(\omega, \omega_s, \Gamma_s)^2 I_{tra}(\omega). \quad (18)$$

В этом, наиболее простом, случае задача о нахождении внутренних и внешних полей может быть решена полностью на основе результатов работы [3]. Для этого надо в окончательные выражения для сечения рассеяния, полученные в [3], подставить квадрат восприимчивости, определенный соотношением (18).

Из соотношения (18) видно, что в случае возбуждения МШГ на стоковой частоте в спектре излучения будет присутствовать спектральная линия, представляющая собой произведение форм спектра флуорофора и формы спектра МШГ.

3. Неупругое линейное рассеяние света микрочастицей при эффекте Рамана

Рассмотрим рассеяние на оптических фононах (эффект Рамана). Если частота излучения значительно выше частоты колебательных резонансов и значительно ниже частоты электронных резонансов, дипольный момент отдельной молекулы прямо пропорционален электрическому полю [10]:

$$\tilde{\mu}_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{j,m} \alpha_{ijm} q_m(\mathbf{r}, t) E^j(\mathbf{r}, t), \quad j = 1, 2, i, m = 1, 2, 3, \quad (19)$$

$$\alpha_{ijm} = \partial \alpha_{ij}(q) / \partial q^m.$$

Здесь $\alpha_{ij}(q)$ – тензор электронной поляризуемости молекулы [11], зависящий от случайного значения нормальной координаты q относительного смещения различных атомных структур, участвующих в равновесных квантово-тепловых колебаниях. Ограничиваясь разложением $\alpha_{ij}(q)$ по q до первого порядка, для нахождения коррелятора от дипольного момента (19) воспользуемся флуктуационно-диссипативной теоремой (ФДТ) [12, 13] в спектральном представлении:

$$\langle \tilde{q}(\mathbf{r}, \omega)^j \tilde{q}^*(\mathbf{r}', \omega')^k \rangle = 2\pi \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times$$

$$\times \delta^{lk} \hbar (1 + 2N(\hbar\omega / kT)) \text{Im} L(\omega). \quad (20)$$

Здесь $N \equiv (\exp(\hbar\omega / kT) - 1)^{-1}$ – функция Планка. Для частот собственных колебаний молекул воды

при комнатной температуре $N \gg 1$, следовательно процесс рассеяния в рассматриваемом случае происходит на тепловых флуктуациях.

Далее будем анализировать только стоксову волну, рассмотрение рассеяния на антистоксовой частоте может быть проведено аналогично.

В этом случае квадрат коэффициента восприимчивости α^2 , связывающий между собой спектральную плотность светового излучения и спектральную плотность поляризации единицы объема, определяется следующим соотношением:

$$\alpha(\omega, \omega_s, \Gamma_R)^2 = kT(\alpha')^2 |L(\omega, \omega_s, \Gamma_R)|^2 \lambda / \lambda_R, \quad (21)$$

$$\left[\tilde{P}^2 \right]_{\omega}^{s, st} = \alpha(\omega, \omega_s, \Gamma_R)^2 I_{tra},$$

где

$$(\alpha')^2 = \sum_{i,j,m} \alpha_{ijm} \alpha_{ijm} / 6\pi$$

— упругооптическая константа; Γ_R — скорость поперечной релаксации молекул воды.

Задача о внешних полях может быть решена на основе результатов работы [4] аналогично соответствующей задаче о флуоресценции. Выражения для сечения рамановского рассеяния совпадают с (18) с заменой

$$\sqrt{\sigma_{12}\chi} D_0 \rightarrow (\alpha')^2 \hbar \omega_R \Gamma_R / 2\pi.$$

Из (19) и (20) следует, что в отличие от выражения для коррелятора поляризации (11) в случае флуоресценции время T_2 , входящее в макроскопический коррелятор поляризации для эффекта Рамана, является суммой времени воздействия со стороны излучения t_p и времени поперечной релаксации молекулы воды $1/\Gamma_R$. Это позволяет сделать вывод о влиянии нестационарности лазерного излучения на ширину спектра рассеянного излучения при эффекте Рамана.

Рассмотрим случай возбуждения микрорезонатора при наличии высокодобротных мод. В этом случае рассеяние Рамана через время $t > t_p$ будет происходить только в высокодобротной моде и, аналогично (17), с учетом вырождения по частоте [13], получим выражение для сечения рассеяния Рамана:

$$\sigma_{diff}^{M,R} = \frac{16\pi kT(\alpha')^2 \Gamma_R \lambda_R}{c\epsilon_0^2 \lambda^4} \times (F^{M,R} + F_s^{M,R} + F_L^{M,R} + F_{L,s}^{M,R}), \quad (22)$$

где

$$F^{M,R}(\lambda, \lambda_s) = \Lambda(\lambda, \lambda_s, \Gamma_R) B^{a,\varepsilon a},$$

$$F_s^{M,R}(\lambda, \lambda_s) = \Lambda(\lambda, \lambda_s, \Gamma_R) \Lambda_m(\lambda, \lambda_s) B_s^{a,\varepsilon a},$$

$$F_L^{M,R}(\lambda, \lambda_s) = \Lambda(\lambda, \lambda_s, \Gamma_R + 1/t_p) B_L^{a,\varepsilon a},$$

$$F_{L,s}^{M,R}(\lambda, \lambda_s) = \Lambda(\lambda, \lambda_s, \Gamma_R + 1/t_p) \Lambda_m(\lambda, \lambda_s) B_{L,s}^{a,\varepsilon a}.$$

Отсюда видно, что в случае возбуждения стоксовым излучением высокодобротной моды в сече-

нии рассеяния будет присутствовать комбинированная спектральная линия, вид которой определяется вторым и четвертым слагаемым в (22).

Заключение

Основные результаты, полученные в данной статье, можно сформулировать следующим образом.

1. Получены выражения для среднего значения интенсивности собственных мод сферического резонатора при его возбуждении спонтанным процессом излучения флуорофора и рассеянного рамановского излучения в режимах стационарного и нестационарного воздействия. Найдены выражения для дифференциальных и интегральных сечений неупругого рассеяния.

2. Установлена резонансная зависимость фактора пространственной неоднородности поля от параметра дифракции частицы, проявляющаяся в том, что при наличии входных резонансов сечение рассеяния существенно больше, чем в нерезонансном случае. В отсутствие входных резонансов интегральное сечение является аддитивной суммой сечений рассеяния отдельных молекул, помещенных в воду. В случае наличия резонанса стоксова излучения с высокодобротными модами резонатора выявлена составляющая в сечении рассеяния, имеющая комбинированную форму спектральной линии. Такая комбинированная линия состоит из линии излучения или рассеяния активных молекул и узкополосных линий высокодобротных мод.

3. Показано, что ширина спектра рамановского рассеяния увеличивается с уменьшением длительности лазерного импульса. В этом состоит отличие от флуоресценции, где сечение рассеяния определяется излучением молекул флуорофора, спектр излучения которых не зависит от длительности лазерного импульса.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексного интеграционного проекта 3.13, гранта РФФИ № 06-05-64799.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

В представлении Гейзенберга коррелятор $\langle \tilde{d}(t) \tilde{d}(t') \rangle$ примет следующий вид [13]:

$$\langle \tilde{d}(t) \tilde{d}(t') \rangle \equiv \text{Sp} \left\{ \hat{d}_s(t) \hat{d}_s(t') \hat{\rho}_0 \right\}, \quad (\text{П.1.1})$$

где $\hat{\rho}_0 \equiv |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ — оператор плотности невозбужденной квантовой системы; Sp — след матрицы. Для трехуровневой квантовой системы, взаимодействующей с лазерным излучением и фононным резервуаром, на основе уравнений Гейзенберга для операторов дипольного момента на частоте ω_s и ω_L соответственно найдем

$$\frac{d^2}{dt^2} \hat{d}_{s,L} = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \left[\left[\hat{d}_{s,L} \hat{H}_{eff} \right] \hat{H}_{eff} \right] = -\Gamma_{s,L} \frac{d}{dt} \hat{d}_{s,L} - \omega_{s,L}^2 \hat{d}_{s,L} + \hat{f}_{s,L}. \quad (\text{П.1.2})$$

Здесь введен эффективный гамильтониан [14, 15], учитывающий реакцию излучения и взаимодействие с фоновым резервуаром:

$$\hat{H}_{eff} = \hbar(\omega_L - i(\Gamma_L + \Gamma_\Delta))\hat{a}_L^+\hat{a}_L + \hbar(\omega_s - i(\Gamma_s + \Gamma_s^f))\hat{a}_s^+\hat{a}_s - \hbar\left\{\mu_L\hat{b}_L\hat{a}_L^+ + \mu_\Delta\hat{b}_\Delta\hat{a}_s^+\hat{a}_L^+ + \text{э.с.}\right\}, \quad (\text{П.1.3})$$

где $\hat{a}, \hat{a}^+, \hat{b}, \hat{b}^+$ — операторы рождения и уничтожения кванта колебаний атомной системы и электромагнитного поля соответственно; $\Gamma_{L,s,\Delta}$ — коэффициент релаксации на частотах $\omega_L, \omega_s, \omega_\Delta$ в фотонном резервуаре; Γ_s^f — коэффициент релаксации на стоксовой частоте в фоновом резервуаре. Индекс Δ соответствует безызлучательному переходу с рождением фонона \hat{b}_Δ . Оператор дипольного момента и операторы $\hat{f}_{s,L}$ в [13] выражаются через операторы $\hat{a}, \hat{a}^+, \hat{b}, \hat{b}^+$ следующим образом:

$$\hat{d} \equiv e\sqrt{\hbar/2\omega}(\hat{a} + \hat{a}^+), \quad \hat{f}_L = |\mu_L|\sqrt{\hbar/2\omega}(\hat{b}_L + \hat{b}_L^+), \\ \hat{f}_s = |\mu_s|\sqrt{\hbar/2\omega}(\hat{b}_\Delta\hat{a}_L^+ + \hat{b}_\Delta^+\hat{a}_L). \quad (\text{П.1.4})$$

Здесь $|\mu_s|$ и $|\mu_L|$ — матричные элементы оператора дипольного момента на частоте ω_s и ω_L соответственно.

Полагая, что основная часть излучения реализуется по стоксову каналу $\Gamma_L \ll (\Gamma_\Delta + \Gamma_s)$, из уравнений (П.1.2) с учетом (П.1.4) в приближении классичности лазерного излучения найдем

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \Gamma_s \frac{d}{dt} + \omega_s^2\right)\hat{a}_s = \hat{f}_s, \quad (\text{П.1.5})$$

$$\text{Sp}\left\{\hat{f}_s(t)\hat{f}_s(t')\hat{\rho}_0\right\} = d_0^2\delta(t-t')I^L(t')\chi\sigma_{12} / \hbar\omega_L, \\ \chi \equiv \Gamma_s / (\Gamma_s + \Gamma_s^f). \quad (\text{П.1.5*})$$

Здесь $d_0^2 \equiv |\mu_s|^2/3$; $\sigma_{12} = 4\pi|\mu_L|^2\omega_L/c\hbar\sqrt{\epsilon_a}$ — сечение поглощения на частоте резонанса ω_L . Коэффициент тушения χ , как видно из (П.1.5*), есть отношение излученных стоксовых фотонов к полному числу поглощенных фотонов (обычно для молекулы в жидкости $\chi \approx 10^{-3}$ [6]).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Внешнее поле $\mathbf{E}_s^{ext}(\mathbf{r}, t)$ определяется через внутреннее $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t)$ следующим образом [4]:

$$\tilde{\mathbf{E}}_s^{(ext)i}(\mathbf{r}, t) = \left(\nabla \times \nabla \times \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)\tilde{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}', t)\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'\right)^i = \int_{V_a} \hat{D}_k^i \frac{E_s^k(\mathbf{r}', t)(\epsilon_a - 1)\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}; \quad (\text{П.2.1})$$

$$\hat{D}_k^i = \sum_{m,n,j} e_k^{nm} e_m^{ji} \frac{\partial}{\partial x^n} \frac{\partial}{\partial x^j}, \quad (\nabla \times \mathbf{E})_i \equiv e_i^{jk} E_k (\partial / \partial x^j),$$

где e_m^{ji} — совершенно антисимметричный единичный тензор третьего ранга.

Из соотношения (П.2.1) в соответствии с (4), (6), (11), (12), (15), (16) найдем дифференциальное сечение рассеяния (13):

$$\sigma_{diff}^{M,F} = \sum_m \sum_n \left\langle |\tilde{A}_n|^2 \right\rangle_\omega \Pi_{nm} \bar{C}_m \times \\ \times \int_{V_a} \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)^2}{16\pi^2} \left(\hat{D}_i^k \frac{\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \right. \\ \left. \times \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}') \hat{D}_k^{ni} \frac{\exp[ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}'')^* \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (\text{П.2.2})$$

Разобьем индекс n на три индекса $n \equiv \{n_0, n_s, n_L\}$. Здесь индексы n_s, n_L нумеруют моды, имеющие резонансы на частотах ω_s, ω_L соответственно, n_0 нумерует все остальные моды. Тогда из (П.2.2) получим выражение (17), где введены следующие обозначения:

$$B^{a,\epsilon_a} \equiv \sum_{m_0} \sum_{n_0} \Pi_{nm} \bar{C}_m \int_{V_a} \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)^2}{16\pi^2} \left(\hat{D}_i^k \frac{\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \right. \\ \left. \times \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}') \hat{D}_k^{ni} \frac{\exp[ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}'')^* \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''; \\ B_{s,L}^{a,\epsilon_a} = \sum_{m_0} \sum_{n_s, n_L} \Pi_{nm} \bar{C}_m \int_{V_a} \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)^2}{8\pi^2} \left(\hat{D}_i^k \frac{\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \right. \\ \left. \times \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}') \hat{D}_k^{ni} \frac{\exp[ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}'')^* \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' + \\ + \sum_{m_s, m_L} \sum_{n_s, n_L} \Pi_{nm} \bar{C}_m \int_{V_a} \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)^2}{16\pi^2} \left(\hat{D}_i^k \frac{\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \right. \\ \left. \times \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}') \hat{D}_k^{ni} \frac{\exp[ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}'')^* \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''; \\ B_{L,s}^{a,\epsilon_a} = \sum_{m_L} \sum_{n_s} \Pi_{nm} \bar{C}_m \int_{V_a} \int_{V_a} \frac{(\epsilon_a - 1)^2}{8\pi^2} \left(\hat{D}_i^k \frac{\exp[-ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \right. \\ \left. \times \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}') \hat{D}_k^{ni} \frac{\exp[ik_a|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \mathbf{E}_n^{TE}(\mathbf{r}'')^* \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (\text{П.2.3})$$

1. 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.
2. 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.
3. Землянов А.А., Гейнц Ю.Э. Спонтанная флуоресценция молекул из микрочастицы, инициированная ла-

- зерными импульсами // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 1–2. С. 61–69.
4. Землянов А.А., Гейнц Ю.Э. Нестационарное упругое линейное рассеяние света на сферических микрочастицах // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 8. С. 684–692.
 5. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
 6. Глаубер Р. Квантовая оптика и радиофизика. М.: Мир, 1966. 452 с.
 7. Ахманов С.А., Дьяков Ю.Э., Чиркин А.С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. М.: Наука, 1981. 640 с.
 8. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 550 с.
 9. Бори М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с.
 10. Пантел Р., Путхоф Г. Основы квантовой электроники. М.: Мир, 1972. 386 с.
 11. Баранов Н.Б., Зельдович Б.Я. Параметрическое рассеяние света на молекулах и в кристаллах без центра симметрии // Ж. эксперим. и теор. физ. 1976. Т. 71. С. 727–734.
 12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика (часть 1). М.: Наука, 1976. 584 с.
 13. Клышко Д.Н. Фотоны и нелинейная оптика. М.: Наука, 1980. 259 с.
 14. Gardiner C.W., Parkins A.S., Zoller P. Wave-function quantum stochastic differential equations and quantum-jump simulation methods // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. N 7. P. 4363–4381.
 15. Zoller P., Marte M., Walls D.F. Quantum jumps in atomic system // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. N 7. P. 198–207.

A.D. Bulygin, Yu.E. Geints, A.A. Zemlyanov. **Inelastic linear light scattering by spherical particles with active molecules.**

Fluorescence and Raman scattering of light by active molecules of a spherical microparticle in stationary and nonstationary modes of excitation are studied by methods of statistical physics based on the open-resonator theory. Temporal and spectral characteristics of emitted light into microcavity were found. Expressions are obtained for differential cross sections of the nonstationary scattering by water droplet.