

# СУБ- И СУПЕРПУАССОНОВСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОНОВ МЕРЦАЮЩЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ

*И. С. Осадько\**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 2006 г.

Рассматривается мерцающая флуоресценция одиночной молекулы, возбуждаемой непрерывным лазером, излучение которой прерывается паузами благодаря попаданию молекулы в триплетное состояние. Метод, развитый ранее автором для вычисления функции распределения фотонов непрерывной флуоресценции, применяется, чтобы исследовать статистику фотонов мерцающей флуоресценции. Выведена функция  $w_N(T)$ , описывающая распределение фотонов мерцающей флуоресценции на временном интервале  $T$ . На коротких временных интервалах распределение фотонов оказывается более узким, чем пуассоновское (субпуассоновское). На длинных интервалах, превышающих паузы флуоресценции, распределение фотонов имеет сложную форму с двумя максимумами и оказывается шире пуассоновского (суперпуассоновское)

PACS: 42.50.Ar

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Структура света, испускаемого атомами или молекулами, является одной из центральных проблем квантовой оптики. Под структурой света понимается распределение фотонов флуоресценции во времени. Общая формула

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

для вероятности  $w_N(T)$  обнаружить  $N$  фотонов флуоресценции на временном интервале  $T$  была выведена Манделем почти тридцать лет назад [1]. Она представляет собой квантово-статистическое среднее хронологизированного и нормально упорядоченного произведения операторов  $\hat{I}(x)$  интенсивности света.

С помощью этой формулы Манделю удалось рассмотреть распределение фотонов в ряде частных случаев, относящихся к излучению ансамбля атомов. Удалось, например, показать, что статистика одномодового лазерного света является пуассоновской [2]. Хотя формула (1) имеет вид распределения Пуассона, статистика света не всегда будет пуассоновской. Например, используя (1), Мандель показал, что статистика теплового излучения ансамбля атомов описывается статистикой Бозе–Эйнштейна [2].

С началом исследования флуоресценции одиночного атома, возбуждаемого непрерывным лазерным светом [3–14], в практическую плоскость встал вопрос об исследовании статистики фотонов излучения одиночных атомов и молекул. Однако для излучения одиночного атома или молекулы до сих пор не удалось рассчитать распределение фотонов с помощью формулы (1). Поэтому статистика излучения одиночной наночастицы до настоящего времени исследовалась исключительно с помощью вычисления или измерения параметра Манделя

$$Q = \frac{\langle N^{(2)} \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle},$$

\*E-mail: osadko@sci.lebedev.ru

где  $\langle N \rangle$  и  $\langle N^{(2)} \rangle$  — первый и второй факториальные моменты функции распределения фотонов. Если  $Q < 0$ , то статистика субпуассоновская, т. е. распределение уже пуассоновского, если  $Q > 0$ , то она суперпуассоновская, т. е. распределение фотонов шире пуассоновского. Поэтому предложенный недавно автором новый подход к изучению статистики фотонов флуоресценции одиночных атомов и молекул [15], с помощью которого удалось, наконец, вычислить функцию  $w_N(T)$  распределения фотонов флуоресценции одиночного двухуровневого атома, возбуждаемого непрерывным светом, явился серьезным продвижением вперед. Новый подход основан на счете квантовых прыжков в атоме или молекуле, о чем пойдет речь ниже.

Отсутствие в течение долгого времени теоретической формулы для  $w_N(T)$ , пригодной для сравнения с экспериментом, мягко говоря, не стимулировало экспериментальное измерение функции  $w_N(T)$ . В настоящее время известна единственная экспериментальная работа Шорта и Мандела [16], где была измерена статистика фотонов флуоресценции одиночных атомов натрия. Она оказалась субпуассоновской. Расчет функции распределения с помощью формул работы [15] тоже дал субпуассоновское распределение в полном соответствии с экспериментальным результатом Шорта и Мандела [16]. Было также показано [15], что субпуассоновский характер распределения фотонов определяется эффектом антигруппировки фотонов флуоресценции, т. е. тем фактом, что вероятность рождения атомом второго фотона после испускания первого стремится к нулю, если временной интервал между фотонами стремится к нулю.

При возбуждении двухуровневого атома или молекулы светом непрерывного лазера их флуоресценция тоже будет непрерывной. Однако многие органические молекулы и полупроводниковые нанокристаллы имеют мерцающую флуоресценцию при непрерывном возбуждении. Временная шкала мерцающей флуоресценции состоит из чередующихся on-интервалов, когда флуоресценция есть, и off-интервалов, когда она отсутствует. Статистика фотонов мерцающей флуоресценции тоже до сих пор исследовалась исключительно с помощью параметра Мандела [17–19]. Однако в работе автора [20] было показано, что метод, развитый в работе [15], может быть применен не только для изучения статистики фотонов флуоресценции, но и для изучения статистики квантовых on  $\rightarrow$  off-прыжков. Однако статистика фотонов мерцающей флуоресценции в работе [20] рассмотрена не была.

В данной работе этот пробел восполняется. Показано, что метод работы [15] может быть применен и для нахождения функции распределения фотонов мерцающей флуоресценции. Это распределение оказалось субпуассоновским при малых временах  $T$  измерения и суперпуассоновским, т. е. более широким чем пуассоновское, при больших  $T$ . Оказалось, что распределение фотонов мерцающей флуоресценции может иметь довольно сложную форму с несколькими максимумами.

## 2. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ СЧЕТА ФОТОНОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Согласно формуле (1), выражающей подход Мандела к статистике фотонов, объектом исследования являются средние от операторов интенсивности электромагнитного поля. Согласно подходу, развитому автором [15, 20], статистику фотонов и квантовых прыжков можно исследовать, следя за динамикой одиночного атома или молекулы.

Рассмотрим двухуровневую молекулу, облучаемую светом непрерывного лазера. Ее поведение во времени характеризует рис. 1. Прыжкам молекулы из возбужденного состояния 1 в основное состояние 0 в случайные моменты времени отвечает испускание фотонов флуоресценции. Очевидно, что статистику фотонов, испускаемых одиночной молекулой, можно исследовать по динамике прыжков молекулы из возбужденного состояния в основное. Они показаны вертикальными отрезками на временной шкале рис. 1. Именно в рамках такого подхода в работах [15, 20] был проведен теоретический расчет вероятностей  $w_N(T)$ . Он основан на подсчете так называемых промежуточных квантовых прыжков. Чтобы пояснить суть нового метода, рассмотрим два возможных способа счета фотонов флуоресценции в условиях непрерывного возбуждения одиночной молекулы.

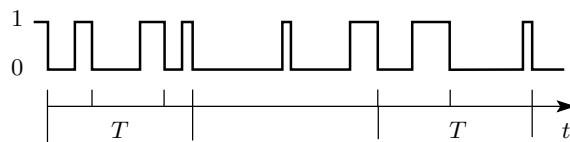


Рис. 1. Прыжки молекулы, облучаемой непрерывным лазерным светом, из возбужденного состояния в основное и обратно. На временной шкале показаны два одинаковых временных интервала с разным числом испущенных фотонов, отвечающих скачкам  $1 \rightarrow 0$

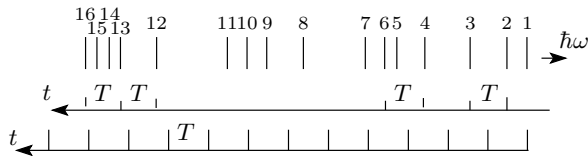


Рис. 2. Последовательность фотонов, испущенных молекулой, облучаемой непрерывным лазерным светом, и две возможности подсчета фотонов

Пусть двухуровневая молекула облучается непрерывно светом лазера и в случайные моменты времени испускает фотоны флуоресценции. На рис. 2 вертикальными черточками показаны эти фотоны флуоресценции. Для удобства обсуждения фотоны пронумерованы. Формула (1) Манделя соответствует такому способу счета фотонов, когда временная шкала делится на равномерные интервалы, как показано на нижней временной шкале рис. 2, и подсчитывается число фотонов, испущенных на каждом интервале. Начало временного интервала в этом случае никак не связано с моментом испускания фотона. Некоторые временные интервалы окажутся вообще без фотонов, что видно на рис. 2. Однако возможен и другой способ счета фотонов.

Пусть в нулевой момент времени был испущен фотон флуоресценции. Этот момент примем за начало интервала. Пусть через временной интервал  $T$  испущен другой фотон. Этот момент мы примем за конец интервала. Следовательно, рассматриваются только интервалы длительности  $T$ , открывающиеся и закрывающиеся испущенным фотоном, содержащие минимально два фотона. На верхней временной шкале рис. 2 показано четыре таких интервала. Возможны два варианта.

В первом варианте между фотоном, открывающим интервал  $T$ , и фотоном, закрывающим его, не было испущено фотонов. Таковыми являются интервалы между фотонами 2 и 3, а также 12 и 13, показанные на рис. 2. Однако между двумя фотонами, разделенными заданным интервалом  $T$ , может быть испущено какое-то число фотонов, которые мы будем называть промежуточными. Например, между фотонами 4 и 6, разделенными интервалом  $T$ , был испущен один промежуточный фотон 5, а между фотонами 13 и 16 было испущено два промежуточных фотона 14 и 15. Вероятность испускания различного числа промежуточных фотонов на интервале заданной длительности вычисляется в теории, разработанной автором.

Следовательно, подход автора и подход Манделя отличаются способом подсчета фотонов. Найдем теперь математическое выражение для вероятности обнаружить различное число промежуточных фотонов на интервале  $T$ .

### 3. ДИНАМИКА СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛА + ПОЛЕ

При рассмотрении статистики излучения одиночной молекулы неизбежен выход за рамки уравнений Блоха, включающих в себя, как известно, элементы матрицы плотности, зависящие от переменных только атома или молекулы. Нам же необходимо рассмотреть более широкую систему молекула+поле и поэтому мы будем оперировать элементами матрицы плотности такой расширенной системы. Эти элементы будут зависеть от квантовых чисел как молекулы, так и поля излучения. Гамильтониан такой системы может быть представлен в следующем виде:

$$H = H_m + H_{\perp} + \Lambda, \tag{2}$$

где  $H_m$  — гамильтониан молекулы,  $H_{\perp}$  — гамильтониан поперечного электромагнитного поля, а  $\Lambda$  — оператор взаимодействия молекулы со светом, включающий взаимодействие как с лазерной, так и с остальными модами.

Молекула будет поглощать фотоны лазерной моды и излучать спонтанно фотоны других мод. Схематически этот процесс «переработки» двухуровневой молекулой фотонов постоянно работающего лазера в фотоны флуоресценции показан на рис. 3, где возле уровней энергии изображены также собственные функции гамильтониана  $H_m + H_{\perp}$ . Цифры 0 и 1 отмечают состояние системы с молекулой в основном и первом возбужденном электронных состояниях, а спонтанно испущенный фотон флуоресценции

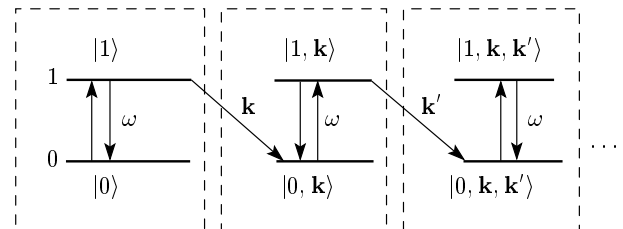


Рис. 3. «Переработка» фотонов лазерного света в фотоны флуоресценции двухуровневой молекулой. Штриховыми линиями схематически показаны фоновские подпространства

соответствует символу  $\mathbf{k}$ . Функции, представленные на рис. 3, показывают, что полное фоковское пространство системы молекула + поле можно разбить на фоковские подпространства, характеризующиеся определенным числом  $N$  спонтанно испущенных фотонов флуоресценции. Пример такого фоковского подпространства с  $N = 0$  дают первые две функции на рис. 3, с  $N = 1$  — вторые две функции и т. д. При непрерывном возбуждении молекулы светом, происходят переходы между различными фоковскими подпространствами, показанными прямоугольниками на рис. 3. Схеме, изображенной на рис. 3, можно сопоставить цепочку зацепляющихся уравнений для амплитуд вероятности, а из последних построить цепочку зацепляющихся уравнений для матрицы плотности системы молекула + поле. Эта процедура подробно описана в работе автора [21] и книге [22]. Несколько иной подход к системе атом + поле, в которой происходит переработка фотонов лазерной моды в фотоны флуоресценции был использован в работах [23–25].

Введем в рассмотрение элементы матрицы плотности системы молекула + поле, редуцированные по квантовым числам испущенных фотонов:

$$\begin{aligned} \rho_0^{(0)}, \rho_1^{(0)}; \quad \rho_0^{(1)} &= \sum_{\mathbf{k}} \rho_{0\mathbf{k},0\mathbf{k}}, \rho_1^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{1\mathbf{k},1\mathbf{k}}; \\ \rho_0^{(2)} &= \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rho_{0\mathbf{k}\mathbf{k}',0\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \\ \rho_1^{(2)} &= \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \rho_{1\mathbf{k}\mathbf{k}',1\mathbf{k}\mathbf{k}'}; \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Под знаком сумм стоят элементы матрицы плотности системы молекула + поле, вычисленные в базисе собственных функций оператора  $H_m + H_{\perp}$ . Верхний индекс показывает принадлежность данного диагонального элемента к фоковскому подпространству, характеризующемуся определенным числом фотонов флуоресценции, которые выше были названы промежуточными. В работе [15] было показано, что статистику фотонов можно изучать с помощью балансных уравнений для диагональных элементов матрицы плотности (3). Это обстоятельство будет использоваться и в данной работе.

#### 4. КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ТРЕХУРОВНЕВАЯ МОЛЕКУЛА + ПОЛЕ

Двухуровневая молекула, облучаемая непрерывным светом, непрерывно излучает свет. Однако органические молекулы имеют также триплетные уровни, нижний из которых, как правило, расположен

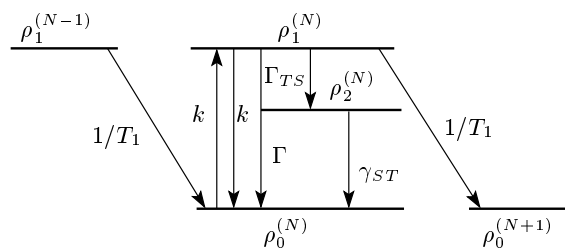


Рис. 4. Квантовые скачки из  $(N - 1)$ -го фоковского подпространства в  $N$ -е и потом в  $(N + 1)$ -е с испусканием фотона флуоресценции

ниже первого возбужденного синглетного уровня. Схема на рис. 3, показывающая «переработку» фотонов лазерной моды в фотоны флуоресценции, состоит из последовательных шагов, каждому из которых отвечает испускание фотона флуоресценции. Согласно рис. 3, при испускании  $N$ -го фотона система переходит из  $N - 1$ -го фоковского подпространства в  $N$ -е. Поэтому, используя введенные выше элементы матрицы плотности,  $N$ -й шаг «переработки» трехуровневой молекулой фотонов лазерной моды в фотоны флуоресценции можно представить схематически так, как демонстрирует рис. 4. Здесь  $\Gamma$  — скорость безызлучательного перехода с возбужденного синглетного уровня на основной,  $k$  и  $1/T_1$  — скорости вынужденных и спонтанных переходов в молекуле,  $1/\gamma_{ST}$  — время жизни триплетного состояния молекулы. Квантовый выход  $\eta = \Gamma_{TS}T_1/(1 + \Gamma_{TS}T_1 + \Gamma T_1)$  такой интерконверсии для хорошо флуоресцирующих молекул, которые мы и будем рассматривать, обычно меньше процента.

Поскольку время жизни  $1/\gamma_{ST}$  триплетного уровня на несколько порядков больше времени жизни первого возбужденного синглетного уровня, электронное возбуждение, попавшее на триплетный уровень будет надолго застревать на нем. Очевидно, что в это время молекула не может поглощать свет на частоте первого синглетного перехода и поэтому излучение молекулой света прекратится. Наступившая пауза в излучении (off-интервал) прервется, как только молекула снова перейдет в основное состояние. Совершая быстрые скачки между основным и возбужденным синглетными уровнями молекула восстановит флуоресценцию. Временной интервал с флуоресценцией называется on-интервалом.

Эта энергетическая схема весьма напоминает так называемую V-схему одиночного атома. Флуоресценция атома, динамика которого описывается V-схемой, подробно обсуждалась в 1980-е годы в

связи с детектированием квантовых прыжков одиночного атома [3–14]. Тогда были найдены функции распределения on- и off-интервалов по их длительности. Они оказались экспоненциальными. Однако теоретического выражения для функции распределения фотонов  $w_N(T)$  тогда не было выведено. Оно также не было измерено ни тогда, ни позже.

Эволюция состояний, представленных на рис. 4 и отвечающих присутствию в системе  $N$  промежуточных фотонов, будет определяться следующей системой балансных уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1^{(N)} &= -\left(\Gamma_{TS} + \frac{1}{T_1} + \Gamma + k\right)\rho_1^{(N)} + k\rho_0^{(N)}, \\ \dot{\rho}_0^{(N)} &= (\Gamma + k)\rho_1^{(N)} - k\rho_0^{(N)} + \gamma_{ST}\rho_2^{(N)} + \frac{\rho_1^{(N-1)}}{T_1}, \\ \dot{\rho}_2^{(N)} &= \Gamma_{TS}\rho_1^{(N)} - \gamma_{ST}\rho_2^{(N)}.\end{aligned}\quad (4)$$

Система уравнений (4) не замкнута, так как второе уравнение включает член  $\rho_1^{(N-1)}/T_1$ , отвечающий другому фоковскому подпространству. Вводя специальные обозначения  $\rho_0^{(0)} = W_0$ ,  $\rho_1^{(0)} = W_1$ ,  $\rho_2^{(0)} = W_2$  для состояний, отвечающих отсутствию в системе промежуточных фотонов, и принимая во внимание, что  $\rho_1^{(-1)} \equiv 0$ , придем к следующей замкнутой системе уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{W}_1 &= -(\Gamma_{TS} + 1/T_1 + \Gamma + k)W_1 + kW_0, \\ \dot{W}_0 &= (\Gamma + k)W_1 - kW_0 + \gamma_{ST}W_2, \\ \dot{W}_2 &= \Gamma_{TS}W_1 - \gamma_{ST}W_2,\end{aligned}\quad (5)$$

которая легко может быть решена. Решение надо искать при начальном условии  $W_0(0) = 1$ . Это начальное условие показывает, что в нулевой момент, принимаемый за начало временного интервала, был испущен фотон флуоресценции, так как молекула с достоверностью находится в основном состоянии.

Введем в рассмотрение следующие элементы матрицы плотности, отвечающие суммированию по всем фоковским подпространствам:

$$\rho_0 = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_0^{(N)}, \quad \rho_1 = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_1^{(N)}, \quad \rho_2 = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_2^{(N)}. \quad (6)$$

Суммированием по  $N$  всех первых, вторых и третьих уравнений системы (4) нетрудно убедиться, что эти три суммарные вероятности удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_1 &= -(\Gamma_{TS} + 1/T_1 + \Gamma + k)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= (1/T_1 + \Gamma + k)\rho_1 - k\rho_0 + \gamma_{ST}\rho_2, \\ \dot{\rho}_2 &= \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2.\end{aligned}\quad (7)$$

Эта система балансных уравнений описывает динамику трехуровневой молекулы, возбуждаемой светом, и может быть также легко решена при начальном условии  $\rho_0(0) = 1$ , соответствующем испусканию фотона флуоресценции в начальный момент времени.

Найдем решения систем уравнений (5) и (7). Совершая преобразование Лапласа в обеих системах, приходим к следующим системам алгебраических уравнений для лапласовских образов:

$$\begin{aligned}(s - \Gamma_{TS} - 1/T_1 - \Gamma + k)W_1 + kW_0 &= 0, \\ (\Gamma + k)W_1 + (s - k)W_0 + \gamma_{ST}W_2 &= -1, \\ \Gamma_{TS}W_1 + (s - \gamma_{ST})W_2 &= 0\end{aligned}\quad (8)$$

и

$$\begin{aligned}(s - \Gamma_{TS} - 1/T_1 - \Gamma - k)\rho_1 + k\rho_0 &= 0, \\ (1/T_1 + \Gamma + k)\rho_1 + (s - k)\rho_0 + \gamma_{ST}\rho_2 &= -1, \\ \Gamma_{TS}\rho_1 + (s - \gamma_{ST})\rho_2 &= 0.\end{aligned}\quad (9)$$

Правые части уравнений (8) и (9) учитывают начальное условие  $W_0(0) = \rho_0(0) = 1$ . Решения систем (8) и (9) имеют вид

$$W_1(s) = \frac{k(s - \gamma_{ST})}{\text{Det}_W}, \quad \rho_1(s) = \frac{k(s - \gamma_{ST})}{\text{Det}_\rho}. \quad (10)$$

Детерминанты систем (8) и (9) связаны соотношением

$$\text{Det}_\rho = \text{Det}_W - \frac{k}{T_1}(s - \gamma_{ST}). \quad (11)$$

Используя формулы (10) и (11), находим связь между решениями систем (8) и (9):

$$\rho_1(s) = W_1(s) + \frac{W_1(s)}{T_1}\rho_1(s). \quad (12)$$

Переходя к функциям времени в уравнении (12), находим следующую связь между решениями систем уравнений (5) и (7):

$$\rho_1(t) = W_1(t) + \int_0^t \frac{dx}{T_1} W_1(t-x)\rho_1(x). \quad (13)$$

Как показано в работах [21, 22], функция  $dS(t) = [W_1(t)/T_1]dt$ , вычисленная при начальном условии  $W_0(0) = 1$ , описывает вероятность спонтанного испускания фотона флуоресценции в интервале  $(t, t + dt)$ , если в нулевой момент времени был испущен предшествующий фотон. Решая уравнение (13) итерациями и деля обе части уравнения на  $\rho_1(t)$ , придем к соотношению

$$\sum_{N=0}^{\infty} w_N(T) = 1, \quad (14)$$

которое представляет собой сумму вероятностей. Здесь

$$w_0(T) = \frac{W_1(T)}{\rho_1(T)}, \quad w_N(T) = \frac{\rho_1^{(N)}(T)}{\rho_1(T)}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \rho_1^{(N)}(T) = & \int_0^T \frac{dt_1}{T_1} W_1(t-t) \times \\ & \times \int_0^{t_1} \frac{dt_2}{T_1} W_1(t_1-t_2) \dots \\ & \dots \int_0^{t_{N-1}} \frac{dt_N}{T_1} W_1(t_{N-1}-t_N) W_1(t_N). \end{aligned} \quad (16)$$

Величины  $w_0(T)$  и  $w_N(T)$  определяют вероятность наблюдать интервал  $T$  соответственно без промежуточного фотона и с  $N$  промежуточными фотонами.

Найдем теперь выражения для функций  $\rho_1(t)$  и  $W_1(t)$ . Формулы (10) можно представить в следующем виде:

$$\rho_1(s) = \frac{k(\gamma_{ST} - s)}{-s(S_1 - s)(S_2 - s)}, \quad (17)$$

$$W_1(s) = \frac{k(\gamma_{ST} - s)}{(s_0 - s)(s_1 - s)(s_2 - s)}, \quad (18)$$

где  $S_0 = 0, S_1, S_2$  и  $s_0, s_1, s_2$  — соответственно корни уравнений  $\text{Det}_\rho = 0$  и  $\text{Det}_W = 0$ . Представляя формулы (17) и (18) в виде суммы полюсных слагаемых и совершая с ними обратное преобразование Лапласа, приходим к следующему выражению для функции  $\rho_1(t)$ :

$$\begin{aligned} \rho_1(t) = & k \left[ \frac{\gamma_{ST}}{\gamma^2 - R^2} + \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma - R}\right) \frac{\exp\{-(\gamma - R)t\}}{2R} - \right. \\ & \left. - \left(1 - \frac{\gamma_{ST}}{\gamma + R}\right) \frac{\exp\{-(\gamma + R)t\}}{2R} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{G + 2k + \gamma_{ST}}{2}, \\ R = & \sqrt{\left(\frac{G + 2k - \gamma_{ST}}{2}\right)^2 - \Gamma_{TS}k}, \end{aligned} \quad (20)$$

и  $G = \Gamma + \Gamma_{TS} + 1/T_1$  — суммарная скорость всех спонтанных переходов с возбужденного электронно-

го уровня. Для функции  $W_1(t)$  приходим к выражению

$$\begin{aligned} W_1(t) = & k \left[ \frac{(\gamma_{ST} - s_0) \exp(-s_0 t)}{(s_2 - s_0)(s_1 - s_0)} - \right. \\ & \left. - \frac{(\gamma_{ST} - s_1) \exp(-s_1 t)}{(s_2 - s_1)(s_1 - s_0)} + \frac{(\gamma_{ST} - s_2) \exp(-s_2 t)}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_0)} \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Явные выражения для корней  $s_0, s_1, s_2$  приведены в Приложении.

### 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОНОВ

Хотя формулы (15) и являются формальным решением задачи о вычислении функции распределения фотонов, их можно использовать только для очень коротких временных интервалов, для которых среднее число фотонов не более трех-четырех. Для более длинных временных интервалов, среднее число фотонов на которых более десяти, в формулах (15) придется вычислять десяти- или даже двадцатикратные интегралы, что делает расчет практически невозможным. Однако в работе [15] было показано, что формулу для вероятности можно преобразовать к однократному интегралу для любого  $N$ , который представляет собой свертку двух пуассоновских распределений с данным  $N$ . Воспользуемся этим приемом и в данной задаче.

Решение уравнения (12) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho_1(s) = & \frac{W_1(s)}{1 - W_1(s)/T_1} = \\ = & \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{W_1(s)}{T_1}\right)^N W_1(s) = \sum_{N=0}^{\infty} \rho_1^{(N)}(s). \end{aligned} \quad (22)$$

Очевидно, что  $\rho_1^{(N)}(s)$  является лапласовским образом  $N$ -кратного интеграла в формуле (16), вычисление которого и является трудной проблемой. Используя формулу (18), можем написать

$$\begin{aligned} \rho_1^{(N)}(s) = & \left(\frac{W_1(s)}{T_1}\right)^N W_1(s) = \\ = & \frac{k^{N+1}(\gamma_{ST} - s)^{N+1}}{T_1^N [(s_0 - s)(s_1 - s)(s_2 - s)]^{N+1}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Свободный член уравнения (П.2) равен

$$\begin{aligned} - (a + b + d + g)bc + bc(a + b + g) = \\ = -bcd = -k\gamma_{ST}/T_1, \end{aligned}$$

поэтому, используя известные свойства корней уравнения третьей степени, мы приходим к соотношению

$$k\gamma_{ST}/T_1 = s_0 s_1 s_2. \quad (24)$$

Используя это соотношение, можно преобразовать формулу (23) к следующему виду:

$$\rho_1^{(N)}(s) = k \left( \frac{s_0}{\gamma_{ST}} \right)^N \left( \frac{\gamma_{ST} - s}{s_0 - s} \right)^{N+1} \times \\ \times \frac{s_1^N}{(s_1 - s)^{N+1}} \frac{s_2^N}{(s_2 - s)^{N+1}}. \quad (25)$$

Две последних дроби этого выражения представляют собой лапласовские образы пуассоновских функций. Дробь в степени  $N + 1$  можно преобразовать следующим образом:

$$\left( \frac{\gamma_{ST} - s}{s_0 - s} \right)^{N+1} = \left( 1 + \frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0} \frac{s_0}{s_0 - s} \right)^{N+1} = \\ = \sum_{m=0}^{N+1} \frac{(N+1)!}{m!(N+1-m)!} \times \\ \times \left( \frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0} \right)^m \left( \frac{s_0}{s_0 - s} \right)^m. \quad (26)$$

Сумма в правой части (26) представляет собой разложение исходной дроби по малому параметру  $(\gamma_{ST} - s_0)/s_0$ . Он всегда существенно меньше единицы. Например, используя довольно типичные значения констант:  $k = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $1/T_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_{TS} = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{ST} = 10^4 \text{ с}^{-1}$ , найдем с помощью формул (П.3) следующие значения корней уравнения (П.2):

$$s_0 = 9.99 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \approx \gamma_{ST}, \\ s_1 = 9.002 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \approx k, \\ s_2 = 1.112 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \approx 1/T_1. \quad (27)$$

Отсюда следует, что  $(\gamma_{ST} - s_0)/s_0 \approx 10^{-3}$ , т. е. параметр разложения действительно очень мал. Он имеет это же значение при всех трех соотношениях между средними длительностями on- и off-интервалов, рассмотренных ниже, т. е. при  $\tau_{on} = 10^{-3} \text{ с}$  и  $\tau_{off} = 10^{-4} \text{ с}$ , при  $\tau_{on} = 10^{-3} \text{ с}$  и  $\tau_{off} = 10^{-3} \text{ с}$ , при  $\tau_{on} = 10^{-3} \text{ с}$  и  $\tau_{off} = 10^{-2} \text{ с}$ . Подставив теперь разложение (26) в формулу (25), приходим к следующему выражению:

$$\rho_1^{(N)}(s) = k \left( \frac{s_0}{\gamma_{ST}} \right)^N \sum_{m=0}^{N+1} C_{N+1}^m \left( \frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0} \right)^m \times \\ \times s_0 \frac{s_0^{m-1}}{(s_0 - s)^m} \frac{s_1^N}{(s_1 - s)^{N+1}} \frac{s_2^N}{(s_2 - s)^{N+1}}. \quad (28)$$

Здесь последние три дроби представляют собой лапласовские образы пуассоновских функций. Поэтому, совершая обратное преобразование Лапласа формулы (28) и деля результат на функцию  $\rho_1(T)$ , определенную формулой (19), приходим к следующему выражению для функции распределения фотонов:

$$w_N(T) = \frac{k}{\rho_1(T)} \left( \frac{s_0}{\gamma_{ST}} \right)^N \times \\ \times \left\{ \int_0^T P_N[s_1(T-x)] P_N(s_2 x) dx + \right. \\ \left. + s_0 \sum_{m=1}^{N+1} C_{N+1}^m \left( \frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0} \right)^m \times \right. \\ \left. \times \int_0^T dx P_{m-1}[s_0(T-x)] \times \right. \\ \left. \times \int_0^x dy P_N[s_1(x-y)] P_N(s_2 y) \right\}. \quad (29)$$

Эта формула содержит только пуассоновские функции времени:  $P_M(st) = (st)^M e^{-st}/M!$ . Формула (29) полностью эквивалентна формулам (15) и (16). Однако теперь для рассмотрения больших временных интервалов  $T$ , для которых среднее число фотонов составляет тысячи, нам нет необходимости вычислять тысячекратный интеграл.

Функция  $w_N(T) = \rho_1^{(N)}(T)/\rho_1(T)$  определяет распределение фотонов флуоресценции, испускаемых трехуровневой молекулой, на временном интервале  $T$ . Как уже говорилось выше, эта флуоресценция является мерцающей, т. е. состоит из чередующихся on-интервалов с флуоресценцией и off-интервалов, когда свет не излучается. Очевидно, что статистика фотонов будет очень сильно зависеть от соотношения средней длительности on- и off-интервалов, а также длительности  $T$  интервала измерения. Найдем распределение on- и off-интервалов и выражения для их средних значений.

## 6. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ on- И off-ИНТЕРВАЛОВ

Длительности on- и off-интервалов в мерцающей флуоресценции будут флуктуировать. Найдем сначала уравнения для функции распределения длительностей on- и off-интервалов.

### 6.1. Уравнения для оп-состояний

Уравнения для оп-состояний можно найти с помощью системы (7), если в ее втором уравнении отбросить член  $\gamma_{ST}\rho_2$ , описывающий приход молекулы в синглетное состояние из триплетного, т.е. приход в оп-состояние. Тогда приходим к следующей системе уравнений, описывающих динамику оп-состояний:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= -(\Gamma_{TS} + 1/T_1 + \Gamma + k)\rho_1 + k\rho_0, \\ \dot{\rho}_0 &= (1/T_1 + \Gamma + k)\rho_1 - k\rho_0. \end{aligned} \quad (30)$$

Функция  $w_{on} = \text{const} \cdot \rho_1$ , найденная из этих двух уравнений при начальном условии  $\rho_0(0) = 1$  и нормированная интегрально на единицу, описывает распределение оп-интервалов по длительности.

Систему (30) можно еще более упростить, если учесть, что среднее время между скачками между синглетными состояниями 1 и 0 существенно меньше времени жизни молекулы в триплетном состоянии. При таких частых скачках между состояниями 0 и 1 вероятность пребывания в оп-состоянии можно определить как

$$\rho_{on} = \rho_1 + \rho_0, \quad (31)$$

т.е. вероятностью пребывания молекулы в синглетном состоянии. Тогда складывая два уравнения системы (30), находим

$$\dot{\rho}_{on} = -\Gamma_{TS}\rho_1. \quad (32)$$

При временах, существенно превышающих  $T_1$ , можно воспользоваться квазистационарным приближением, положив  $\dot{\rho}_1 = 0$ . В этом случае из первого уравнения системы (30) находим следующую связь:

$$\rho_1 = \frac{kT_1}{1 + kT_1 + (\Gamma_{TS} + \Gamma)T_1} \rho_0. \quad (33)$$

Используя формулы (33) и (31), мы можем выразить  $\rho_1$  через  $\rho_{on}$ :

$$\rho_1 = \frac{kT_1}{1 + (2k + \Gamma_{TS} + \Gamma)T_1} \rho_{on}. \quad (34)$$

Подставляя формулу (34) в уравнение (32), приходим к следующему простому уравнению для вероятности обнаружить молекулу в оп-состоянии:

$$\dot{\rho}_{on} = -\frac{\rho_{on}}{\tau_{on}}, \quad (35)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{on}} = k \frac{\Gamma_{TS}T_1}{1 + (2k + \Gamma_{TS} + \Gamma)T_1}. \quad (36)$$

Решением уравнения (35) является экспоненциальная функция

$$w_{on} = \frac{1}{\tau_{on}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}}\right), \quad (37)$$

описывающая плотность вероятности обнаружить оп-интервал длительности  $t$ . Очевидно, что  $\tau_{on}$  есть средняя длительность оп-интервала.

### 6.2. Уравнение для off-состояний

Когда молекула попадает в триплетное состояние, флуоресценция прекращается. Следовательно, равенство

$$\rho_{off} = \rho_2 \quad (38)$$

описывает вероятность пребывания молекулы в off-состоянии. Уравнение для вероятности обнаружить молекулу в off-состоянии найдем, если в третьем уравнении системы (7) отбросим член  $\Gamma_{TS}\rho_1$ , описывающий приход молекулы в off-состояние из оп-состояния. Следовательно, динамика off-состояния описывается уравнением

$$\dot{\rho}_{off} = -\gamma_{ST}\rho_{off}, \quad (39)$$

из которого следует, что плотность вероятности обнаружить молекулу в off-состоянии есть

$$w_{off} = \gamma_{ST} \exp(-\gamma_{ST}t), \quad (40)$$

где

$$\tau_{off} = 1/\gamma_{ST} \quad (41)$$

есть средняя длительность off-интервала.

### 6.3. Уравнение для расчета флуктуаций

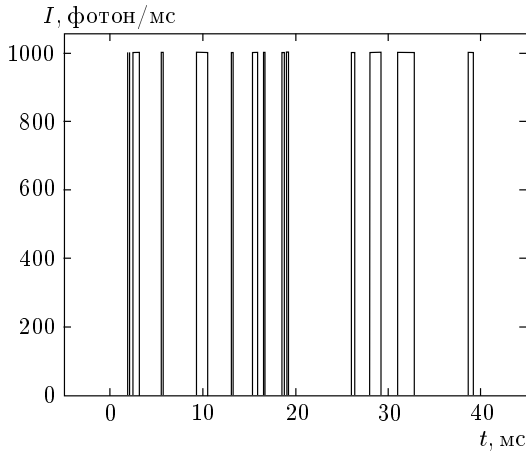
Перескоки из оп-состояния в off-состояние и обратно будут происходить в случайные моменты времени с вероятностями, описываемыми формулами (37) и (40). Чтобы найти такие случайные моменты, воспользуемся уравнением

$$\text{rnd}(1) = \int_0^t w(\tau) d\tau, \quad (42)$$

где функция  $\text{rnd}(1)$  определяет случайным образом число между 0 и 1 с постоянной плотностью вероятности. Величины  $t$ , найденные из этого уравнения, и будут случайными моментами времени, распределенными с плотностью вероятности  $w(t)$ .

На рис. 5 представлены рассчитанные таким образом флуктуации интенсивности флуоресценции.





**Рис. 5.** Флуктуации флуоресценции, рассчитанные с помощью уравнения (42) при  $\tau_{on} = 1$  мс и  $\tau_{off} = 3$  мс и интенсивности излучения  $10^6$  фотонов в секунду

Следует подчеркнуть следующее. Уравнения (30) и (39) выводились в данной статье с пренебрежением некоторыми членами в точной системе уравнений (7), описывающей динамику трехуровневой молекулы. Поэтому может сложиться впечатление, что уравнения (30) и (39) для нахождения функции распределения on- и off-интервалов являются приближенными. Такое впечатление будет ошибочным. В действительности, уравнения (30) и (39) являются точными уравнениями для нахождения функции распределения on- и off-интервалов. А иллюзию их приближенности создает выбранный в данной статье метод их вывода с помощью уравнений (7). В то же время уравнения (7) являются точными уравнениями для нахождения автокорреляционной функции мерцающей флуоресценции. Другими словами, уравнения (30), (39) и (7) — точные уравнения для нахождения разных физических величин.

## 7. СУБПУАССОНОВСКАЯ СТАТИСТИКА ФОТОНОВ В on-ИНТЕРВАЛЕ

Сначала проанализируем наиболее простой случай, когда интервал  $T$  существенно короче средней длительности on-интервалов, т. е.  $T \leq 0.1\tau_{on}$ . В этом случае влияние пауз, обусловленных off-интервалами, будет незначительным и поэтому мы должны прийти к результатам, близким к полученным в работе [15]. Используя формулы (36) и (41) с набором констант, который приведен перед формулой (27), мы находим, что

$\tau_{on} = 10^{-3}$  с и  $\tau_{off} = 10^{-4}$  с, т. е. средняя длительность on-интервала в десять раз превышает среднюю длительность off-интервала. При скорости накачки  $k = 10^6$  с $^{-1}$  и десятипроцентном сборе света флуоресценции на on-интервале длительностью  $10^{-3}$  с будет испускаться в среднем 100 фотонов. При  $T \leq 0.1\tau_{on}$  сумму по  $m$  в формуле (29) можно отбросить, так как в этом случае даже наибольший член суммы с  $m = 1$  будет в

$$(N + 1) \frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0} \frac{s_0}{s_1} \approx 10^3$$

раз меньше первого члена в фигурных скобках. Тогда функция распределения фотонов принимает следующий вид:

$$w_N(T) = \frac{k}{\rho_1(T)} \left( \frac{s_0}{\gamma_{ST}} \right)^N \times \int_0^T P_N[s_1(T-x)] P_N[s_2x] dx. \quad (43)$$

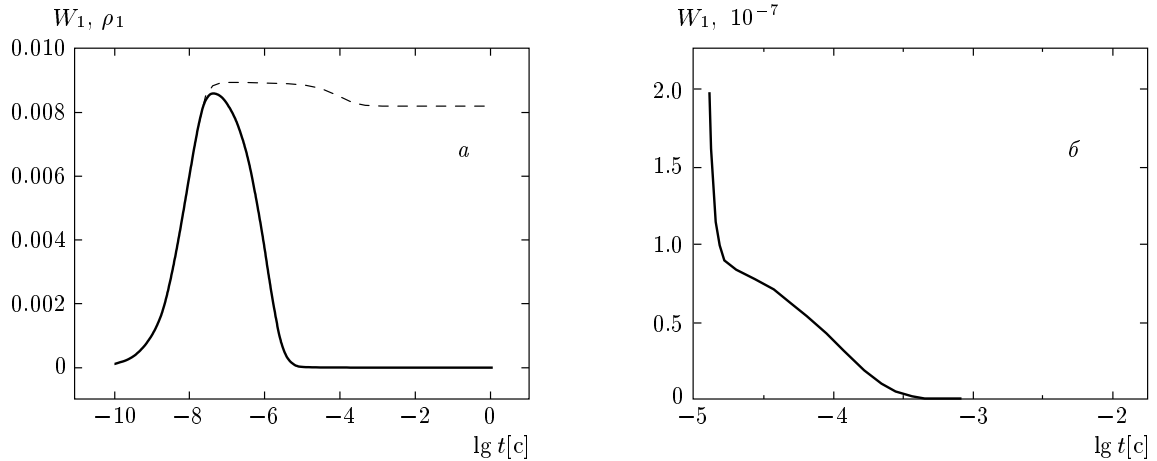
Здесь функция  $\rho_1(T)$  определена формулой (19). Формула (43) весьма похожа на формулу (35) из работы [15], выведенную для статистики фотонов флуоресценции двухуровневой молекулы. Обе содержат свертку двух пуассоновских функций. Но в формуле (35) из работы [15] отсутствует дробь  $(s_0/\gamma_{ST})^N$ , а корни  $s_1$ ,  $s_2$  и функция  $\rho_1(T)$  находятся из двух балансных уравнений, описывающих временную эволюцию двухуровневой молекулы.

Известно, что пуассоновское распределение фотонов полностью определено средним числом фотонов  $\langle N \rangle$ , т. е.

$$P_N(\langle N \rangle) = \frac{\langle N \rangle^N \exp(-\langle N \rangle)}{N!}.$$

Распределение (43) при  $(s_0/\gamma_{ST})^N = 1$  определяется двумя константами  $s_1$ ,  $s_2$ . Оно уже пуассоновского, т. е. является субпуассоновским. Наибольшее отличие от пуассоновского распределения наблюдается при  $s_1 = s_2$  [20]. Чем заметней различие в величине констант  $s_1$  и  $s_2$ , тем меньше отличие субпуассоновского распределения от пуассоновского.

Чтобы выяснить физический смысл констант  $s_0$ ,  $s_1$ ,  $s_2$ , рассчитаем по формуле (21) функцию  $W_1(t)$ . Результат расчета представлен на рис. 6. В логарифмической временной шкале, использованной на рис. 6, экспоненциальная зависимость выглядит как гладкая ступенька, занимающая примерно один порядок величины времени. У функции  $W_1(t)$  есть



**Рис. 6.** Функция  $W_1(t)$ , рассчитанная по формуле (21), (сплошная линия) и функция  $\rho_1(t)$ , рассчитанная по формуле (19), (штриховая линия) при  $k = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $1/T_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_{TS} = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{ST} = 10^4 \text{ с}^{-1}$

три таких ступеньки. Первая ступенька описывает нарастание функции. Это нарастание определяется экспонентой, в показателе которой стоит  $s_2 \approx 1/T_1$ . Вторая ступенька описывает первое уменьшение величины функции почти до нуля. Оно определяется экспонентой, в показателе которой стоит  $s_1 \approx k$ . И, наконец, третья ступенька приводит к уменьшению функции до нуля. Она показана на рис. 6б и определяется экспонентой, в показателе которой стоит  $s_0 \approx \gamma_{ST}$ . Три пуассоновские функции в формуле (29) соответствуют этим трем экспонентам. Экспонента с наибольшим корнем определяет субпуассоновский характер распределения фотонов на малых временных интервалах, о котором говорилось выше. Остальные две экспоненты, как мы увидим далее, определяют суперпуассоновский, т. е. более широкий, чем пуассоновский, характер распределения фотонов на больших временных интервалах.

На рис. 6 штриховой линией изображена также функция  $\rho_1(t)$ . Эта функция связана с автокорреляционной функцией мерцающей флуоресценции следующим простым соотношением [11, 22, 26, 27]:

$$g^{(2)}(T) = \frac{\langle I(t)I(t+T) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\rho_1(T)}{\rho_1(\infty)}. \quad (44)$$

Нарастание автокорреляционной функции в области времен порядка  $T_1$  обусловлено эффектом антигруппировки фотонов флуоресценции. Гладкая ступенька в области миллисекунд определяется экспонентой  $\exp[-(1/\tau_{on} + 1/\tau_{off})t]$ . Ее появление отвечает эффекту группировки фотонов флуоресценции, т. е. наличию во флуоресценции on- и off-интервалов.

### 8. СУПЕРПУАССОНОВСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОНОВ

Итак, мы нашли, что, если время счета фотонов  $T$  на порядок меньше средней длительности on-интервала, то распределение фотонов на таком интервале, во-первых, является субпуассоновским, во-вторых, практически таким же, как и в непрерывной флуоресценции двухуровневого атома или молекулы. В этом случае мы можем ограничиться учетом только первого слагаемого в фигурных скобках формулы (29). Однако, если это время  $T$  сопоставимо или больше средней длительности on-интервала  $\tau_{on}$ , то распределение фотонов изменяется кардинально из-за наличия off-интервалов. Влияние off-интервалов на функцию распределения фотонов описывается суммой по  $m$  в формуле (29). Поэтому распределение фотонов теперь зависит не только от длительности интервала измерения, но и от соотношения между  $\tau_{on}$  и  $\tau_{off}$ . Вернемся снова к рассмотрению формулы (29).

При больших временах счета, рассматриваемых здесь и далее, влиянием антигруппировки фотонов можно пренебречь. Антигруппировка, обуславливающая субпуассоновский характер распределения, актуальна только при малых временах наблюдения. При больших временных интервалах  $T$  антигруппировка фотонов как фактор, приводящий к субпуассоновскому распределению, т. е. сужению распределения, будет не заметна на фоне такого фактора как наличие off-интервалов.

К тому же сужение распределения тем меньше, чем меньше отношение скоростей вынужденных и

спонтанных переходов, т. е. чем меньше произведение  $kT_1$ . В нашем случае  $kT_1 = 10^{-2}$ . При этом интегралы в формулах (43) и (29) содержат два распределения Пуассона, у которых  $s_1/s_2 = 10^{-2}$ , и поэтому эти интегралы можно упростить. Действительно, в работе автора [15] была выведена следующая формула для вероятности наблюдать  $N$  фотонов флуоресценции двухуровневой молекулы на интервале  $T$ :

$$w_N(T) = \frac{a + A}{1 - \exp\{-(a + A)T\}} \times \int_0^T dx P_N[a(T - x)] P_N(Ax). \quad (45)$$

Эта формула содержит свертку двух пуассоновских функций, как и формула (29). Эта вероятность имеет вид функции Пуассона при малой величине отношения  $a/A$ . Например, при  $a/A = 10^{-2}$  справедливо следующее соотношение:

$$\int_0^T dx P_N[a(T - x)] P_N(Ax) \approx \frac{1 - \exp\{-(a + A)T\}}{a + A} P_N(aT), \quad (46)$$

т. е. распределение будет фактически пуассоновским. Используя последнюю формулу и помня, что нас интересуют большие временные интервалы, для которых справедливо неравенство  $aT \gg 1$ , мы можем формулу (29) преобразовать к следующему виду:

$$\rho_1^{(N)}(T) = \frac{k}{s_1 + s_2} \left(\frac{s_0}{\gamma_{ST}}\right)^N \times \left\{ P_N(s_1T) + s_0 \sum_{m=1}^{N+1} C_{N+1}^m \left(\frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0}\right)^m \times \int_0^T dx P_{m-1}[s_0(T - x)] P_N(s_1x) \right\}. \quad (47)$$

Поскольку в этой формуле отброшен малый вклад антигруппировки фотонов, первый член в фигурных скобках представляет собой пуассоновское распределение.

Хорошо известно, что при  $s_1T \gg 1$  функция

Пуассона переходит в функцию Гаусса, т. е. справедлива формула

$$P_N(s_1T) = \frac{(s_1T)^N}{N!} \exp(-s_1T) = \frac{\exp\left(-\frac{(N - s_1T)^2}{2s_1T}\right)}{\sqrt{2\pi s_1T}} = G_N(s_1T). \quad (48)$$

Проводя такую замену в формуле (47), приходим к следующей формуле для функции распределения фотонов на больших временных интервалах в мерцающей флуоресценции, когда  $N$  принимает большие значения:

$$w_N(T) = \frac{k}{(s_1 + s_2)\rho_1(T)} \left(\frac{s_0}{\gamma_{ST}}\right)^N \times \left\{ G_N(s_1T) + s_0 \sum_{m=1}^{N+1} C_{N+1}^m \left(\frac{\gamma_{ST} - s_0}{s_0}\right)^m \times \int_0^T dx P_{m-1}[s_0(T - x)] G_N(s_1x) \right\}. \quad (49)$$

Здесь  $\rho_1(T)$  определено формулой (19). С помощью этой формулы найдем распределение фотонов мерцающей флуоресценции трех типов, когда  $\tau_{on} \gg \tau_{off}$ ,  $\tau_{on} \approx \tau_{off}$  и  $\tau_{on} \ll \tau_{off}$ .

*Случай  $\tau_{on} \gg \tau_{off}$ .* В этом случае чередующиеся оп- и off-интервалы мерцающей флуоресценции удобно изобразить схемой, представленной на рис. 7. В реальной мерцающей флуоресценции длительности оп- и off-интервалов флуктуируют примерно так, как демонстрирует рис. 5. Схема же, приведенная на рис. 7, удобна тем, что она показывает соотношения между средними длительностями оп- и

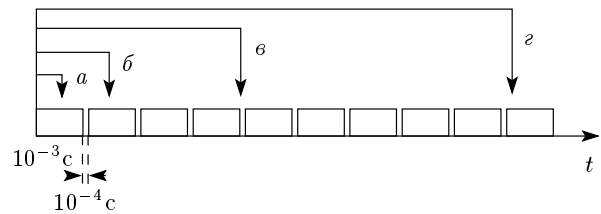


Рис. 7. Схема чередующихся оп- и off-интервалов для случая  $\tau_{on} = 10^{-3}$  с,  $\tau_{off} = 10^{-4}$  с. Показаны длительности четырех интервалов, для которых ниже рассчитаны вероятности  $w_N(T)$  распределения фотонов:  $T = 10^{-3.2} = 6.3 \cdot 10^{-4}$  с ( $a$ ),  $10^{-2.8} = 1.585 \cdot 10^{-3}$  с ( $\beta$ ),  $10^{-2.4} = 3.98 \cdot 10^{-3}$  с ( $\epsilon$ ),  $10^{-2}$  с ( $z$ )

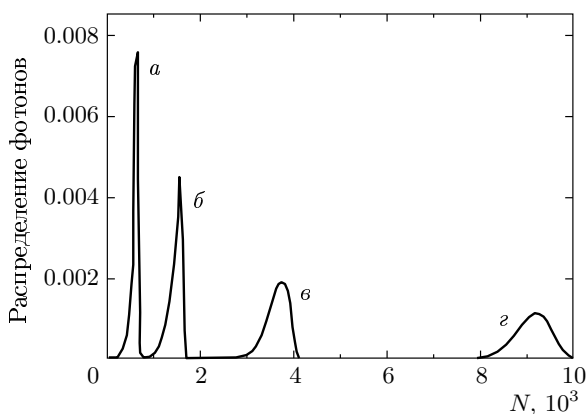


Рис. 8. Функции распределения фотонов  $w_N(T)$ , вычисленные с помощью формулы (49) на четырех временных интервалах, изображенных на рис. 7

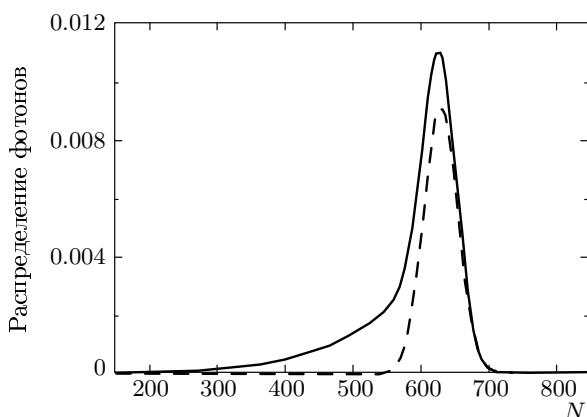


Рис. 9. Результат расчета по формуле (49) без суммы по  $m$  (штриховая линия) и с учетом суммы по  $m$  (сплошная линия) для временного интервала  $T = 0.65\tau_{on}$

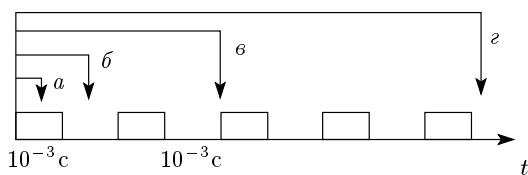


Рис. 10. Схема чередующихся on- и off-интервалов для случая  $\tau_{on} = 10^{-3}$  с,  $\tau_{off} = 10^{-3}$  с. Длительности четырех интервалов те же, что и на рис. 7

off-интервалов и интервалами измерения. Функции распределения фотонов зависят именно от этих соотношений. Вероятности же  $W_1(t)$  и  $\rho_1(t)$ , рассчитанные по формуле (21) и (19) для данной последовательности on- и off-интервалов, представлены на рис. 6.

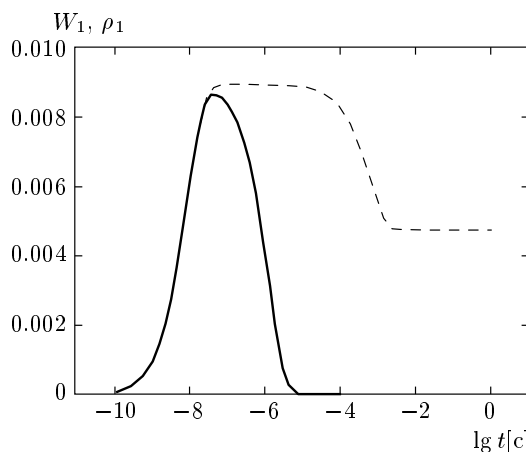


Рис. 11. Функции  $W_1(t)$  (сплошная линия),  $\rho_1(t)$  (штриховая линия) при  $k = 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $1/T_1 = 10^8$  с<sup>-1</sup>,  $\Gamma = 10^7$  с<sup>-1</sup>,  $\Gamma_{TS} = 10^5$  с<sup>-1</sup>,  $\gamma_{ST} = 10^3$  с<sup>-1</sup>

Распределения фотонов, посчитанные с помощью формулы (49), представлены на рис. 8. Эти распределения, в отличие от пуассоновского и субпуассоновского, имеют хвост в области меньших чисел фотонов. Это результат влияния суммы по  $m$  в формуле (49), описывающей off-интервалы. Влияние off-интервалов не заметно при  $T \leq 0.1\tau_{on}$ , но уже вполне заметно при  $T = 0.65\tau_{on}$ . Это демонстрирует рис. 9. Распределение, изображенное сплошной линией на рис. 9, представляет собой пик  $a$  на рис. 8. Отклонение от распределения пуассоновского типа проявляется в появлении хвоста в области меньших  $N$ .

Случай  $\tau_{on} = \tau_{off}$ . В этом случае чередующиеся on- и off-интервалы мерцающей флуоресценции и временные интервалы, на которых ведется счет фотонов, можно изобразить схемой, представленной на рис. 10. При таком соотношении длительностей on- и off-интервалов решения уравнений (19) и (21) выглядят так, как демонстрирует рис. 11. Набор констант, использованный здесь, отличается от набора, использованного при расчете рис. 6, только значением  $\gamma_{ST}$ . Эта величина здесь меньше в десять раз. Это привело к кардинальному изменению вида функции  $\rho_1(t)$  при больших временах. Она стала в два раза меньше.

Распределения фотонов, посчитанные с помощью формулы (49) для данного распределения on- и off-интервалов, представлены на рис. 12. Площадь под каждой кривой, описывающей распределение фотонов, равна единице. Это подтверждает правильность проведенных вычислений. Кривые  $b, \epsilon, z$  уве-

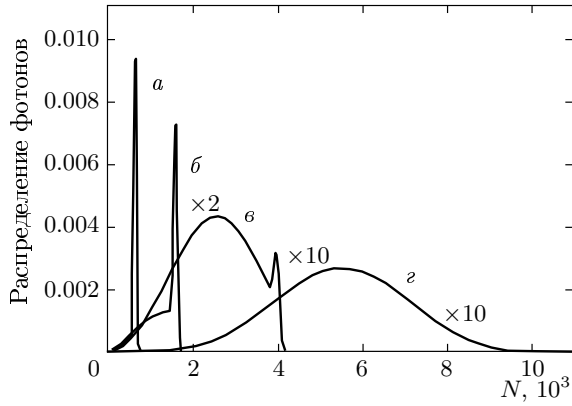


Рис. 12. Функции распределения фотонов  $w_N(T)$ , вычисленные с помощью формулы (49) на четырех временных интервалах, изображенных на рис. 10

личены, чтобы детали кривых были лучше видны. Узкие пики на кривых отвечают первому слагаемому в фигурных скобках формулы (49). Крылья в области меньших  $N$  на кривых  $a, b$ , отвечающих сравнительно коротким интервалам  $T$ , которые примерно равны по длительности  $\tau_{on}$ , обусловлены суммой по  $m$  в формуле (49). Если временной интервал увеличивается и становится равным нескольким  $\tau_{on}$ , то узкий пик резко уменьшается по величине, как показывает распределение  $v$ . При еще большем временном интервале он вообще исчезает, что показывает распределение  $z$ . В этом случае распределение фотонов целиком определяется суммой по  $m$ , т. е. влияние off-интервалов на функцию распределения фотонов становится определяющим.

Действительно, рассмотрим физический смысл функций, входящих в интеграл  $m$ -го члена суммы:

$$\int_0^T dx s_0 P_{m-1} [s_0(T-x)] s_1 P_N(s_1 x). \quad (50)$$

Функция  $s_1 P_N(s_1 t)$  представляет собой распределение фотонов на интервале  $t$  при пренебрежении антигруппировкой фотонов, т. е. при условии, что распределение времен испускания фотона определяется экспоненциальной функцией  $s_1 \exp(-s_1 t)$ . Функция  $s_0 P_{m-1}(s_0 t)$  представляет собой вероятность обнаружить  $m$  off-интервалов на временном интервале  $t$ . Первый член суммы с  $m = 1$  содержит вероятность  $s_0 P_0(s_0 t) = s_0 \exp(-s_0 t)$  обнаружить off-интервал длительности  $t$ . Рисунок 12 показывает, что, чем длинней интервал  $T$  счета фотонов, тем больше он будет захватывать off-интервалов и поэтому тем большую роль будут играть свертки двух пуассо-

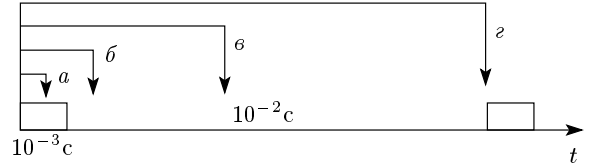


Рис. 13. Схема чередующихся on- и off-интервалов для случая  $\tau_{on} = 10^{-3} c$ ,  $\tau_{off} = 10^{-2} c$ . Длительности четырех интервалов те же, что и на рис. 7

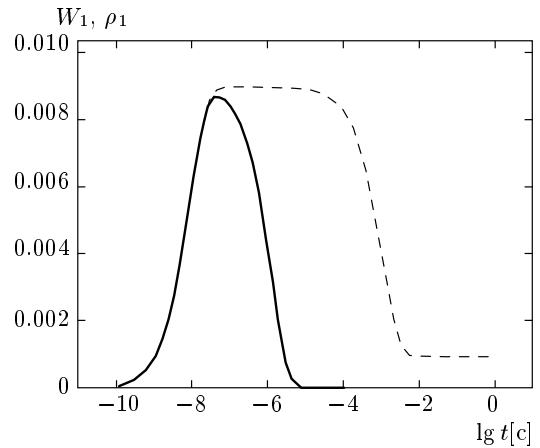
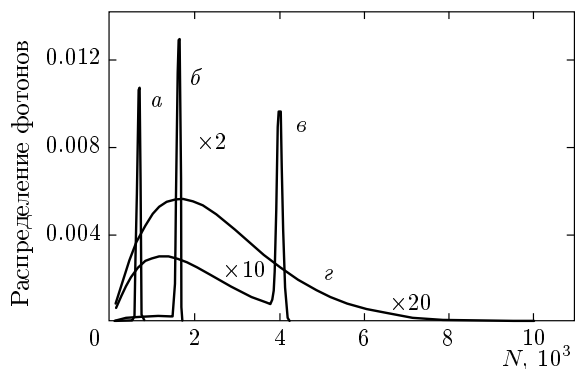


Рис. 14. Функции  $W_1(t)$  (сплошная линия),  $\rho_1(t)$  (штриховая линия) при  $k = 10^6 c^{-1}$ ,  $1/T_1 = 10^8 c^{-1}$ ,  $\Gamma = 10^7 c^{-1}$ ,  $\Gamma_{TS} = 10^5 c^{-1}$ ,  $\gamma_{ST} = 10^2 c^{-1}$

новских функций типа (50). При  $T \gg \tau_{off}$  именно интегралы типа (50) играют важнейшую роль в формировании суперпуассоновских распределений, представленных распределениями  $v$  и  $z$  на рис. 12.

Случай  $\tau_{on} \ll \tau_{off}$ . В этом случае чередующиеся on- и off-интервалы мерцающей флуоресценции и временные интервалы, на которых ведется счет фотонов, можно изобразить схемой, представленной на рис. 13. Этой схеме чередующихся on- и off-интервалов отвечают вероятности  $W_1(t)$  и  $\rho_1(t)$ , представленные на рис. 14. Функции  $\rho_1(t)$ , представленные штриховыми кривыми на рис. 6, 11, 14, сильно отличаются друг от друга. Чем больше длительность off-интервалов, тем меньше величина этой функции при больших временах, т. е. тем больше перепад значений этой функции, которая, согласно (44), пропорциональна автокорреляционной функции флуоресценции  $g^{(2)}(T)$ . Рассмотрим теперь распределение фотонов. Согласно рис. 13, во все четыре временных интервала попадает не более одного on-интервала. Функции распределения фотонов по-



**Рис. 15.** Функции распределения фотонов  $w_N(T)$ , вычисленные с помощью формулы (49) на четырех временных интервалах, изображенных на рис. 13

казаны на рис. 15. Каждая из них имеет узкий пик на коротких интервалах  $a, б, в$  и широкое крыло, которое смещено в сторону малых  $N$  больше по сравнению с предыдущим случаем. Это особенно заметно при сопоставлении распределений  $г$  на рис. 12 и рис. 15. Среднее число фотонов в распределении  $г$  на рис. 12 примерно равно 6000, а в распределении, представленном на рис. 15, — около 2000. Этот результат отражает очевидный факт уменьшения среднего числа фотонов на интервале  $T$  при увеличении длительности off-интервалов. В формировании широкого распределения решающую роль играет сумма по  $m$  в формуле (49).

При увеличении длительности off-интервалов появляется еще один интересный факт. Очевидно, что если off-интервалы отсутствуют, то вероятность регистрации интервала  $T$  без промежуточных фотонов будет заметной только при очень коротких интервалах, более коротких, чем средний интервал  $1/k$  между двумя испущенными фотонами. При увеличении интервала  $T$  эта вероятность будет стремительно приближаться к нулю и будет тем меньше, чем больше интервал  $T$ .

Если же флуоресценция является мерцающей, т.е. существуют off-интервалы, то очевидно, что при длине интервала  $T$  порядка средней длины off-интервала вероятность наблюдать интервал без промежуточного фотона будет заметно отличаться от нуля. Другими словами, функция вероятности  $w_0(T) = W_1(T)/\rho_1(T)$  будет иметь два максимума. Этот факт демонстрирует рис. 16. На рис. 16б видно, что при  $T \approx \tau_{off} = 10^{-2}$  с вероятность обнаружить интервал без промежуточного фотона заметно возрастает.

Флуктуирующая интенсивность флуоресценции,

рассчитанная ранее и представленная на рис. 5, заметно отличается от измеряемой в опыте тем, что ее уровень во время on-интервала неизменен и равен  $10^6$  фотонов в секунду. В реальной флуоресценции этот уровень флуктуирует в соответствии с распределением фотонов  $w_N(t)$ , найденным в предыдущих пунктах. Кроме того, в реальных экспериментах время накопления фотонов отлично от нуля. В таком случае вся временная шкала делится на равновеликие отрезки времени, соответствующие времени накопления фотонов. Интенсивность флуктуирующей флуоресценции  $I_1(t)$  с учетом времени  $t_0$  накопления фотонов описывается формулой

$$I_1(t) = \frac{1}{t_0} \int_t^{t+t_0} I(x) dx, \tag{51}$$

где  $I(x)$  — флуктуирующая интенсивность флуоресценции, изображенная на рис. 5. Если учесть два упомянутых выше фактора и построить функцию  $I_2(t) = I_1(t)N(t)/\langle N \rangle$ , то рассчитанная интенсивность флуоресценции будет флуктуировать так, как показано на рис. 17. Такие флуктуации качественно похожи на флуктуации, измеренные в работе [28].

### 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было показано, что новый подход к расчету функции распределения фотонов, предложенный недавно автором [15, 20], позволил впервые рассчитать функцию распределения фотонов в флуктуирующей флуоресценции одиночной молекулы. К сожалению, кривые на рис. 8, 9, 12, 15, демонстрирующие распределение фотонов, невозможно было сравнить с результатами других работ по статистике фотонов флуоресценции, потому что, насколько известно автору, в литературе отсутствуют расчеты функций распределения фотонов флуоресценции одиночных молекул. Невозможно пока и сравнение с экспериментом, потому что кроме упомянутой работы Шорта и Мандела [16], где измерялась функция распределения фотонов флуоресценции без мерцания, и сравнение с которой уже было проведено в работе [15], отсутствуют работы, в которых измерялась бы функция распределения фотонов флуоресценции одиночных молекул. Хотелось бы надеяться, что результаты настоящей статьи будут стимулировать проведение таких экспериментов. Эти результаты вкратце сводятся к следующим.

1. Для распределения фотонов выведена формула (29), принимающая во внимание эффекты анти-

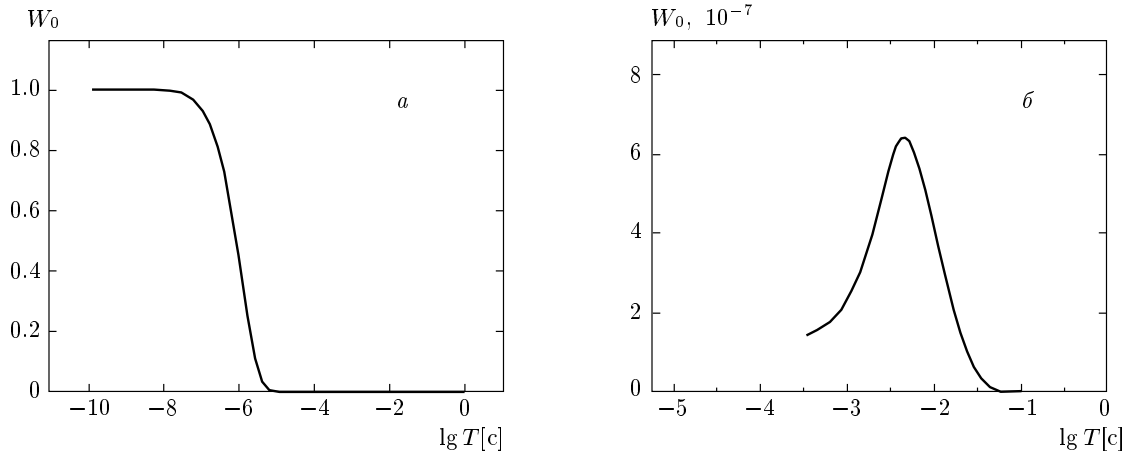


Рис. 16. Зависимости вероятности обнаружить временной интервал без промежуточного фотона от длины интервала  $T$  при  $k = 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $1/T_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_{TS} = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $\gamma_{ST} = 10^2 \text{ с}^{-1}$

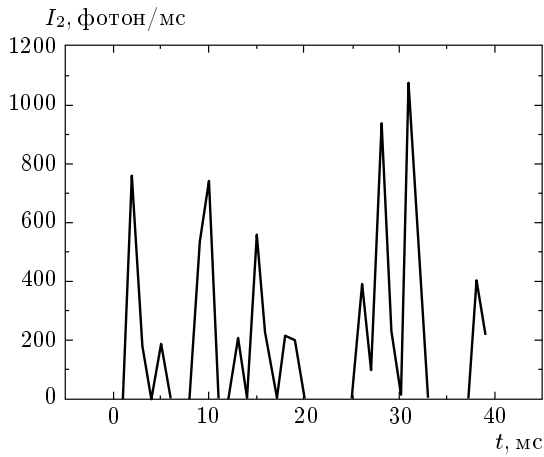


Рис. 17. Флуктуации интенсивности флуоресценции, учитывающие как конечное время накопления фотонов  $t_0 = \tau_{on} = 1 \text{ мс}$ , так и флуктуацию их числа

группировки фотонов на малых временах и группировки фотонов на больших временах.

2. Распределение фотонов на временных интервалах меньшей средней длительности оп-интервала оказывается субпуассоновского типа, т. е. более узким, чем пуассоновское. Это результат влияния антигруппировки фотонов.

3. На временных интервалах порядка и более средней длительности оп-интервала распределение фотонов оказывается суперпуассоновским, т. е. более широким, чем пуассоновское.

4. Суперпуассоновское распределение фотонов может иметь сложную форму с двумя максима-

ми, один из которых отвечает узкому пику, а второй — широкому распределению, протянувшемуся в область малых  $N$  от острого пика.

5. Показано, что это широкое распределение обусловлено влиянием off-интервалов, т. е. пауз в флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00181).

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Введем следующие сокращенные обозначения для констант, фигурирующих в уравнениях (5) и (7):

$$\begin{aligned} a &= \Gamma_{TS}, & b &= k, & c &= \gamma_{ST}, \\ d &= \frac{1}{T_1}, & g &= \Gamma. \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

Тогда уравнение  $\text{Det}_W = 0$  будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Det}_W &= [s - (a + b + d + g)](s - b)(s - c) - \\ &- sb(b + g) + bc(a + b + g) = 0. \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

Решая это кубическое уравнение, находим выражения для корней:

$$s_0 = M - \frac{2}{3}\sqrt{P} \cos \left[ \frac{1}{3}a \cos \left( -\frac{Q}{2P^{1.5}} \right) \right], \quad (\text{П.3a})$$

$$s_1 = M - \frac{2}{3}\sqrt{P} \sin \left( \frac{1}{3}a \sin \frac{Q}{2P^{1.5}} \right), \quad (\text{П.3б})$$

$$s_2 = M + \frac{2}{3}\sqrt{P} \sin \left( \frac{1}{3}a \sin \frac{Q}{2P^{1.5}} + \frac{\pi}{3} \right), \quad (\text{П.3в})$$

где

$$P = a^2 + a[b - c + 2(d + g)] + 4b^2 - b(2c - d - 4g) + c^2 - c(d + g) + (d + g)^2, \quad (\text{II.4})$$

$$M = \frac{a + 2b + c + d + g}{3}, \quad (\text{II.5})$$

$$Q = 2a^3 + 3a^2[b - c + 2(d + g)] + 3a[2b^2 - b(7c - 2d + 5g) - c^2 - 2(c - d - g)(d + g)] + 16b^3 - 6b^2(2c - d - 4g) - 3b[2c^2 + 2c(2g - d) - d^2 - g(5d + 4g)] + (c + d + g)[2c^2 - 5c(d + g) + 2(d + g)^2]. \quad (\text{II.6})$$

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandel, *Opt. Lett.* **4**, 205 (1979).
2. L. Mandel and E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge, Univ. Press, Cambridge (1995).
3. W. Nagorney, J. Sandberg, and H. Dehmelt, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2797 (1986).
4. T. Sauter, W. Neuhauser, R. Blatt, and P. E. Toschek, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1696 (1986).
5. J. Bergquist, R. G. Hulet, W. M. Itano, and D. J. Wineland, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1699 (1986).
6. J. Javanainen, *Phys. Rev. A* **33**, 2121 (1986).
7. A. Schenzle, D. G. DeVoe, and R. G. Brewer, *Phys. Rev. A* **33**, 2127 (1986).
8. C. Cohen-Tannoudji and J. Dalibar, *Europhys. Lett.* **1**, 441 (1986).
9. D. T. Pegg, R. Loudon, and P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **33**, 4085 (1986).
10. F. Diedrich and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987).
11. M. S. Kim and P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **36**, 5265 (1987).
12. W. M. Itano, J. C. Bergquist, and D. J. Wineland, *Phys. Rev. A* **38**, 559 (1988).
13. M. Schubert, I. Siemers, R. Blatt, W. Neuhauser, and P. E. Toschek, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3016 (1992).
14. M. B. Plenio and P. L. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 101 (1998).
15. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **128**, 77 (2005).
16. R. Short and L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 384 (1983).
17. E. Barkai, Y. J. Jung, and R. Silbey, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 207407 (2001).
18. Y. Zheng and F. L. H. Brown, *J. Chem. Phys.* **121**, 3238 (2004).
19. Y. He and E. Barkai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 068302 (2004).
20. I. S. Osad'ko and D. N. Gus'kov, *J. Luminescence* (2007).
21. И. С. Осадько, *ЖЭТФ* **113**, 1606 (1998).
22. И. С. Осадько, *Селективная спектроскопия одиночных молекул*, Физматлит, Москва (2000); I. S. Osad'ko, *Selective Spectroscopy of Single Molecules*, Springer Ser. Chem. Phys., Berlin (2002), V. 69.
23. B. R. Mollow, *Phys. Rev. A* **12**, 1919 (1975).
24. Y. Zheng and F. L. H. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 238305 (2003).
25. Y. Zheng and F. L. H. Brown, *J. Chem. Phys.* **119**, 11814 (2003).
26. I. S. Osad'ko and L. B. Yershova, *J. Luminescence* **87-89**, 184 (2000).
27. I. S. Osad'ko and L. B. Yershova, *J. Chem. Phys.* **112**, 9645 (2000).
28. T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, and S. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 1 (1997).