

电介质或导体表面吸附原子的共振光现象

刘正东

李孝申

(江西师范大学物理系) (南京大学物理系)

提 要

本文借助于线性响应理论方法求得固体表面附近原子的光学布洛赫(Bloch)方程。借助于光学布洛赫方程和量子回归定理,求得了吸附原子的共振荧光谱。通过对该谱的数值分析可得出下述结论:固体表面的存在将对光谱中峰的高度以及两个边带的位置产生明显的影响。当被吸附的原子非常接近固体表面时,两个边带会向两侧移动,其中一个几乎消失,同时各个峰的高度也会大幅度降低。

关键词: 共振光现象。

近年来, Huang 等人用反射场及自治的方法研究了金属表面附近原子的共振荧光现象^[1,2]。然而,由于他们提出的表面反射场同原子作用的哈密顿量是非厄密的,因此,该法用海森堡运动方程求 $d\hat{\sigma}_{12}(t)/dt$ 和 $d\hat{\sigma}_{21}(t)/dt$ 时,就不难发现 $\hat{\sigma}_{12}(t) \neq \hat{\sigma}_{21}^\dagger(t)$, 从而出现矛盾。对于这一问题, Huang 等人采用人为性的方法来解决,即用海森堡运动方程先求得 $\hat{\sigma}_{21}(t)$ 的方程,通过令 $\hat{\sigma}_{12}(t) = \hat{\sigma}_{21}^\dagger(t)$ 来得到,避免对 $\hat{\sigma}_{12}(t)$ 使用海森堡运动方程。

本文将采用线性响应法^[3,4]并结合量子回归定理^[5]来处理固体表面吸附原子或分子的共振荧光过程。与文献[4]一样,为简单起见,本文中的固体仅限于理想导体或横模频率与被吸附原子的跃迁频率相共振的电介质晶体。在具体计算中,我们先使用线性响应法^[3,4]并计入外单色驱动场的存在,从而较自然地求得包含表面信息的光学布洛赫方程;然后采用回归定理^[5],再由布洛赫方程求得被吸附原子或分子的共振荧光谱,并用数值方法进行讨论。本文所得的结果与文献[1, 2]相比,有较大的不同。

一、光学布洛赫方程

如图1所示,这里采用与文献[4]相同的几何结构及类似的表示方法。即大块固体(上述金属或电介质)占据了区域 $-\infty \leq z \leq 0$, 一个二能级原子处在位置 $\mathbf{r} = a\mathbf{k}$, 即 $(0, 0, a)$ 处。从实验情况来说,也就是存在一层非吸收的电介质,它占据区域 $0 \leq z \leq a$; 它上面的半空间(即 $a \leq z \leq \infty$), 则充满了电介常数与非吸收层相同的液体^[6], 上述样品原子或分子就稀疏地散布在该非吸收层的表面,调节层的厚度即等价于改变了样品原子与大块固体表面的距离。由于上述液体与非吸收层的折射率相同,所以液体与层相接的表面就不会对光产生反射和折射效应。鉴于上述考虑,在本问题中仅需考虑两个半空间即可:由大块固体占据的下半空间($-\infty < z \leq 0$), 其电介常数为 $\rightarrow \infty$; 上半空间($0 \leq z < \infty$)可看作由均匀物质所占据,其介电常数这里取为 $\epsilon = 1.5$; 样品原子处在上半空间中,它离大块固体表面的距离为 a 。根据一

般的实验条件^[6],上述非吸收层可用脂肪酸等分子层一层一层地铺设,因此, a 最小可达 20\AA 左右(单分子层)。

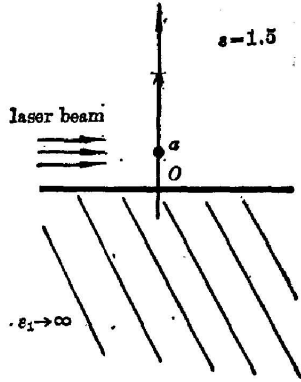


Fig. 1 Configuration

现在考虑在上述几何结构下的被吸附原子的光学布洛赫方程组。按文献[3, 4]的线性响应理论方法来求布洛赫方程。其要点是:被吸附原子等价于一个电偶极子,它辐射出电磁波。我们把电场看作是系统的动力学变量,把原子的偶极矩看作是外力,这样便可求得广义极化张量。该张量通过涨落—耗散定理可被表示成电场关联函数,而后者又可用在密度矩阵的运动方程中以求原子变量的运动方程。因此,求得有固体存在时的布洛赫方程

$$\left. \begin{aligned} \langle \dot{s}^+ \rangle &= [i(\omega + \Omega_1) - \gamma_2] \langle s^+ \rangle, \\ \langle \dot{s}^e \rangle &= -\gamma_1 \left(\langle s^e \rangle + \frac{1}{2} \right), \\ \langle \dot{s}^- \rangle &= -[i(\omega + \Omega_1) + \gamma_2] \langle s^- \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 ω 是自由空间情况下的原子跃迁频率, s^+ 、 s^- 和 s^e 为原子算符,它们已在文献[7]中定义。考虑到原子偶极矩的方向在整个空间方向平均取向^[6],这样,由固体表面的存在而引起的频移量 Ω_1 衰变率 γ_1 , γ_2 为

$$\left. \begin{aligned} \Omega_1 &= (\sqrt{\epsilon} A / \pi) \left[(\sin xcix - \cos xsix) \left(\frac{2}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{x^2} (1 - 2 \cos xcix - 2 \sin xsix) \right], \\ \gamma_1 &= A + \sqrt{\epsilon} A \left[\left(\frac{2}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin x - \frac{2}{x^2} \cos x \right], \\ \gamma_2 &= \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_e), \\ \text{six} &= \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt, \quad \text{cix} = - \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt, \\ x &= 2\sqrt{\epsilon} \omega a / c, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 A 为爱因斯坦系数, γ_e 为周围环境的影响导致的相额外衰变^[6]。

考虑上述二能级原子由具恒定振幅的外场 $E(t) = E \exp(-i\omega_0 t) + c.c.$ 所驱动。对于实际情况来说,此外场指的是一束激光。这样,按文献[7]的办法便可由(1)式方程组求得有外场驱动的布洛赫方程

$$\left. \begin{aligned} \langle \dot{s}^+ \rangle &= [i(\Delta + \Omega_1) - \gamma_2] \langle s^+ \rangle + 2i\Omega \langle s^e \rangle, \\ \langle \dot{s}^e \rangle &= -\gamma_1 \left(\langle s^e \rangle + \frac{1}{2} \right) - i\Omega \langle s^- \rangle + i\Omega^* \langle s^+ \rangle, \\ \langle \dot{s}^- \rangle &= -[i(\Delta + \Omega_1) + \gamma_2] \langle s^- \rangle - 2i\Omega \langle s^e \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3)式中已采用了旋转坐标系^[7],并令 $\Omega = |d|E/\hbar$ 为半拉比(Rabi)频率, $|d|$ 为偶极矩阵元, $\Delta = \omega - \omega_0$ 为失谐量。显然,方程组(3)与文献[8]中的布洛赫方程在形式上相似,但本文中的(3)式已包含了固体表面存在对衰变率及频移的影响。同时,本文的(3)式与文献[1, 2]中的相应式相比,也有明显差别。这些差别在于本文中已计入固体表面所引起的频移以及自发衰变率的变化。而文献[1, 2]中仅计入固体表面存在对位相衰变率的影响。

二、共振荧光谱

按文献[8]的方法与步骤,由(3)式便可求得共振荧光谱。具体做法是:根据回归定理^[6],在本过程中系统(原子和场)进入稳态后,方程(3)式中的各变量可分别用 $\langle s^+(t)s^- \rangle$ 、 $\langle s^e(t)s^- \rangle$ 和 $\langle s^-(t)s^- \rangle$ 来代替,初始条件则为稳态下的 $\langle s^- \rangle$ 等单原子算符的平均值。这样就不难求得 $\langle s^+(t)s^- \rangle$ 的傅里叶变换式,它正比于谱函数。因此,所求得的共振荧光谱为(当 $\Omega' \gg \gamma_1, \gamma_2$)

$$g(\nu) = 2\pi A_0^2 \delta(\nu - \omega_0) + \frac{2s_0 A_0^4}{(\nu - \omega_0)^2 + s_0^2} + \frac{2\sigma A_+}{(\nu - \omega_0 + \Omega')^2 + \sigma^2} + \frac{2\sigma A_-}{(\nu - \omega_0 - \Omega')^2 + \sigma^2}, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} A_0^4 &= |\Omega|^4 [\eta^2 |\Omega|^2 + (2\eta - 1)(\Omega_1 + \Delta)^2] / 4\alpha^2 \Omega'^2, \\ A_{\pm} &= |\Omega|^2 [\Omega' \pm (\Omega_1 + \Delta)] \{ \eta [\Omega' \pm (\Omega_1 + \Delta)] \mp (\Omega + \Delta) \} / 8\alpha \Omega'^2 \\ A_0^2 &= |\Omega|^2 (\Omega_1 + \Delta) / 4\alpha^2, \quad s_0 = [\gamma_1 (\Omega_1 + \Delta)^2 + \gamma_2 |\Omega|^2] / \Omega'^2, \\ \sigma &= \{ \gamma_1 |\Omega|^2 + \gamma_2 [|\Omega|^2 + 2(\Omega_1 + \Delta)^2] \} / 2\Omega'^2, \quad \eta = \gamma_2 / \gamma_1, \\ \alpha &= \eta |\Omega|^2 + (\Delta + \Omega_1)^2, \quad \Omega' = [|\Omega|^2 + (\Omega_1 + \Delta)^2]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(4)式中等号右边第一项代表相干散射过程,而后三项代表非相干散射过程。显然,散射谱的分布中包括三个峰,其中一个在中间 $\nu = \omega_0$ 处。另两个边带分别位于 $\nu = \omega_0 \pm \Omega'$ 处,它们起源于原子能级的交流斯塔克(Stark)分裂^[9]。在外场作用下,每个能级都分裂为两个支能级,裂距为 $2\Omega'$ 。与文献[9]不同的是,本文的裂距中已包含了固体的影响。具体说就是, Ω' 中含有 Ω_1 ,而 Ω_1 与固体表面有关。当 Ω_1 与 Δ 同号时,上述斯塔克分裂增强,当 Ω_1 与 Δ 反号时,则分裂程度减小。由于 Ω_1 随距离 x 振荡地变化^[4],故被吸附原子的能级斯塔克分裂程度也随 x 振荡地变化。

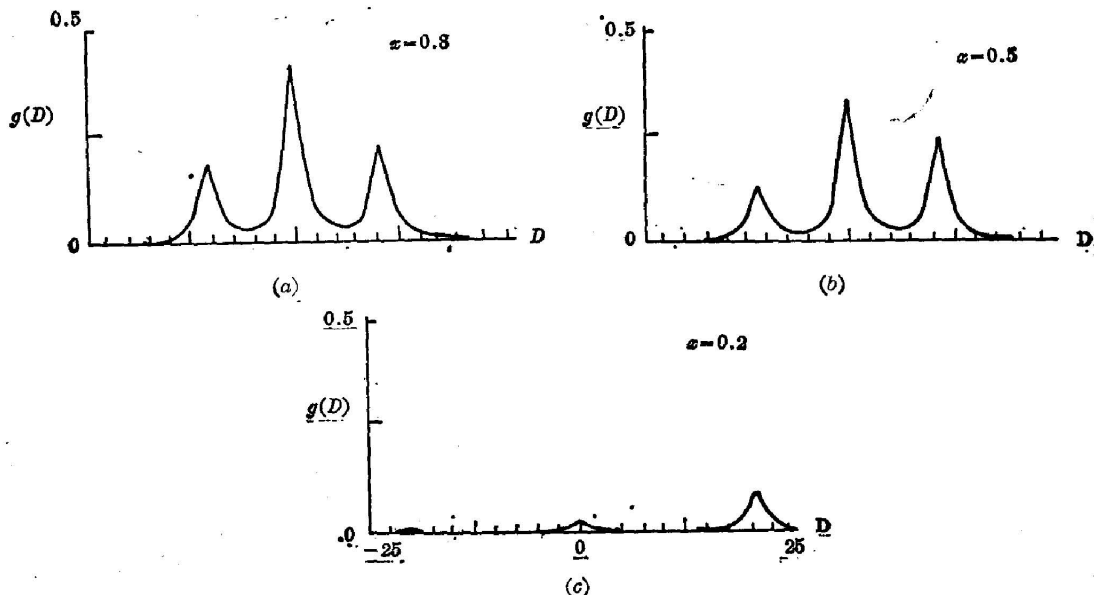


Fig. 2 Resonance fluorescence spectrum, $\Delta=1$, $|\Omega|=5$, $\gamma_e=1$, $\epsilon=1.5$, $D=\nu - \omega_0$

最后,我们用数值方法对光谱(4)式进行了分析,这里只研究谱的非相干分量。图2(a)~(c)显示了部分结果,其中具有相同量纲的参量 γ_1 、 γ_2 、 Ω_1 、 Δ 、 $|\Omega|$ 等均采用 \AA 作为单位。从图2中我们可以看出固体表面与原子的距离对共振荧光谱的影响。这里距离由 x 等效表示,当 x 减小时,即原子向固体表面趋近时,非相干谱中的两个边带向两侧移动,同时,三个峰的高度逐渐减小,直至其中的一个边带先消失。当 x 增大时,谱的非对称性趋向于减小。通过比较不难知道,本文的结果与文献[2]相比,有明显不同。

至此,本文已讨论了固体表面对二能级原子共振荧光谱的影响。从推得的光学布洛赫方程来看,固体对原子反转算符的平均值以及对原子跃迁频率都有较大的影响。从物理上分析,当原子接近固体表面时,其自发衰变率以及能谱都势必会受固体的影响。因此,本文的考虑与计算应该是合理的,这也与文献[6]的结果相吻合。但本文的讨论仅限于理论方面,还需在实验上加以验证。

参 考 文 献

- [1] X. Y. Huang *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 2 (Jan), 893~899.
- [2] X. Y. Huang, T. F. George; *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, No. 21 (Nov), 4801~4805.
- [3] G. S. Agarwal; *Phys. Rev. (A)*, 1975, **12**, No. 4 (Oct), 1475~1497.
- [4] G. S. Agarwal; *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**, No. 13 (Apr), 703~706.
- [5] M. Lax; *Phys. Rev.*, 1967, **157**, No. 1 (Jun), 213~219.
- [6] R. R. Chance *et al.*; *Adv. Chem. Phys.*, 1978, **37**, No. 1 (Jan), 1~65.
- [7] G. S. Agarwal; *«Springer Tracts in Modern Physics»*, (Springer-Verlag, 1974), Vol. 70, 108~109.
- [8] B. R. Mollow; *Phys. Rev. (A)*, 1977, **15**, No. 3 (Mar), 1023~1028.
- [9] V. S. Letokhov, V. P. Chebotayev; *«Nonlinear Laser Spectroscopy»*, (Springer-Verlag, 1977), 84~85.

Resonance fluorescence spectrum of atoms absorbed on a metal or dielectric surface

LIU ZHENGDONG

(Department of Physics, Teacher University of Jiangxi, Nanchang)

LI XIAOSHEN

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing)

(Received 25 September 1986; revised 3 November 1986)

Abstract

By means of the linear response method, the surface-dressed optical Bloch equations (SBE) for atoms absorbed on a solid surface are obtained. These SBE are different from the earlier ones. The difference lies in the fact that here the influences of the solid surface on the spontaneous decay rate and the Lamb shift of the adsorbed atoms have been taken into account. Using the SBE and the regression theorem, the

resonance fluorescence spectrum for the adatoms are obtained. Through analyzing these spectrum numerically, it is found that the solid surface will exert a significant influences both on the sidebands and peak heights. Namely, when the adatoms approach the surface, the distance between the two sidebands will become larger and the height for each peak will go down until the peaks disappear one by one.

Key Words: Resonance fluorescence phenomenon.

国际激光材料和激光光谱学专题会议

1988年7月25~27日将在上海召开

由中国光学学会主办、美国光学学会、美国激光和电子光学协会支持的国际“激光材料和激光光谱学”专题学术交流会，拟于1988年7月25~27日在我国上海市召开。该会议是继在日本东京召开的“第16届国际量子电子学会议”之后，在我国进行的专题卫星会议。会议讨论的内容为：

- 固体激光器、半导体激光器
- 激光和非线性光学材料、量子阱结构
- 激光光谱学、非线性光学
- 激光应用于基础物理学和化学、材料和表面的研究以及生物学和医学的研究

国际量子电子学会议是国际上该学科的重要会议，它起着引导本学科发展的带头作用。这次卫星会议在我国召开，将有助于促进国际间学术交流，扩大我国激光技术在国际上的影响，并为争取今后的 IQEC 大会在我国召开做准备。

会议将附设一个小型非贸易性激光仪器展览会。

预计与会的国外代表 150 名，国内代表 150 名。

筹备这次会议的单位有：中国科学院上海光学精密机械研究所、复旦大学、上海激光技术研究所、上海市激光学会。

(乙 民供稿)