

**ВОЗБУЖДЕНИЕ И СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ $Mn^{2+}(3d^5)$
В ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ $ZnCdS$
В ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ НАКАЧКА–ЗОНДИРОВАНИЕ**© 2022 г. А. С. Ветчинкин¹, С. Я. Уманский^{1*}, Ю. А. Чайкина¹, А. И. Шушин¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: unan43@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2021;

после доработки 09.09.2021;

принята в печать 20.09.2021

Построена модель возбуждения $Mn^{2+}(^6A_1)$ в допированных марганцем квантовых точках (КТ) $ZnCdS$ фемтосекундным лазерным импульсом с несущей частотой, близкой к частоте радиационного перехода между краем валентной зоны и краем зоны проводимости. Модель базируется на том, что возбужденное состояние 4T_1 иона, локализованного вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, перемешивается обменным взаимодействием с состояниями электронов в зоне проводимости КТ. Модель описывает экспериментально наблюдаемое при очень малых временах задержки между накачивающим и зондирующим лазерными импульсами растущее с ростом времени задержки стимулированное зондирующим импульсом излучение на частоте, отвечающей переходу $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ в Mn^{2+} .

Ключевые слова: квантовая точка, фемтосекундный импульс, обменное взаимодействие, матрица плотности, уравнение Лиувилля, релаксация, стимулированное излучение.

DOI: 10.31857/S0207401X22090102

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес исследователей вызывают полупроводниковые квантовые точки (КТ). Это связано с их уникальными электронными и оптическими свойствами, которые обусловлены эффектом размерного квантования. Простота в управлении размерами нанокристаллов и их яркая люминесценция являются хорошей платформой для использования в фотовольтаике и оптоэлектронике [1–3].

Одним из типов полупроводниковых КТ, привлекающих внимание исследователей, являются КТ, допированные Mn^{2+} [4–15]. Дело в том, что многие полупроводники имеют широкую запрещенную зону, что ограничивает возможности поглощения видимого света соответствующими КТ.

В то же время Mn^{2+} может излучать оранжевый свет с длиной волны около 590 нм, отвечающий запрещенному по спине переходу $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$.

Для того чтобы использовать это свойство допанта Mn^{2+} , необходима безызлучательная передача электронного возбуждения кристалла-хозяина допанту [15–25]. Практически во всех экспе-

риментах наблюдалось время такой передачи в пикосекундном диапазоне. Исключение представляет работа [25], в которой проводились фемтосекундные эксперименты накачка–зондирование с допированными $Mn^{2+}(3d^5)$ квантовых точках $Zn_xCd_{1-x}S$ и $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$ в коллоидном растворе в циклогексане. Накачивающий лазерный импульс имел несущую частоту ω_{pmp} , несколько меньшую, чем частота $\omega_{СВХ}$ радиационного перехода между краем валентной зоны и краем зоны проводимости (см. рис. 1).

В этих экспериментах уже при временах задержки (τ_{del}) между накачивающим и зондирующим импульсами $\tau_{del} \geq 120$ фс наблюдалось медленно растущее с ростом τ_{del} стимулированное зондирующим импульсом излучение (SE) в области длин волн ~ 590 нм, отвечающей полосе длин волн излучения при переходе $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ в $Mn^{2+}(3d^5)$. Дефект резонанса при передаче энергии возбуждаемого накачивающим импульсом экситона допанту $Mn^{2+}(^6A_1)$ в основном электронном состоянии 6A_1 с образованием $Mn^{2+}(^4T_1)$ в возбужденном состоянии 4T_1 довольно велик ($>5 \cdot 10^3$ см⁻¹). Такую энергию надо передать фо-

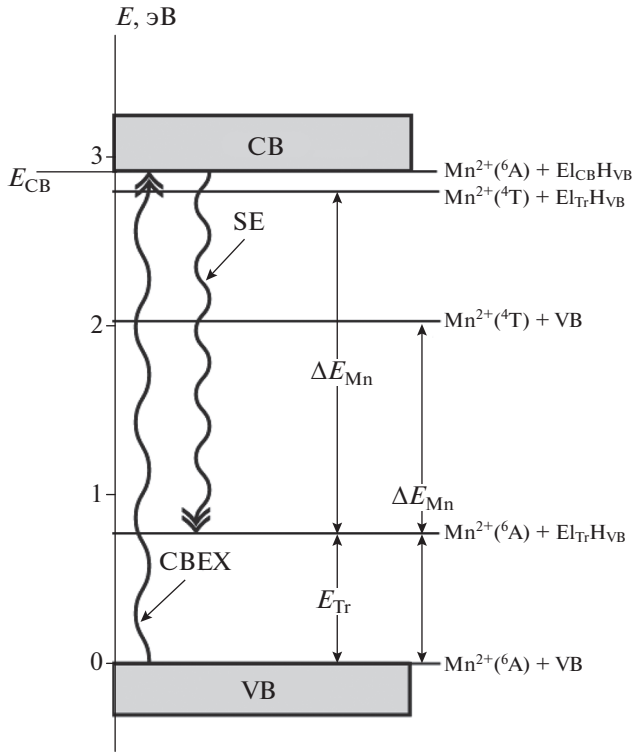


Рис. 1. Система электронных состояний и энергий в квантовых точках ZnCdS, допированных $Mn^{2+}(3d^5)$: VB – валентная зона, CB – зона проводимости, $El_{Tr}H_{VB}$ – электрон в ловушке с дыркой в VB, $El_{CB}H_{VB}$ – электрон на краю CB с дыркой в VB, E_{Tr} – энергия электрона в ловушке, ΔE_{Mn} – энергия перехода $Mn^{2+}(4T) \rightarrow Mn^{2+}(6A)$, E_{CB} – энергия края зоны проводимости, SE – стимулированное зондирующим лазерным импульсом излучение, CBEX – возбуждение квантовой точки накачивающим лазерным импульсом.

нонам. Это многофононный процесс, и поэтому его время существенно превышает 120 фс. В настоящей работе предлагается простая модель, позволяющая качественно объяснить наблюдаемый в работе [25] эффект.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель электронной подсистемы

Предлагаемая модель, объясняющая быстрое появление стимулированного излучения в экспериментах накачка–зондирование в работе [25] тем, что в полупроводниковых КТ имеется весьма высокая концентрация ловушек электронов с энергиями в запрещенной зоне [26–36].

Предполагается, что в рассматриваемом коллоидном растворе имеется некоторая заметная концентрация N^* наночастиц, в которых присут-

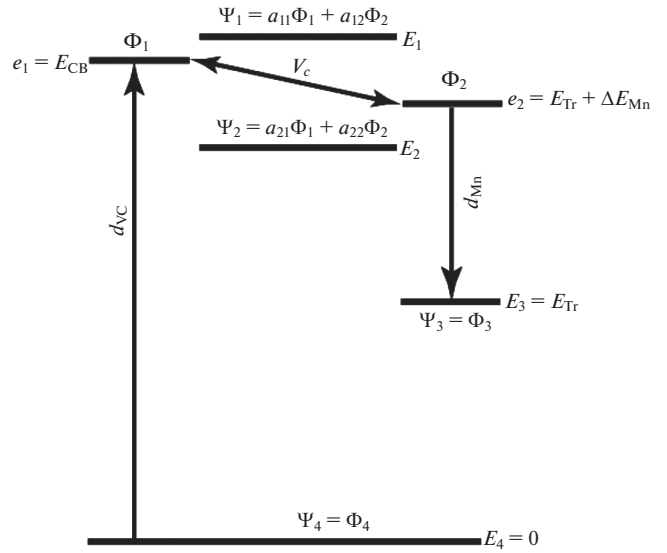


Рис. 2. Четырехуровневая модель электронных состояний, описывающая показанную на рис. 1 электронную подсистему квантовой точки $Zn_xCd_{1-x}S/Mn^{2+}(3d^5)$.

ствуют “комплексы” $Mn^{2+}(6A_1)/Tr$. В этих комплексах $Mn^{2+}(6A_1)$ локализован вблизи ловушки Tr, электронный уровень которой E_{Tr} (см. рис. 1) удовлетворяет следующему условию:

$$|\Delta E_{Mn} + E_{Tr} - E_{CB}| \ll E_{CB} - \Delta E_{Mn}. \quad (1)$$

В пренебрежении взаимодействием между электронами, принадлежащими $Zn_xCd_{1-x}S$ и Mn^{2+} волновые функции “комплексов” $Mn^{2+}(6A_1) + El_{CB}H_{VB}$, $Mn^{2+}(4T) + El_{Tr}H_{VB}$, $Mn^{2+}(6A_1) + El_{Tr}H_{VB}$ и $Mn^{2+}(6A_1) + VB$ (см. рис. 2) могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{CB}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_3(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}), \\ \Phi_4(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) &= \Theta_{VB}\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_{e,Mn}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\Theta_{CB}(\mathbf{r}_e)$ – волновая функция выбитого из валентной зоны электрона в зоне проводимости, $\Theta_{Tr}(\mathbf{r}_e)$ – волновая функция выбитого из валентной зоны электрона, локализованного в ловушке, Θ_{VB} – волновая функция электронов в валентной зоне, $\Phi_{Mn}(\mathbf{r}_e, Mn)$ и $\Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_e, Mn)$ – волновые функции локализованного вблизи ловушки допанта Mn^{2+} в состояниях $6A_1$ и $4T$ соответственно (\mathbf{r}_e – координаты электрона, выбитого из валентной зоны; $\mathbf{r}_{e, Mn}$ – совокупность координат электронов допанта Mn^{2+}).

Следует подчеркнуть, что все это относится к качественной модели, не учитывающей спины электронов и спин-орбитальное взаимодействие.

При этом в рамках более детального рассмотрения можно показать, что сохранение полного спина может быть обеспечено для всех представляющих интерес радиационных переходов в системе $Zn_xCd_{1-x}S/Mn^{2+}$ обменным взаимодействием между электронными подсистемами $Zn_xCd_{1-x}S$ и Mn^{2+} (см. [37–39]). Соответственно, в предлагаемой модели вводятся эффективные дипольные моменты перехода

$$\begin{aligned} d_{VC} &= \langle \Phi_4 | \hat{D} | \Phi_1 \rangle, \\ d_{Mn} &= \langle \Phi_2 | \hat{D} | \Phi_3 \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где \hat{D} – оператор дипольного момента электронной подсистемы квантовой точки. Оценка этих величин по экспериментальным радиационным временам жизни из [9] дает $d_{VC}^2 \approx d_{Mn}^2 \sim 10^{-3} - 10^{-4} D^2$. Первый из них определяет переход электрона из валентной зоны в зону проводимости под действием накачивающего лазерного импульса – СВEX на рис. 1, а второй – стимулированное зондирующим лазерным импульсом излучение $Mn^{2+}(^4T) - SE$ на рис. 1.

В рассматриваемой здесь модели особенно важно, что не равен нулю матричный элемент $V_c = \langle \Phi_1 | \hat{V}_{ex} | \Phi_2 \rangle$, где \hat{V}_{ex} – оператор обменного взаимодействия. Всюду ниже для простоты будем предполагать, что матричный элемент V_c действителен. Как показывают расчеты, проведенные в работах [37–39], $|V_c|$ имеет порядок величины $10^1 - 10^2$ см⁻¹. Это приводит к тому, что состояния $\Phi_1(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn})$ и $\Phi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn})$ перемешиваются, а соответствующие им уровни энергии расщепляются (см. рис. 2). Что касается изолированных по энергии состояний Φ_3 и Φ_4 , то влияние обменного взаимодействия на эти состояния не существенно и учитываться здесь не будет.

Волновые функции и уровни энергии перемешанных состояний Ψ_1 и Ψ_2

Базис модельных электронных состояний, не учитывающий слабую связь между электронной системой квантовой точки $ZnCdS$ и допанта $Mn^{2+}(3d^5)$, включает четыре состояния (см. (2) и рис. 2). В соответствии с рис. 2 матрица $\hat{H}^{(d)}$ электронного гамильтониана на \hat{H} в базисе состояний $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$ имеет следующий вид (здесь и всюду ниже электронная энергия отсчитывается от уровня энергии $E_4 = 0$ основного состояния Φ_4):

$$\hat{H}^{(d)} = \begin{pmatrix} e_1 & V_c & 0 & 0 \\ V_c & e_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

При этом перемешанные функции Ψ_1 и Ψ_2 имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \cos \theta \Phi_1 + \sin \theta \Phi_2, \\ \Psi_2 &= -\sin \theta \Phi_1 + \cos \theta \Phi_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2V_c}{e_1 - e_2} \right). \quad (6)$$

Соответствующие же уровни энергии E_1 и E_2 определяются следующими формулами:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(e_1 + e_2) \pm \frac{1}{2} \left[(e_1 - e_2)^2 + 4V_c^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

В рассматриваемой модели электронных состояний (см. (4)–(7) и рис. 2) состояния Φ_3 и Φ_4 , далеко отстоящие по энергии от состояний Φ_1 и Φ_2 и друг от друга, и соответствующие им уровни энергии не модифицируются обменным взаимодействием. Ниже для единообразия для них будут использоваться обозначения Ψ_3 и Ψ_4 и E_3 и E_4 .

Матрица $\hat{H}^{(ad)}$ электронного гамильтониана \mathbf{H} в базисе состояний Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и Ψ_4 имеет следующий диагональный вид:

$$\hat{H}^{(ad)} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_4 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Схема эксперимента

Прежде чем переходить к рассмотрению интерпретации результатов экспериментов, полученных в работе [25] в рамках описанной выше модели электронной подсистемы наночастиц с ионами $Mn^{2+}(^6A_1)$, локализованными вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, представляется полезным описать схему этих экспериментов. Следует отметить, что в этих экспериментах использовался метод накачка–зондирование, в котором накачка осуществлялась спектрально ограниченным импульсом, но зондирование проводилось импульсом-суперконтинуумом с аномально широким спектром (см. [40]). Импульс-суперконтинуум имеет ту же длительность: ~ 10 фс, что и обычно используемые спектрально ограниченные импульсы. Однако этот импульс имеет очень большую спектральную ширину: $\sim 10^4$ см⁻¹. Характерная же спектральная ширина спектрально ограниченных импульсов имеет величину $\sim 10^3$ см⁻¹. Импульсы-суперконтинуумы с указанными свойствами необходимы при исследовании очень быстрых (с характерным временем $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ с) процессов передачи энергии между различными электронными со-

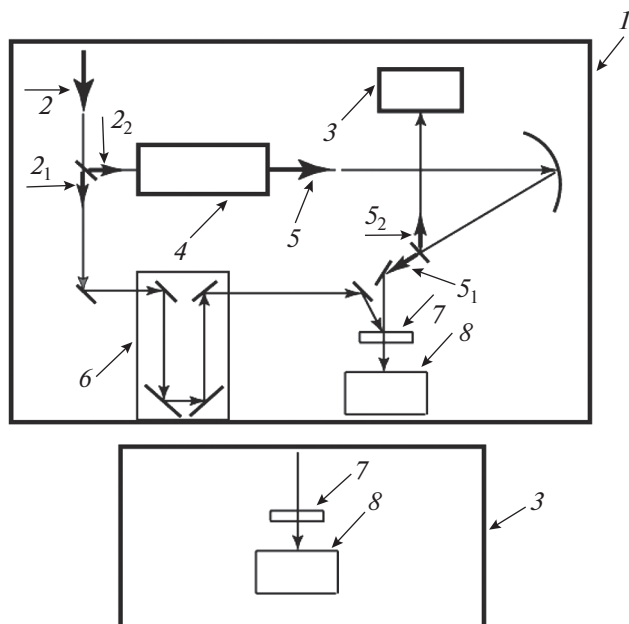


Рис. 3. Схема эксперимента накачка-зондирование с зондирующим импульсом-суперконтинуумом: 1 – основной блок экспериментальной установки; 2 – исходный мощный спектрально ограниченный фемтосекундный импульс, который полупрозрачным зеркалом разделяется на импульсы 2_1 и 2_2 ; 3 – блок сравнения; 4 – элемент преобразования спектрально-ограниченного фемтосекундного импульса в фемтосекундный импульс суперконтинуум; 5 – фемтосекундный импульс-суперконтинуум; который полупрозрачным зеркалом разделяется на импульсы 5_1 и 5_2 ; 6 – линия задержки; 7 – кювета со взвесью квантовых точек в циклогексане; 8 – полихроматор, позволяющий получить спектр коэффициента поглощения.

стояниями, дефект резонанса которых часто превышает $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (в рассматриваемом здесь случае его величина составляет примерно $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 3 представлена схема экспериментов, проведенных в работе [25]. Мощный спектрально ограниченный фемтосекундный импульс 2 разделяется на два импульса. Импульс 2_1 проходит через линию задержки 6 и кювету 7 со взвесью квантовых точек в циклогексане и осуществляет их возбуждение. Импульс 2_2 поступает в элемент 4, преобразующий спектрально-ограниченный фемтосекундный импульс в фемтосекундный импульс-суперконтинуум 5.

Импульс 5 также разделяется на два. Импульс 5_1 поступает в кювету 7 через время задержки τ_{del} после импульса 2_1 и зондирует временную эволюцию возбужденных электронных состояний квантовых точек. Эта эволюция регистрируется полихроматором, позволяющим получить спектр коэффициента поглощения $A_{ex}(\omega, \tau_{del})$. Функция $A_{ex}(\omega, \tau_{del})$ описывает не только возбуждение

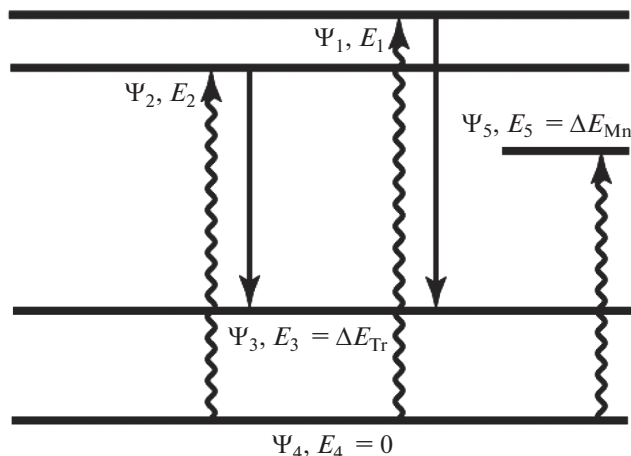


Рис. 4. Модельная система электронных уровней и радиационных переходов между ними.

квантовых точек накачивающим импульсом 2_1 и временную эволюцию соответствующих возбужденных состояний, но и поглощение импульса суперконтинуума 5_1 на электронных переходах из основных состояний, которые не были индуцированы импульсом 2_1 . Поэтому импульс-суперконтинуум 5_2 поступает в блок сравнения, который дает спектр коэффициента поглощения $A_{gr}(\omega)$ квантовых точек в основных электронных состояниях. Эволюцию возбужденных состояний в чистом виде описывает величина $\Delta A(\omega, \tau_{del}) = A_{ex}(\omega, \tau_{del}) - A_{gr}(\omega)$, которая измерялась в [25]. Система уровней, использованная при интерпретации экспериментальных данных, и соответствующие электронные волновые функции показаны на рис. 4.

Функции $\Psi_1 - \Psi_4$ определены формулами (2) и (5). Соответствующие электронные уровни энергии определены формулами (4) и (7). Волновая функция $\Psi_5(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_{e,Mn}) = \Theta_{VB} \Phi_{Mn^*}(\mathbf{r}_{e,Mn})$ и соответствующий уровень энергии E_5 отвечает ионам $Mn^{2+}(4T)$, не локализованным вблизи ловушек. Волнистые стрелки отвечают индуцированным импульсом-суперконтинуумом 5_1 переходам в возбужденные электронные состояния допированных Mn^{2+} квантовых точек из их основных состояний. Эффект этих переходов исключается при формировании описанной выше величины $\Delta A(\omega, \tau_{del})$. Прямые стрелки – стимулированному импульсом-суперконтинуумом 5_1 излучению заселенных накачивающим спектрально ограниченным импульсом в незаселенное при комнатной температуре состояние Ψ_3 . Именно этот процесс определяет измеренную в работе [25] величину $\Delta A(\omega, \tau_{del})$, которая рассчитывается в настоящей работе в рамках модели электронных состояний, показанной на рис. 2.

**Формирование электронного волнового пакета
накачивающим спектрально
ограниченным импульсом**

Эксперименты в работе [25] проводились в коллоидном растворе квантовых точек ZnCdS в циклогексане при температуре 278 К. Поэтому эволюция электронного волнового пакета, сформированного накачивающим спектрально ограниченным лазерным импульсом, определяется не только внутренней динамикой КТ, но и диссипативными процессами, связанными взаимодействием со средой. Строго говоря, в такой ситуации эту эволюцию следует описывать в терминах эволюции матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ (см, например, [41–44]). Формирование включающего возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 электронного волнового пакета при моделировании реального эксперимента в [25] определяется следующим:

1. Поскольку частота повторяемости накачивающих импульсов в экспериментах составляет примерно 10^2 Гц, начальные условия для $\hat{\rho}(t)$ можно задать при $t \rightarrow -\infty$.

2. Энергия состояний Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 по отношению к энергии основного состояния Ψ_4 превышает $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($7 \cdot 10^3 \text{ К}$). Поэтому начальное состояние может считаться чистым и описываться волновой функцией $\Psi_4 = \Phi_4$, а заселенности состояний Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 до прихода накачивающего импульса могут считаться равными нулю.

3. Как следует из (1) и рис. 1, несущая частота накачивающего лазерного импульса ω_{pmp} и наблюдаемая частота ω_{SE} , отвечающая стимулированным зондирующим импульсом переходам $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$ и $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3$, значительно превосходят частоту $\omega_{Tr} = E_{Tr}/\hbar$. Поэтому возможная индуцированная внешним полем излучения связь Ψ_4 с Ψ_3 не существенна в рассматриваемом случае и ею можно пренебречь. Состояние Ψ_4 связывается внешним полем излучения только с состоянием Φ_1 , а состояние Ψ_3 – только с состоянием Φ_2 . Соответственно матрицу электронного дипольного момента квантовой точки в базисе Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и Ψ_4 можно взять в следующем виде (см. (3), (5) и рис. 2):

$$\hat{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{13} & d_{14} \\ 0 & 0 & d_{23} & d_{24} \\ d_{13} & d_{23} & 0 & 0 \\ d_{14} & d_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} d_{13} &= d_{Mn} \sin \theta, & d_{14} &= d_{Vc} \cos \theta, \\ d_{23} &= d_{Mn} \cos \theta, & d_{24} &= -d_{Vc} \sin \theta. \end{aligned} \quad (10)$$

4. Эволюция $\hat{\rho}(t)$ с момента прихода накачивающего импульса определяется следующими временными параметрами: длительность накачива-

ющего импульса τ_{pmp} ; временем фазовой релаксации τ_{ph} , характеризующим скорость затухания недиагональных элементов матрицы плотности; временем τ_{pt} переноса заселенности между лежащими близко по энергии перемешанными состояниями Ψ_1 и Ψ_2 . Эти характерные времена определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \tau_{pmp} &\sim 10^{-14} \text{ с}, & \tau_{ph} &\sim 10^{-13} \text{ с} > \tau_{pmp}, \\ \tau_{pt} &> 10^{-13} \text{ с} \gg \tau_{pmp}. \end{aligned} \quad (11)$$

Порядки величин τ_{pmp} и τ_{pt} следуют из данных работы [25]. Что касается фазовой релаксации, то прежде всего следует отметить, что, как будет показано в дальнейшем при обсуждении формирования сигнала SE, именно она определяет спектральную ширину стимулированного зондирующим импульсом излучения в [25]. Хорошо известно (см., например, [41, 45]), что фазовая релаксация включает две компоненты – однородную и неоднородную. Однородная фазовая релаксация обязана, как и перенос заселенности, динамическому взаимодействию электронных степеней свободы КТ с ее колебательными степенями свободы и средой. Неоднородная релаксация обязана статистическому разбросу параметров КТ. Ширины полос выцветания и SE, наблюдаемых в [25], составляют $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$. Формально эта величина соответствует времени релаксации $\sim 10^{-15} \text{ с}$ и (ср. с (11)), практически полностью определяется неоднородным уширением. Однако в работе [25] имеются количественные результаты, касающиеся временной эволюции максимума гауссовского распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента стимулированного излучения (отрицательного поглощения). Именно эта величина в компактном виде особенно ярко описывает отмеченное выше очень раннее появление сигнала SE и его роста с ростом τ_{del} . Поэтому в рассматриваемой здесь модели учитываются только узкие полосы вблизи максимумов полос СВEX и SE с шириной порядка ширины, обязанной однородному уширению с характерным временем τ_{ph} из соотношений (11).

Накачивающий спектрально ограниченный лазерный импульс

$$E_{pmp}(t) = E_0 \exp(-t^2/\tau_{pmp}^2) \cos(\omega_{pmp}t) \quad (12)$$

создает электронный волновой пакет, включающий возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 . Как отмечалось выше, начальное состояние системы является чистым и описывается волновой функцией Ψ_4 . Поэтому, учитывая то, что $\tau_{ph} > \tau_{pmp}$ (см. (11)), формирование исходного волнового пакета под действием накачивающего импульса может быть описано с использованием временного уравнения Шредингера. Для этого удобно представить

волновую функцию $\Psi(t)$ электронной системы в следующем виде:

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1 \exp(-i\omega_1 t) + a_2(t)\Psi_2 \exp(-i\omega_2 t) + a_3(t)\exp(-i\omega_3 t)\Psi_3 + a_4(t)\exp(-i\omega_4 t)\Psi_4. \quad (13)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \omega_1 &= E_1/\hbar, \quad \omega_2 = E_2/\hbar, \\ \omega_3 &= E_3/\hbar, \quad \omega_4 = E_4/\hbar = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Решение временного уравнения Шредингера в первом порядке теории возмущений по взаимодействию $\hat{V}_{pmp}(t)$ накачивающего поля $E_{pmp}(t)$ с дипольным моментом $\hat{\mathbf{D}}$ (см. (9)) квантовой точки при начальных условиях

$$\begin{aligned} a_1(-\infty) &= 0, \quad a_2(-\infty) = 0, \\ a_3(-\infty) &= 0, \quad a_4(-\infty) = 1 \end{aligned} \quad (15)$$

дает:

$$\begin{aligned} a_1(t) &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle 1 | \hat{V}_{pmp}(t') | 4 \rangle \exp(i\omega_1 t') dt', \\ a_2(t) &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle 2 | \hat{V}_{pmp}(t') | 4 \rangle \exp(i\omega_2 t') dt', \\ a_3(t) &= 0, \quad a_4(t) = 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь (см. [46])

$$\begin{aligned} \langle 1 | \hat{V}_{pmp}(t) | 4 \rangle &= -F_L E_{pmp}(t) d_{14}, \\ \langle 2 | \hat{V}_{pmp}(t) | 4 \rangle &= -F_L E_{pmp}(t) d_{24}, \end{aligned} \quad (17)$$

где электрическое поле $E_{pmp}(t)$ определено в (12), матричные элементы дипольного момента d_{14} и d_{24} определены в (10), и

$$F_L = (n^2 + 2)/3 \quad (18)$$

– лоренцева поправка, учитывающая поляризацию среды (n – показатель преломления). Для использованного в работе [25] в качестве растворителя циклогексана $n^2 \approx 2$ в представляющем интерес интервале частот $3 \cdot 10^{15} - 4.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Зондирующий импульс длительностью τ_{pr} воздействует на возбужденную накачивающим импульсом квантовую точку через время задержки

$$\tau_{del} \gg \tau_{pmp} \sim \tau_{pr} \sim 10^{-14} \text{ с}. \quad (19)$$

Поэтому хорошим начальным условием $\hat{\rho}^{(in)}$ для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$, которая затем эволюционирует вследствие внутренней динамики и релаксации и зондируется пробным импульсом, является матрица плотности, отвечающая сфор-

мированному накачивающим лазерным импульсом электронному волновому пакету. В базисе состояний $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ эта матрица имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(in)} &= \begin{pmatrix} \rho_{11}^{(in)} & \rho_{12}^{(in)} & 0 & \rho_{14}^{(in)} \\ \rho_{12}^{(in)*} & \rho_{22}^{(in)} & 0 & \rho_{24}^{(in)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \rho_{14}^{(in)*} & \rho_{24}^{(in)*} & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \rho_{11}^{(in)} = a_1(\infty) a_1(\infty)^*, \\ \rho_{12}^{(in)} &= a_1(\infty) a_2(\infty)^*, \quad \rho_{22}^{(in)} = a_2(\infty) a_2(\infty)^*, \\ \rho_{14}^{(in)} &= a_1(\infty), \quad \rho_{24}^{(in)} = a_2(\infty); \\ a_1(\infty) &= -\frac{F_L E_0 d_{VC} \tau_{pmp} \sqrt{\pi}}{2\hbar} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{4}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right\} \cos\theta, \\ a_2(\infty) &= \frac{F_L E_0 d_{VC} \tau_{pmp} \sqrt{\pi}}{2\hbar} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{4}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right\} \sin\theta. \end{aligned} \quad (20)$$

Временная эволюция сформированного накачивающим импульсом электронного волнового пакета

Временная эволюция сформированной накачивающим импульсом электронной матрицы плотности $\hat{\rho}^{(in)}$ определяется управляющим уравнением

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \mathcal{L}\hat{\rho}(t) + \mathfrak{H}\hat{\rho}(t). \quad (21)$$

Здесь \mathcal{L} – супероператор Лиувилля, описывающий внутреннюю динамику рассматриваемой модельной электронной системы. Он действует на матрицу плотности следующим образом:

$$\mathcal{L}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{\mathbf{H}}^{(ad)} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{\mathbf{H}}^{(ad)} \right], \quad (22)$$

где матрица $\hat{\mathbf{H}}^{(ad)}$ электронного гамильтониана КТ дается формулой (8).

Процессы релаксации описываются в рамках простейшего подхода с использованием марковского и секулярного приближений [41, 42, 44]. В этом подходе входящий в (21) релаксационный член $\mathfrak{H}\hat{\rho}(t)$ имеет следующий вид:

$$\Re \hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \Re \hat{\rho}_{ex}(t) & \Re \hat{\rho}_{eg}(t) \\ \Re \hat{\rho}_{eg}^+(t) & \Re \hat{\rho}_{gr}(t) \end{pmatrix},$$

$$\Re \hat{\rho}_{ex}(t) = \begin{pmatrix} -k_1 \rho_{11}(t) + k_2 \rho_{22}(t) & -k_d \rho_{12}(t) \\ -k_d \rho_{12}^* & -k_2 \rho_{22}(t) + k_1 \rho_{11}(t) \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\Re \hat{\rho}_{eg}(t) = \begin{pmatrix} -k_d \rho_{13}(t) & -k_d \rho_{14}(t) \\ -k_d \rho_{23}(t) & -k_d \rho_{24}(t) \end{pmatrix},$$

$$\Re \hat{\rho}_{gr}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -k_d \rho_{34}(t) \\ -k_d \rho_{34}^* & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь $k_1, k_2 \sim 1/\tau_{pt}$ и $k_d \sim 1/\tau_{ph}$ – константы скорости переноса заселенности и дефазировки (см. (11)). Поскольку эксперименты проводятся при

постоянной температуре, константы скорости переноса заселенности удовлетворяют принципу детального равновесия и их можно представить в следующем виде:

$$k_1 = k_p \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{2k_B T}\right), \quad k_2 = k_p \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{2k_B T}\right). \quad (24)$$

Уравнения (21) должны решаться со следующими начальными условиями:

$$\hat{\rho}(t=0) = \hat{\rho}^{(in)}, \quad (25)$$

где $\hat{\rho}^{(in)}$ дается формулой (20). Это решение в базисе состояний $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ имеет следующий вид:

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} \hat{\rho}_{ex}(t) & \hat{\rho}_{eg}(t) \\ \hat{\rho}_{eg}^+(t) & \hat{\rho}_{gr}(t) \end{pmatrix},$$

$$\hat{\rho}_{ex}(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \exp[-k_d t - i(\omega_1 - \omega_2)t] \rho_{12}^{(in)} \\ \exp[-k_d t + i(\omega_1 - \omega_2)t] \rho_{12}^{(in)*} & \rho_{22}(t) \end{pmatrix}, \quad (26)$$

$$\hat{\rho}_{eg}(t) = \begin{pmatrix} \exp[-k_d t - i(\omega_1 - \omega_3)t] \rho_{13}^{(in)} & \exp[-k_d t - i\omega_1 t] \rho_{14}^{(in)} \\ \exp[-k_d t - i(\omega_2 - \omega_3)t] \rho_{23}^{(in)} & \exp[-k_d t - i\omega_2 t] \rho_{24}^{(in)} \end{pmatrix},$$

$$\hat{\rho}_{gr}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \exp[-k_d t - i\omega_3 t] \rho_{34}^{(in)} \\ \exp[-k_d t + i\omega_3 t] \rho_{34}^{(in)*} & 1 \end{pmatrix};$$

$$\rho_{11}(t) = \frac{[k_2 + \exp(-k_{pt}t)k_1] \rho_{11}^{(in)}}{k_{pt}} - \frac{[-1 + \exp(-k_{pt}t)] k_2 \rho_{22}^{(in)}}{k_{pt}},$$

$$\rho_{22}(t) = \frac{[k_1 + \exp(-k_{pt}t)] k_2 \rho_{22}^{(in)}}{k_{pt}} - \frac{[-1 + \exp(-k_{pt}t)] k_1 \rho_{11}^{(in)}}{k_{pt}}, \quad (27)$$

$$k_{pt} = k_1 + k_2.$$

Простая модель спектра отрицательного поглощения (SE)

Модель спектра отрицательного времязрешенного поглощения базируется на соотношениях различных временных масштабов (см. (11) и (19)). Самое существенное упрощение основывается на том, что $\tau_{del} \gg \tau_{ph}$, τ_{pr} и $\tau_{pt} \gg \tau_{pr}$. Это позволяет сделать два существенных упрощения:

1) к моменту прихода зондирующего импульса когерентность сформированного накачивающим импульсом волнового пакета теряется (исчезают все недиагональные элементы $\hat{\rho}(t)$);

2) в течение всего действия зондирующего импульса на квантовую точку матрицу плотности $\hat{\rho}(t)$ может считаться постоянной и равной

$$\hat{\rho}(\tau_{del}) = \begin{pmatrix} \rho_{11}(\tau_{del}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_{22}(\tau_{del}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Поскольку все недиагональные элементы $\hat{\rho}(\tau_{del})$ равны нулю, средний дипольный момент квантовой точки $P_{av}(\tau_{del}) = \text{Sp}(\hat{\rho}(\tau_{del})\hat{\mathbf{D}})$ равен нулю. Ненулевой средний дипольный момент наводится в результате взаимодействия квантовой точки с зондирующим лазерным импульсом.

В рассматриваемом приближении задача о расчете индуцированного зондирующим импульсом дипольного момента квантовой точки ставится следующим образом. За начало отсчета времени принимается $t = \tau_{del}$, и начальное условие для соответствующей модельной матрицы плотности $\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})$ принимает вид $\hat{\rho}_{pr}(t = -\infty, \tau_{del}) = \hat{\rho}(\tau_{del})$. Взаимодействие между электрическим полем зондирующего импульса $E_{pr}(t)$ и квантовой точкой описывается оператором $\hat{\mathbf{V}}_{pr}(t) = -F_L E_{pr}(t)\hat{\mathbf{D}}$,

где $E_{pr}(t)$ – быстро спадающий при $t \rightarrow \pm\infty$ фемтосекундный импульс-суперконтинуум. Соответственно, уравнение для матрицы плотности принимает вид

$$\frac{d\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})}{dt} = \mathfrak{L}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{H}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{L}_{pr}\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}), \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}_{pr}(t)\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) &= \\ &= -\frac{i}{\hbar}(\hat{\mathbf{V}}_{pr}(t)\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) - \hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del})\hat{\mathbf{V}}_{pr}(t)), \end{aligned} \quad (30)$$

а \mathfrak{L} и \mathfrak{H} даются формулами (22) и (23).

Уравнение (29) решается с точностью до первого порядка по \mathfrak{L}_{pr} :

$$\hat{\rho}_{pr}(t, \tau_{del}) = \hat{\rho}(\tau_{del}) + \hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) \quad (31)$$

и, соответственно,

$$\frac{d\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del})}{dt} = \mathfrak{L}\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{H}\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) + \mathfrak{L}_{pr}\hat{\rho}_{pr}(\tau_{del}). \quad (32)$$

Это уравнение удобно решать с использованием преобразования Фурье:

$$\begin{aligned} \rho_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) e^{-i\omega t} d\omega, \\ \widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del}) e^{i\omega t} dt, \\ \mathfrak{L}_{pr}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \\ \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{L}_{pr}(t) e^{i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (33)$$

Подстановка (33) в (32) дает, что фурье-компоненты $\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del})$ поправки первого порядка $\hat{\rho}_{pr}^{(1)}(t, \tau_{del})$ к матрице плотности $\hat{\rho}(\tau_{del})$ удовлетворяют следующему алгебраическому уравнению:

$$(-i\omega - \mathfrak{L} - \mathfrak{H})\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del}) = \mathfrak{F}\mathfrak{L}_{pr}(\omega)\hat{\rho}(\tau_{del}). \quad (34)$$

Решение уравнения (34) с учетом (28) дает, что в полосе SE с частотами ω вблизи $\omega_{SE} = (\omega_1 + \omega_2)/2 - \omega_3$ (см. (14), рис. 1 и 2) средний навешенный зондирующим импульсом дипольный момент КТ при времени задержки τ_{del} имеет вид

$$\begin{aligned} P_{av}(\omega, \tau_{del}) &= \text{Sp}\left(\widehat{\mathbf{F}}\rho_{pr}^{(1)}(\omega, \tau_{del})\hat{\mathbf{D}}\right) = \\ &= \alpha(\omega, \tau_{del})\mathbf{F}E_{pr}(\omega), \\ \mathbf{F}E_{pr}(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} E_{pr}(t) e^{i\omega t} dt, \\ \alpha(\omega, \tau_{del}) &= -\left[\frac{F_L d_{13}^2 \rho_{11}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_1 - \omega_3 - \omega - ik_d)} \right] - \\ &\quad - \left[\frac{F_L d_{23}^2 \rho_{22}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_2 - \omega_3 - \omega - ik_d)} \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

При этом (см. [47]), интенсивность стимулированного излучения (отрицательного поглощения) пропорциональна мнимой части поляризуемости $\alpha(\omega, \tau_{del})$:

$$\begin{aligned} \text{Im}(\omega, \tau_{del}) &= -\left\{ \frac{F_L d_{13}^2 k_d \rho_{11}(\tau_{del})}{\hbar(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \right\} - \\ &\quad - \left\{ \frac{F_L d_{23}^2 k_d \rho_{22}(\tau_{del})}{\hbar[(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2]} \right\}, \end{aligned} \quad (36)$$

а сечение стимулированного излучения

$$\sigma_{SE}(\omega, \tau_{del}) = -\frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\alpha(\omega, \tau_{del}). \quad (37)$$

При этом коэффициент усиления пробного импульса в указанной области частот

$$K(\omega, \tau_{del}) = N^* \sigma_{SE}(\omega, \tau_{del}), \quad (38)$$

где N^* – концентрация таких КТ в растворе, в которых Mn^{2+} (${}^6\text{A}$) локализован вблизи ловушки, на которую может сесть электрон в соответствии со схемой на рис. 2. Таким образом, безразмерный дифференциальный коэффициент отрицательного поглощения в рассматриваемой области частот в случае тонкого поглощающего слоя толщиной ℓ дается следующей формулой:

$$\begin{aligned} \Delta A(\omega, \tau_{del}) &= -N^* \ell \frac{4\pi\omega}{c\hbar k_d} \times \\ &\times \left[\frac{F_L d_{13}^2 k_d^2 \rho_{11}(\tau_{del})}{(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} + \frac{F_L d_{23}^2 k_d^2 \rho_{22}(\tau_{del})}{(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

В работе [25] по экспериментальным данным определялась функция $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ – максимум распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента отрицательного поглощения в относительных единицах. В рассматриваемой модели эта функция следующим образом выражается через детализированное общее выражение (39):

$$\begin{aligned}
|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max} &= \frac{\max_{\omega} |\Delta A(\omega, \tau_{del})|}{\max_{\omega} |\Delta A(\omega, \infty)|} = \\
&= \frac{\max_{\omega} [\Phi_1(\omega, \tau_{del}) + \Phi_2(\omega, \tau_{del})]}{\max_{\omega} [\Phi_1(\omega, \infty) + \Phi_2(\omega, \infty)]}, \\
\Phi_1(\omega, \tau_{del}) &= \frac{k_d^2 \sin^2 \theta}{(\omega_1 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \times \\
&\times [B_{11} - B_{12} \exp(-k_{pt} \tau_{del})], \\
\Phi_2(\omega, \tau_{del}) &= \frac{k_d^2 \cos^2 \theta}{(\omega_2 - \omega_3 - \omega)^2 + k_d^2} \times \\
&\times [B_{21} - B_{22} \exp(-k_{pt} \tau_{del})].
\end{aligned} \quad (40)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \times \\
&\times \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) + \cos^2 \theta \times \\
&\times \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \\
B_{12} &= \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \times \\
&\times \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) - \cos^2 \theta \times \\
&\times \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \quad (41) \\
B_{21} &= \cos^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) + \\
&+ \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right), \\
B_{22} &= \cos^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right) - \\
&- \sin^2 \theta \exp\left[-\frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{pmp})^2 \tau_{pmp}^2\right] \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{2k_B T}\right).
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов B_{ij} получены с использованием формул (27) для $\rho_{11}(\tau_{del})$ и $\rho_{22}(\tau_{del})$ и (20) для $\rho_{11}^{(in)}$ и $\rho_{22}^{(in)}$.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Прежде всего отметим, что общее выражение (39) для $\Delta A(\omega, \tau_{del})$ позволяет качественно объяснить очень большое (три порядка) различие величин сигналов в экспериментах (см. рис. 2 в [25]) в областях длин волн порядка 450 нм (выцветание) и 550–600 нм (SE). Дело, видимо, в том, что определяющая SE концентрация N^* много меньше

определяющей выцветание полной концентрации N квантовых точек в растворе.

Количественное сопоставление развитой в настоящей работе теории с экспериментом можно провести для $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$. Измеренная в [25] для квантовых точек QD2 величина $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)}$ при τ_{del} в интервале 10^{-13} – $2 \cdot 10^{-12}$ сможет быть аппроксимирована функцией

$$\begin{aligned}
|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)} &= 1 - 0.15 \exp(-\tau_{del}/\tau_1), \\
\tau_1 &= 6.25 \cdot 10^{-13} \text{ с.}
\end{aligned} \quad (42)$$

Прежде всего отметим, что (см. (40)), зависимость функции $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ от τ_{del} определяется константой скорости k_{pt} . Из (27) же следует, что этой константой определяется скорость переноса заселенности между близлежащими по энергии перемешанными состояниями Ψ_1 и Ψ_2 . Поэтому, учитывая то, что время τ_1 имеет характерный для переноса заселенности между близлежащими электронными состояниями порядок величины (см. (11)), естественно отождествить k_{pt} $1/\tau_1$. Если не обращать внимание на зависимость от τ_{del} , то $|\Delta A(\tau_{del})|_{max}$ зависит от величин E_1, E_2, θ и константы скорости фазовой релаксации k_d . Что касается E_1, E_2 и θ , то их величина определяется энергетическими параметрами $e_1 = E_{CB}$, $e_2 = \Delta E_{Mn} + E_{Tr}$ и V_c (см. рис. 1, 2). При расчетах были использованы приведенные в [25] значения $E_{CB} = 23256 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{Mn} = 16938 \text{ см}^{-1}$. Энергия электрона в ловушке, E_{Tr} , и матричный элемент V_c обменного взаимодействия подбирались из условия согласия результатов расчета с (42). При этом учитывалось, что энергия E_{Tr} должна удовлетворять неравенству (1), а значение $|V_c|$ должно лежать в пределах, полученных в работах [37–39]. Было установлено, что воспроизвести $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}^{(exp)}$ удастся, приняв, что $E_{Tr} = 6133 \text{ см}^{-1}$ и $V_c = 59 \text{ см}^{-1}$. При этих значениях E_{Tr} и V_c функция $\Phi_1(\omega, \tau_{del}) \ll \Phi_2(\omega, \tau_{del})$ и поэтому $|\Delta A_{rel}(\tau_{del})|_{max}$ не зависит от k_d . Кроме того, при этих значениях параметров в шкале длин волн положение λ_{max} максимума распределения абсолютной величины дифференциального коэффициента отрицательного поглощения не зависит от τ_{del} и равно 590 нм. В работе [25] наблюдалось, что в рассматриваемом интервале времен задержки λ_{max} практически не зависит от τ_{del} и равно примерно 580 нм. Следует отметить, что обе величины лежат в центре полосы SE, ширина которой составляет примерно 60 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в настоящей работе простая аналитическая модель дает качественное и даже в некоторых аспектах количественное описание следующих основных особенностей наблюдавшегося в работе [25] сигнала фемтосекундного эксперимента накачка–зондирование с допированными марганцем квантовыми точками ZnCdS:

1) наблюдение уже при $\tau_{del} = 120$ фс сигнала стимулированного зондирующим импульсом излучения в полосе длин перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в $Mn^{2+}(3d^5)$;

2) медленный рост интенсивности этого излучения с ростом τ_{del} .

Первая особенность объясняется тем, что возбужденное состояние 4T иона Mn^{2+} , локализованного вблизи ловушки электрона с энергией в запрещенной зоне, может лежать близко по энергии к краю зоны проводимости. Это состояние перемешивается обменным взаимодействием с состояниями электронов в зоне проводимости КТ и может возбуждаться накачивающим фемтосекундным импульсом. Поэтому SE появляется сразу после прохождения накачивающего импульса с длительностью порядка 10^{-14} с.

Вторая особенность обязана перераспределению заселенности между двумя отмеченными выше перемешанными состояниями, вызванному релаксационными процессами.

Авторы выражают благодарность В.А. Надточенко за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nozik A.J., Beard M.C., Luther J.M. et al.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6873; <https://doi.org/10.1021/cr900289f>
2. *Николенко Л.М., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 5. С. 429.
3. *Lodahl P., Mahmoodian S., Stobbe S.* // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 347; <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.347>
4. *Gumlich H.E.* // J. Lumin. 1981. V. 23. P. 73; [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90191-5)
5. *Bhargava R.N., Gallagher D.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 416.
6. *Sooklal K., Cullum B.S., Angel S.M. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 4551.
7. *Dinsmore A.D., Hsu D.S., Gray H.F.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 802.
8. *Song Wei Lua, Burtrand I.L., Zhong Lin Wang* // J. Lumin. 2001. V. 92. P. 73.
9. *Li-Yu Lin, Teng-Ming Chen* // Tamkang J. Sci. Eng. 2002. V. 5. № 3. P. 187.
10. *de Mello Donega C., Bol A.A., Meijerink A.* // J. Lumin. 2002. V. 96. P. 87.
11. *Yang H., Holloway P.H., Ratna B.B.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 586; <https://doi.org/10.1063/1.1529316>
12. *Peng W.Q., Qua S.C., Conga G.W. et al.* // J. Cryst. Gr. 2005. V. 282. P. 179; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.005>
13. *Sapra S., Prakash A., Ghangrekar A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1663; <https://doi.org/10.1021/jp049976e>
14. *Hao Ying Lu, Sheng Yuan Chu, Soon Seng Tan* // Jap. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. P. 5282.
15. *Zhen-Qian Chen, Chao Lian, Dong Zhou et al.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 488. P. 73; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.02.002>
16. *Olano E.M., Grant C.D., Norman T.J. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2005. V. 5. P. 1492; <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.315>
17. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. С. 6.
18. *Kripal R., Gupta A.K., Mishra S.K. et al.* // Spectr. Acta. A. 2010. V. 76. P. 523; <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.04.018>
19. *Taguchi S., Ishizumi A., Kanemitsu Y.* // J. Phys. Soc. Jap. 2010. V. 79. P. 063710; <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.063710>
20. *Hsiang-Yun Chen, Maiti S., Dong Hee Son* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 583; <https://doi.org/10.1021/nn204452e>
21. *Maiti S., Hsiang-Yun Chen, Park Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 18226; <https://doi.org/10.1021/jp505162c>
22. *Horoz S., Dai Q., Maloney F.S. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2015. V. 3. P. 024011; <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.024011>
23. *Данилов В.В., Панфутова А.С., Шилов В.Б. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. С. 58.
24. *Gahlot K., Pradeep K.R., Camellini A.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 729; <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00064>
25. *Nadtochenko V., Kostrov A., Titov A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 743. A. 137160; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137160>
26. *Bawendi M.G., Carroll P.J., Wilson W.L. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 946; <https://doi.org/10.1063/1.462114>
27. *Иванов Г.К., Боднева В.Л.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. С. 74.
28. *Балашов Е.М., Иванов Г.К., Колченко Н.Н.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. С. 75.
29. *Lee S.F., Osborne M.A.* // ChemPhysChem. 2009. V. 10. P. 2174; <https://doi.org/10.1002/cphc.200900200>
30. *Jones M., Lo S.S., Scholes G.D.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 3011; <https://doi.org/10.1073/pnas.0809316106>

31. *Mao Ye, Searson P.C.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 125317;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125317>
32. *Veamatahau A., Bo Jiang, Seifert T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 17. P. 2850;
<https://doi.org/10.1039/c4cp04761c>
33. *Boehme S.C., Azpiroz J.M., Aulin Y. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 3056;
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00050>
34. *Kahmann S., Sytnyk M., Schrenker N. et al.* // Adv. Electron. Mater. 2017. P. 1700348;
<https://doi.org/10.1002/aelm.201700348>
35. *Kushavah D., Mohapatra P.K., Ghosh P. et al.* // Mater. Res. Expr. 2017. V. 4. P. 075007;
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7a4f>
36. *Kirkwood N., Monchen J.O.V., Crisp R.W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 15712;
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07783>
37. *Beaulac R., Gamelin D.R.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 224401;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224401>
38. *Beaulac R., YongFeng, May J.W. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 195324;
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195324>
39. *Bo Peng, Liang W., White M.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 11223;
<https://doi.org/10.1021/jp2118828>
40. *Желтиков А.М.* // УФН. 2006. Т. 176. С. 623.
41. *Mukamel S.* Nonlinear optical spectroscopy. New York, Oxford: Oxford University Press, 1995.
42. *Domcke W., Stock G.* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 100. P. 1.
43. *Gelin M.F., Pisliakov A.V., Egorova D. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 5287;
<https://doi.org/10.1063/1.1547751>
44. *Blum K.* Density matrix theory and applications. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.
45. *Allen L., Eberly J.H.* Optical resonance and two-level atoms. N.Y., London: John Wiley & Sons, 1975.
46. *Dexter D.L.* // Sol. State. Phys. 1958. V. 6. P. 353.
47. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.