

Зеленський С.Є., Охріменко Б.А.

Лазерна спектроскопія

Київ, 2019

Зеленський С.Є., Охріменко Б.А. Лазерна спектроскопія.
Навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних
університетів. – 454 с.

	Стор.
Передмова	8
Глава 1. Лазерна спектроскопія високої роздільної здатності	
1.1. Фізичні механізми розширення спектральних ліній	11
1.2. Радіаційне розширення	13
1.3. Розширення внаслідок зіткнень	18
1.4. Допплерівське розширення	21
1.5. Польове розширення	27
1.6. Штарківське розширення	30
1.7. Спектроскопія усунення доплерівського розширення. Метод атомного пучка	32
1.8. Насичення поглинання	36
1.9. Електронний парамагнітний резонанс	45
1.10. Метод подвійного радіооптичного резонансу	51
1.11. Ефект Ханле	54
1.12. Спектроскопія перетину рівнів і биття	61
1.12.1. Інтерференція атомних станів	61
1.12.2. Квантові биття при імпульсному збудженні	64
1.12.3. Квантові биття при резонансному модульованому збудженні	66
1.12.4. Інтерференція станів при перетині енергетичних рівнів	67
1.13. Провал Беннета	68
1.14. Провал Лемба	73
1.15. Тиск світла на атоми: резонансний механізм	78
1.16. Лазерне охолодження і полонення атомів	86
1.17. Тиск світла на атоми: дипольний механізм	96
1.18. Лазерний пінцет	106
1.19. Обернення хвильового фронту	109

1.19.1. Динамічна голографія і чотирихвильове змішування	111
1.19.2. Обернення хвильового фронту як вироджене чотирихвильове змішування	118
1.19.3. Застосування обернення хвильового фронту	123
Контрольні запитання до глави 1.	132

Глава 2. Атом у світловому полі

2.1. Дворівневий атом в резонансному полі	133
2.2. Частота Рабі	136
2.3. “Одягнені” атоми	140
2.4. Спостереження лінійного динамічного ефекту Штарка	144
2.5. Атом в нерезонансному полі	150
2.6. Квантові флуктуації поля вакууму	153
2.7. Вплив нульових коливань вакууму на рух електрона в атомі	156
2.8. Зсув Лемба	161
2.9. Експериментальні спостереження зсуву Лемба в атомі водню	163
Контрольні запитання до глави 2.	170

Глава 3. Когерентна лазерна спектроскопія

3.1. Матрична форма квантової механіки	171
3.2. Оператор еволюції. Рівняння Гейзенберга	181
3.3. Представлення взаємодії	186
3.4. Матриця густини	188
3.5. Суперпозиційні стани	195
3.6. Динаміка спектроскопічного переходу	204
3.7. Рівняння руху матриці густини (рівняння Неймана)	208
3.8. Формалізм Фейнмана-Вернона-Хелворса (ФВХ-формалізм)	212

3.9.	Наближення хвилі, що обертається	217
3.10.	Фізичний зміст оптичних рівнянь Блоха	220
3.11.	Оптична нутація	228
	3.11.1. Спостереження оптичної нутації при проходженні лазерного імпульсу крізь резонансно-поглинальне середовище	230
	3.11.2. Спостереження оптичної нутації при збудженні резонансної люмінесценції	232
	3.11.3. Штарківська техніка спостереження оптичної нутації	234
3.12.	Стационарний розв'язок рівняння Блоха з урахуванням релаксації	238
3.13.	Загасання вільної поляризації	241
3.14.	Насичення поглинання при однорідному розширенні	243
3.15.	Отримання рівняння Блоха з рівняння Неймана у представленні взаємодії	246
3.16.	Фотонна луна	248
3.17.	Надвипромінювання Діке	261
3.18.	Теорема площ Мак-Кола – Хана	265
3.19.	Самоіндукована прозорість	270
3.20.	Електромагнітно-індукована прозорість та когерентне полонення населеностей	283
3.21.	“Повільне світло”	291
	Контрольні запитання до глави 3.	294

Глава 4. Каскадні процеси

4.1.	Насичення поглинання і нелінійна люмінесценція	295
4.2.	Наведене поглинання	301
4.3.	Оптичне обмеження	307
4.4.	Світлове гасіння люмінесценції	314
4.5.	Люмінесценція при каскадному збудженні	321
4.6.	Антистоксова люмінесценція	325
	4.6.1. Правило Стокса-Ломмеля	325
	4.6.2. Люмінофори з рідкісноземельними	327

елементами	
4.6.3. Додавання енергії збудження (кооперативна люмінесценція)	328
4.6.4. Сенсibilізоване додавання енергії збудження	331
4.7. Ап-конверсія	332
4.8. Квантове різання	337
4.9. Електронні стани активаторів у кристалічному полі	343
4.9.1. Випадок цілого J	343
4.9.2. Випадок напівцілого J	348
4.9.3. Обернення часу і теорема Крамерса	352
4.9.4. Матриця повороту навколо осі довільної орієнтації	360
Контрольні запитання до глави 4.	365

Глава 5. Багатофотонні переходи

5.1. Види багатофотонних переходів	367
5.2. Імовірність двофотонного поглинання	372
5.3. Правило спільного третього рівня	380
5.4. Поширення світла у середовищах з двофотонним поглинанням	382
5.5. Двофотонне поглинання як непараметричний $\chi^{(3)}$ -процес	387
5.6. Метод Z-сканування	390
5.7. Двофотонне збудження люмінесценції	395
5.8. Двофотонна спектроскопія з усуненням доплерівського розширення	404
5.9. Метод (2+1)–фотонного резонансу	409
5.10. Багатофотонна іонізація атомів	412
5.11. Двофотонна люмінесцентна мікроскопія	416
5.12. Багатофотонна полімеризація	421
5.13. Спонтанне двофотонне випромінювання	423
5.14. Гіперкомбінаційне розсіяння світла	429
5.15. Активна спектроскопія комбінаційного	431

розсіяння світла	
5.15.1. Класична інтерпретація АСКР	434
5.15.2. АСКР як чотирифотонний процес	443
Контрольні запитання до глави 5.	447
Література	448

Передмова

У сучасній експериментальній фізиці застосування лазерів в наукових дослідженнях набуло без перебільшення масового характеру. Різноманітні джерела лазерного випромінювання з успіхом посіли гідне місце в наукових установках в дослідницьких лабораторіях в усьому світі. Будучи дітищем оптиків і радіофізиків, лазери давно вийшли з колиски і стали звичними інструментами дослідників практично в усіх галузях фізики. Надзвичайно важливу роль відіграють лазери в галузі оптичної спектроскопії. Саме лазерам оптична спектроскопія завдячує за свій бурхливий розвиток протягом останніх декількох десятиків років.

Стрімкий розвиток оптичної спектроскопії зумовлює значні труднощі, з якими стикаються освітяни при підготовці фахівців у цій галузі. В навчальному процесі відчувається гостра нестача навчально-методичної літератури, яка б повною мірою відповідала умовам сучасності, вчасно відслідковувала тенденції розвитку галузі і знайомила студентів не тільки з класичними, але і з сучасними досягненнями лазерної спектроскопії.

У даному навчальному посібнику узагальнено багаторічний досвід авторів з читання лекцій з дисципліни “Лазерна спектроскопія” для студентів старших курсів на кафедрі оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Започаткований на кафедрі оптики ще в сімдесятих роках минулого сторіччя, цей лекційний курс постійно змінювався і поглиблювався, відслідковуючи нові досягнення в галузі оптичної спектроскопії і фізики лазерів. В результаті на кафедрі сформувалась діюча програма даного курсу, яка і склала кістяк даного навчального посібника.

Авторам не відомі аналогічні підручники чи посібники в галузі лазерної спектроскопії, видані в Україні. Зважаючи на цю обставину, важливим моментом став відбір матеріалу для включення до посібника. Варто підкреслити, що даний посібник ні в якому разі не претендує на всебічне висвітлення усіх

відомих методів застосування лазерів у фізичних дослідженнях. Більше того, навіть у відносно вузькій галузі оптичної спектроскопії розмаїття “лазерних” методів настільки велике, що автори одразу відкинули ідею максимального охоплення усіх цих методів в одній книзі. По-перше, це з очевидністю зумовлено обмеженням об’ємом видання. По-друге, дана книга представляє собою посібник для студентів, а не довідник чи енциклопедію. Відбір матеріалу і його представлення головним чином зумовлені бажанням створити у студентів цілісну картину сучасних уявлень про фізичні процеси і моделі взаємодії світла з речовиною. Зважаючи на це, ряд спрощень і обмежень, застосованих у даному посібнику, видаються авторам прийнятними і доцільними.

У посібнику викладено основні модельні уявлення про процеси взаємодії світла з речовиною, які зазвичай проявляються в оптичних спектроскопічних експериментах. При цьому, крім традиційних загальновідомих моделей, представлених в класичних посібниках зі спектроскопії, до даної книги включено ряд прикладів сучасних досягнень в галузі лазерної спектроскопії, які ще не знайшли свого місця в навчальній та методичній літературі з фізики. Зважаючи на цю обставину, до списку рекомендованої літератури, наведеного в кінці посібника, автори додатково включили ряд оглядових робіт, ознайомлення з якими дозволить читачам глибше вивчити ту чи іншу конкретну проблему. Очевидно, наведений список літератури не претендує на повноту та вичерпність.

Зважаючи на традиції, які з плином часу склалися в галузі атомної фізики і спектроскопії, в даному посібнику використовується гауссова система одиниць, яка дозволяє зробити формули та рівняння більш прозорими. У той же час, чисельні оцінки наводяться в одиницях СІ.

Даний посібник розрахований на студентів фізичних факультетів “класичних” університетів, знайомих з курсом загальної фізики (розділи “Оптика” і “Атомна фізика”), а також з основами квантової механіки і фізики лазерів (квантової електроніки). Знання студентами основ класичної нелінійної оптики не є обов’язковим, але сприятиме покращенню

сприйняття і осмислення студентами матеріалу, викладеного в даній книзі.

Автори сподіваються, що дана книга може бути корисною також для аспірантів і науковців фізичних спеціальностей.

Глава 1. Лазерна спектроскопія високої роздільної здатності

1.1. Фізичні механізми розширення спектральних ліній

Відомо, що енергія електрона, яка відповідає його стаціонарному стану в атомі, може приймати не будь-які значення, а лише строго обмежений ряд значень, які випливають з розв'язку відповідного стаціонарного рівняння Шредінгера (E. Schrödinger) або задачі на власні функції і власні значення оператора Гамільтона (W.R. Hamilton). У кожного елемента з таблиці Менделєєва є свій унікальний перелік дозволених значень енергії електронів, тобто своя унікальна енергетична структура. Енергетичну структуру атомів зазвичай зображують у вигляді наочної картини – набору горизонтальних ліній, які називаються енергетичними рівнями. Тут виникає логічне запитання – а наскільки тонкими лініями слід зображати енергетичні рівні? Якщо вони не нескінченно тонкі, то які фізичні механізми зумовлюють ширину енергетичного рівня?

З питанням про ширину енергетичних рівнів тісно пов'язане питання про ширину спектральних ліній. Якщо енергетичні рівні мають скінченну (ненульову) ширину, то спектр випромінювання буде мати скінченне розширення, зумовлене шириною енергетичних рівнів (рис.1.1). На рис.1.1 відстань між енергетичними рівнями відповідає частоті ω_0 . Ця відстань визначає положення спектральної лінії у спектрі випромінювання. Випадок нескінченно вузького рівня відповідає (згідно зі співвідношенням невизначеностей Гейзенберга) нескінченному часу життя на рівні, тобто переходи з такого рівня є забороненими. У випадку розширених рівнів (рис.1.1) спектр випромінювання представляє собою плавну криву з максимумом, ширина якої визначається сумою ширин рівнів $\Delta E_1 + \Delta E_2$.

Варто нагадати, що спектри випромінювання зазвичай представляють як залежність спектральної густини потужності випромінювання від відповідної спектральної змінної.

Спектральна густина потужності випромінювання – це похідна від потужності по спектральній змінній. За спектральну змінну часто обирають частоту світла, довжину хвилі, хвильове число, енергію фотона. Наприклад, на рис.1.1 у ролі спектральної змінної виступає частота фотона ω , тобто величина I_ω представляє собою похідну від потужності світіння I по частоті ω . Іноді замість потужності в спектрах випромінювання застосовують інші фізичні величини, наприклад, інтенсивність випромінювання, яскравість джерела світіння, або характеристику електромагнітного випромінювання – об’ємну густину його енергії. Іноді зручним представленням спектрів випромінювання є їх представлення у вигляді функцій розподілу фотонів по енергіям, по частотам, тощо. Представлення спектру випромінювання у вигляді функції розподілу для фотонів є досить наочним і корисним для багатьох застосувань.

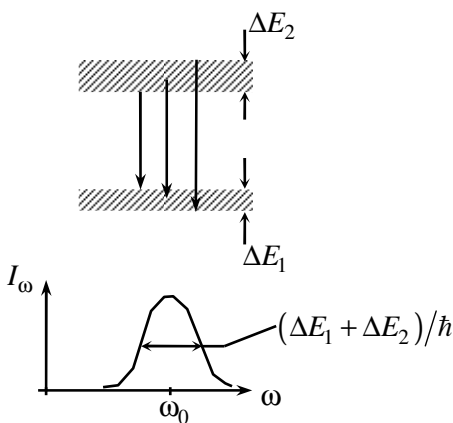


Рис.1.1. Розширені рівні енергії і відповідний спектр випромінювання.

I_ω – спектральна густина потужності випромінювання.

У багатьох фізичних моделях, які описують взаємодію електромагнітного випромінювання з речовиною, розглядають окремо узятий атом (молекулу, тощо), вміщений у зовнішнє

поле. У той же час на експерименті зазвичай працюють не з окремим атомом, а реєструють спектр ансамблю атомів. Отже, логічно виникає запитання – а чи буде спектр ансамблю атомів таким самим, як спектр окремого атома за даних умов експерименту? Залежно від відповіді на це запитання, різні фізичні механізми розширення спектральних ліній можна розділити на дві групи. Якщо спектр окремого атома збігається зі спектром ансамблю, розширення називають *однорідним*, а якщо не збігається – *неоднорідним*. На практиці зустрічаються обидва типи розширення. Більше того, непоодинокі ситуації, коли в одному об'єкті одночасно “співпрацюють” декілька механізмів розширення, як однорідного, так і неоднорідного.

В подальших параграфах розглядаються основні фізичні механізми розширення спектральних ліній в газах. При цьому розгляд обмежено лише газами, оскільки в них спектральні лінії зазвичай набагато вужчі, ніж в конденсованих середовищах. Саме в газах реалізуються найбільш вузькі резонанси в оптичному діапазоні частот, що дає можливість повною мірою проявитись усім основним позитивним якостям методів сучасної лазерної спектроскопії високої роздільної здатності.

1.2. Радіаційне розширення

Спочатку скористаємось простою і широко відомою квантово-механічною моделлю, згідно з якою кожному енергетичному рівню відповідає свій стаціонарний стан електрона в атомі. Найнижчий енергетичний рівень відповідає так званому основному стану, а усі інші рівні – збудженим станам атома. При цьому вважається, що існує певний час перебування атома в збудженому стані. Для різних збуджених станів цей час різний, він може дорівнювати наносекундам, мікросекундам, мілісекундам, тощо. Зараз для нас важливо, що цей час не нескінченно довгий, а має скінченне значення.

Згадаємо відоме квантово-механічне співвідношення невизначеностей Гейзенберга (W.K. Heisenberg) для енергії і часу

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \langle (\Delta t)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (1.1)$$

Якщо в ролі Δt використати час життя атома в збудженому стані, то зі співвідношення невизначеностей (1.1) можна отримати невизначеність енергії, що, очевидно, можна використати як наближену оцінку величини розширення відповідного енергетичного рівня. Отже, енергетичний рівень є розширеним просто завдяки тому, що час життя атома у відповідному стаціонарному стані – скінченний. Причому чим коротший час життя – тим більше розширений відповідний енергетичний рівень. Наприклад, збуджений стан атома водню $2^2S_{1/2}$ має час життя близько 1/7 секунди, що дозволяє оцінити ширину відповідного енергетичного рівня (в одиницях частоти) близько 1.3 Гц. Це дуже мала величина, особливо порівняно з частотою випромінювання, яка для переходу $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ складає близько $2.5 \cdot 10^{15}$ Гц.

Модель, якою ми щойно скористались і яка розглядає стаціонарні стани зі скінченням часом життя, має один формальний недолік. Скінченний час життя атома в збудженому стаціонарному стані свідчить про те, що, строго кажучи, цей стан не є стаціонарним. Дійсно, за формальною ознакою, якщо стан – стаціонарний, то він повинен існувати нескінченно довго, оскільки рівняння, яке описує стаціонарні стани – це стаціонарне рівняння Шредінгера з гамільтоніаном, який не залежить від часу. Тим не менше, зазначений недолік моделі, що розглядається, часто вважають несуттєвим і моделлю широко користуються в багатьох розділах фізики. Модель короткоживучих стаціонарних станів досить зручна і добре відповідає реальній ситуації, коли атоми мають скінченні тривалості життя в збуджених станах.

Щойно розглянутий механізм розширення спектральних ліній внаслідок скінченного часу життя в збудженому стані отримав назву *радіаційного розширення*. Логіку такої назви можна зрозуміти, якщо розглянути класичне тлумачення цього механізму. Розглянемо класичну одновимірну модель, згідно з

якою атом, який випромінює світло, може бути представлений диполем p , який осцилює на частоті ω_0 згідно з виразом

$$p(t) = ex(t) = eX \cos \omega_0 t. \quad (1.2)$$

Ці осциляції зумовлені рухом електрона, координата якого, x , осцилює з амплітудою X . Тут e - заряд електрона.

Оскільки в даному випадку заряджена частинка (електрон) рухається з прискоренням, згідно із законами класичної електродинаміки буде випромінюватись електромагнітне випромінювання, потужність якого, w , може бути розрахована за допомогою відомої формули Герца (H.R. Hertz)

$$w = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 p}{dt^2} \right|^2, \quad (1.3)$$

де c – швидкість світла.

Запишемо рівняння балансу енергії, згідно з яким зміна енергії атома зумовлена втратами на випромінювання

$$dE = -\bar{w} dt. \quad (1.4)$$

Тут E – енергія диполя-осцилятора, $\bar{w}$ – середня за період коливання потужність, що втрачається диполем внаслідок випромінювання. Середню за період коливання потужність випромінювання легко знайти, скориставшись виразами (1.2) та (1.3), а запас енергії осцилятора можна представити як максимальне значення кінетичної енергії осцилятора

$$E = \frac{m_e}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)_{\max}^2 = \frac{m_e X^2 \omega_0^2}{2}.$$

Тут m_e – маса електрона. Тоді з (1.4) отримаємо диференціальне рівняння відносно невідомої функції $X^2(t)$, яке призводить до такого розв'язку

$$X(t) = X_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2} t\right),$$

де введене позначення

$$\gamma = \frac{2e^2 \omega_0^2}{3m_e c^3}. \quad (1.5)$$

Таким чином, амплітуда X осциляцій електрона з часом зменшується за експоненціальним законом, тобто осциляції загасають внаслідок радіаційної втрати енергії. Отже, такий диполь випромінює електромагнітну хвилю, амплітуда якої загасає з часом з швидкістю $\gamma/2$ (рис.1.2). Представимо осциляції напруженості електричного поля цієї хвилі у певній точці простору виразом

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{2}t + i\omega_0 t\right), \quad (1.6)$$

а залежність інтенсивності від часу – виразом

$$\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^*(t) \sim I(t) = I_0 \exp(-\gamma t)$$

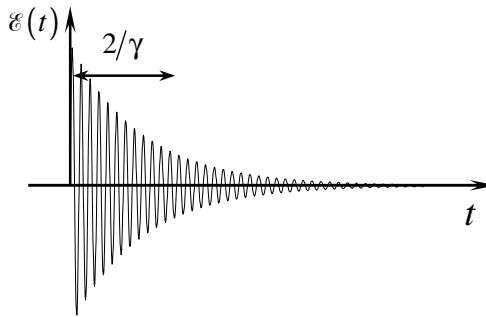


Рис.1.2. Залежність напруженості поля від часу у хвилі, що випромінюється диполем згідно з виразом (1.6).

Спектр $\mathcal{E}_\omega$ сигналу (1.6) легко знайти, скориставшись теоремою Фур'є. Звідси отримаємо спектр інтенсивності випромінювання диполя (з точністю до сталого множника)

$$I_\omega \sim \mathcal{E}_\omega \mathcal{E}_\omega^* = \frac{\text{const}}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}. \quad (1.7)$$

Графік отриманого виразу (1.7) представляє собою плавну криву з максимумом на частоті $\omega = \omega_0$ (рис.1.3). Функцію (1.7) називають *контуром Лоренца* (Н.А. Lorentz).

Крім частоти максимуму $\omega = \omega_0$ спектру (1.7), важливою характеристикою є так звана *напівширина* спектру. Надалі під напівшириною будемо розуміти повну ширину спектру, виміряну на рівні половини максимальної висоти, як зображено на рис.1.3. В англomовній літературі такий напівширині відповідає загальноприйнята аббревіатура FWHM (full width at half-maximum).

Напівширину $\Delta\omega_p$ спектру (1.7) можна знайти, скориставшись очевидним виразом (див. рис.1.3)

$$I_{\omega}\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega_p}{2}\right) = \frac{1}{2} I_{\omega}(\omega_0). \quad (1.8)$$

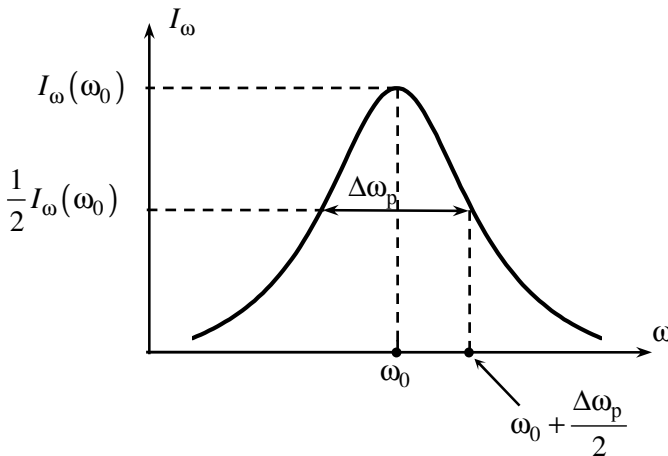


Рис.1.3. До розрахунку напівширини $\Delta\omega_p$ лоренцева контура.

Підставимо (1.7) у (1.8) і після нескладних перетворень отримаємо

$$\Delta\omega_p = \gamma, \quad (1.9)$$

тобто у розглядуваному випадку радіаційного розширення напівширина спектру за величиною збігається з константою

швидкості загасання світіння. Радіаційну ширину спектральних ліній $\Delta\omega_p$ часто називають також *природною шириною* (natural linewidth).

Таким чином, чим швидше загасають коливання диполя, тим більше розширений спектр його випромінювання. Або, іншими словами, чим коротший час життя диполя, тим ширше спектр його випромінювання. Таке твердження повністю узгоджується з висновком, який ми отримали вище з використанням співвідношення невизначеностей (1.1).

Нарешті, зазначимо, що розглянутий випадок радіаційного розширення спектральних ліній є типовим прикладом *однорідного розширення*. В цьому випадку спектр ансамблю збігається зі спектрами усіх його окремих атомів, оскільки усі атоми знаходяться в однакових умовах, усі вони випромінюють сигнали, наведені на рис.1.2, які загасають з однаковими швидкостями γ згідно з (1.5).

1.3. Розширення внаслідок зіткнень

Розглянемо ансамбль атомів, температура якого дорівнює T . Внаслідок хаотичного теплового руху частинок в ансамблі відбуваються численні зіткнення атомів між собою і зі стінками посудини, у якій міститься ансамбль. Середня довжина вільного пробігу атомів між послідовними зіткненнями, $\bar{l}$, як відомо, може бути оцінена за формулою

$$\bar{l} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N}, \quad (1.10)$$

де k_B – стала Больцмана, d – ефективний діаметр атома, p – тиск газу, N – концентрація атомів. Звідси, знаючи середню швидкість руху атомів при даній температурі, можна оцінити середній час життя атома між зіткненнями. Наприклад, при кімнатній температурі і тиску, близькому до атмосферного, час життя атома між послідовними зіткненнями може становити

частки наносекунди. При зменшенні тиску газу цей час суттєво зростає.

Припустимо, що ансамбль, який ми розглядаємо, складається з атомів, які перебувають в однакових збуджених станах, час життя яких значно перевищує середній час між зіткненнями. В такому випадку життя атома в ансамблі можна наочно уявити собі наступним чином. Атом випромінює електромагнітну хвилю на частоті ω_0 і рухається, періодично зіштовхуючись з сусідніми атомами. Взаємодію атомів в момент зіткнення можна представити як випадковий збій фази випромінювання атома. Зрозуміло, таке представлення є наближеним, але навіть таке спрощене представлення приведе нас до висновків, які добре узгоджуються з експериментом.

Таким чином, будемо вважати, що в ансамблі кожен атом випромінює електромагнітну хвилю, фаза якої хаотично змінюється в моменти зіткнень. Іншими словами, атом випромінює послідовність цугів з випадковими фазами, наприклад, як зображено на рис.1.4.

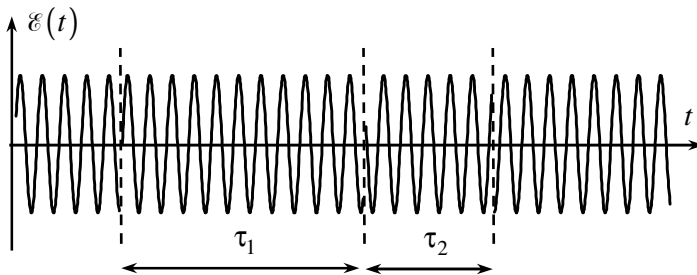


Рис.1.4. Випромінювання цугів з випадковими фазами внаслідок зіткнень атомів.

Спектр одного цугу тривалістю τ легко знайти за допомогою теореми Фур'є як спектр синусоїдального сигналу, обмеженого у часі в інтервалі від $-\tau/2$ до $\tau/2$. Можна переконатись, що цей спектр представляє собою функцію

$$a_{\omega} = \text{const} \cdot \tau^2 \frac{\sin^2 \left[(\omega_0 - \omega) \frac{\tau}{2} \right]}{\left[(\omega_0 - \omega) \frac{\tau}{2} \right]^2}. \quad (1.11)$$

Тривалість цугу є випадковою величиною, для якої існує відповідна функція розподілу

$$f_{\tau} = \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{\tau}{\tau_0} \right). \quad (1.12)$$

Тут τ_0 визначається зі співвідношення

$$\bar{l} = u\tau_0 = \tau_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{M}}, \quad (1.13)$$

де u – найімовірніша швидкість теплового руху атомів за даної температури, M – маса атома.

Користуючись (1.11) та (1.12), знайдемо спектр ансамблю

$$I_{\omega} = \text{const} \cdot \int_0^{\infty} a_{\omega} f_{\tau} d\tau = \frac{\text{const}}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau_0^2}. \quad (1.14)$$

Таким чином, розглянутий механізм *розширення внаслідок зіткнень* (collisional broadening) зумовлює лоренцеву форму спектральної лінії (1.14). Напівширину цього спектру $\Delta\omega_3$ можна знайти аналогічно (1.8)

$$\Delta\omega_3 = \frac{2}{\tau_0}. \quad (1.15)$$

Звідси видно, що напівширина спектральної лінії $\Delta\omega_3$ визначається середньою тривалістю цугу τ_0 .

Згідно з виразами (1.10) та (1.13), величина розширення внаслідок зіткнень залежить від параметрів стану газу (тиску, температури). Якщо концентрація частинок залишається незмінною, з (1.10) випливає, що середня довжина вільного пробігу також не змінюється. В такому випадку величина розширення пропорційна кореню квадратному з термодинамічної температури газу. Цією обставиною можна

скористатись на експерименті для зменшення розширення спектральних ліній.

В деяких випадках при проведенні експериментів можуть скластись умови, коли розширення спектральної лінії буде визначатись не середньою довжиною вільного пробігу, а, наприклад, розмірами кювети з газом. Така ситуація може скластись при дослідженні розріджених газів в тонких кюветах. Інший приклад: іноді виникає ситуація, коли вузьким лазерним пучком діаметром d зондують об'єкт (газ), у якому довжина вільного пробігу молекул (атомів) перевищує діаметр пучка (рис.1.5). В такому випадку спостережуване на експерименті розширення спектральної лінії поглинання буде визначатись не середнім часом життя між зіткненнями, а середнім часом прольоту атомів (молекул) через лазерний пучок. Таким чином виникає розширення, зумовлене скінченним часом взаємодії частинки з променем. Таке розширення називають *прольотним розширенням* (time-of-flight broadening).

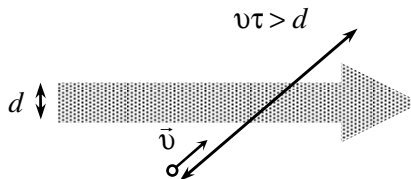


Рис.1.5. Перетин частинкою лазерного променя.

1.4. Доплерівське розширення

В оптиці добре відомий ефект Допплера (С. Doppler), суть якого полягає в наступному. Нехай атом рухається з швидкістю v і при цьому випромінює електромагнітну хвилю (рис.1.6). Атомну частоту, як і раніше, позначимо ω_0 . Випромінювання атома реєструє фотоприймач (спектрометр), здатний визначати частоту електромагнітних хвиль, які на нього потрапляють. Напрямок спостереження задамо ортом $\vec{n}$ (рис.1.6). Внаслідок ефекту Допплера, частота світла, яку зареєструє спектрометр,

буде відрізнятись від атомної частоти ω_0 згідно зі співвідношенням

$$\omega_D = \omega_0 \left(1 - \frac{\vec{n} \cdot \vec{v}}{c} \right), \quad (1.16)$$

де ω_D – частота, яку зареєструє фотоприймач, c – швидкість світла. Згідно з (1.16), доплерівська зміна частоти залежить від величини і знаку проекції швидкості польоту атома на напрямок спостереження. У випадку, зображеному на рис.1.6, частота, яку зареєструє фотоприймач, буде вищою за атомну частоту, $\omega_D > \omega_0$.

У розглянутому випадку доплерівський зсув частоти визначається проекцією швидкості атома на напрямок спостереження. Важливо, що ефект проявляється лише у випадку, коли атом має поздовжню компоненту руху у напрямку на фотоприймач. Такий ефект називають *поздовжнім* (або *лінійним*) *ефектом Доплера*. Якщо атом рухається перпендикулярно до напрямку спостереження, отримаємо $\vec{n} \cdot \vec{v} = 0$, тобто згідно з (1.16) зсув частоти не спостерігається.

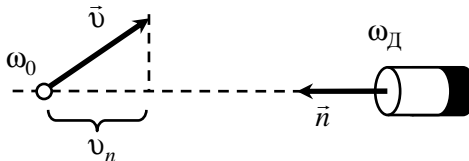


Рис.1.6. Поздовжній ефект Доплера і випромінювання атома.

Крім щойно розглянутого поздовжнього ефекту, існує також і поперечний (або квадратичний) ефект Доплера. Він полягає у “червоному” зсуві частоти в системі відліку, зв’язаний з приймачем, незалежно від напрямку руху атома, який випромінює світло. На відміну від поздовжнього ефекту Доплера, в якому зсув частоти пропорційний відношенню v_n/c , поперечний ефект Доплера дає зсув, який визначається

$(v/c)^2$. Завдяки цьому, для типових теплових швидкостей атомів поперечний ефект Допплера в оптичному діапазоні практично непомітний. Поперечний ефект Допплера спостерігається, наприклад, у дослідах з каналовими променями. У подальшому розгляді у даному посібнику поперечний ефект Допплера до уваги не береться.

В атомному ансамблі при температурі T різні атоми рухаються в різних напрямках з різними швидкостями по відношенню до фотоприймача, внаслідок чого спектр випромінювання ансамблю представляє собою суму неоднакових спектрів випромінювання окремих атомів. Таким чином, в результаті дії ефекту Допплера спектр ансамблю буди ширший, ніж спектри окремих атомів, тобто можна вести мову про ще один фізичний механізм розширення спектральних ліній – так зване *доплерівське розширення*. Очевидно, що доплерівське розширення є типовим прикладом неоднорідного розширення, оскільки в даному випадку спектр ансамблю не збігається зі спектром випромінювання окремого атома.

Спробуємо отримати вираз для спектру ансамблю атомів з урахуванням доплерівського механізму розширення. Для спрощення знехтуємо усіма механізмами розширення, крім доплерівського. В такому разі можна скористатись моделлю, згідно з якою атоми в ансамблі випромінюють монохроматичне випромінювання і при цьому хаотично рухаються, але без зіткнень. В такому випадку спектр одного атома можна представити дельта-функцією на доплерівській частоті, тобто

$$a_{\omega} = \delta(\omega - \omega_0(1 + v_n/c)),$$

де $v_n = -\vec{v} \cdot \vec{n}$ – проекція швидкості на виділений напрямок. Щоб знайти спектр усього ансамблю, проведемо інтегрування, скориставшись відомим виразом для максвелівської функції розподілу атомів за проекціями швидкості

$$f(v_n) = \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{M v_n^2}{2k_B T}\right), \quad (1.17)$$

де M – маса атома. Тоді спектр світіння ансамблю можна представити

$$I_{\omega} = \text{const} \cdot \int \delta(\omega - \omega_0(1 + v_n/c)) f(v_n) dv_n.$$

Звідси, прирівнявши аргумент дельта-функції нулю і скориставшись її відомими властивостями, отримаємо шуканий спектр випромінювання ансамблю

$$I_{\omega} = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{c^2}{\omega_0^2 u^2} (\omega - \omega_0)^2 \right]. \quad (1.18)$$

Таким чином, неоднорідне розширення, зумовлене ефектом Допплера, приводить до гауссової (J.C.F. Gauß) форми спектральної лінії (1.18). Напівширину спектру (1.18) можна знайти згідно з (1.8)

$$\Delta\omega_D = \omega_0 \frac{u}{c} 2\sqrt{\ln 2}. \quad (1.19)$$

Зробимо елементарну чисельну оцінку величини $\Delta\omega_D$. Наприклад, для атомів натрію ($M=23$ а.о.м.) за нормальних умов ($T \sim 300$ K) найімовірніша швидкість теплового руху становить близько 450 м/с. Звідси з (1.19) отримаємо $\Delta\omega_D/\omega_0 \approx 2.5 \cdot 10^{-6}$. Отримана оцінка доплерівського розширення є досить значною порівняно з внесками інших механізмів розширення за звичайних умов експериментів. Наведена оцінка свідчить, що в багатьох практично важливих випадках доплерівський механізм дає основний внесок у розширення спектральних ліній у газах.

З (1.19) видно, що величина доплерівського розширення залежить, по-перше, від атомної частоти переходу ω_0 , і, по-друге, від найімовірнішої теплової швидкості атомів u , яка, у свою чергу, пропорційна кореню квадратному з температури газу і обернено пропорційна кореню з маси атома. Звідси випливає, що одним з можливих кроків у спробі зменшити вплив доплерівського розширення може бути охолодження об'єкта досліджень. Такий підхід часто використовують при проведенні прецизійних спектральних вимірювань. Загальновідомим прикладом є застосування спектральних газорозрядних ламп з холодним катодом.

Проблема усунення доплерівського розширення була і залишається актуальною у спектроскопії високої роздільної здатності. Крім метода охолодження, існує багато інших методів, які дозволяють на багато порядків зменшити величину розширення спектральної лінії, зумовленого ефектом Доплера. Наприклад, широкого розповсюдження набули методи атомного пучка, методи насичення поглинання, методи двофотонного поглинання, тощо. Деякі з цих методів будуть розглянуті у наступних параграфах.

Гауссова форма спектральної лінії, яка виникає при неоднорідному розширенні, помітно відрізняється від лоренцевої форми, яка є характерною для однорідного розширення. Для порівняння на рис.1.7 на одному графіку наведено криву Гаусса і криву Лоренца. Обидві криві на рисунку побудовані так, що мають однакову висоту у максимумі і однакову напівширину. З рисунку видно, що відмінність між гауссовим і лоренцевим контурами найбільш помітна на схилах кривих, там, де відстань від максимуму значно перевищує величину напівширини кривої. Зокрема, на далеких схилах лоренцева крива дає більший внесок, ніж гауссова.

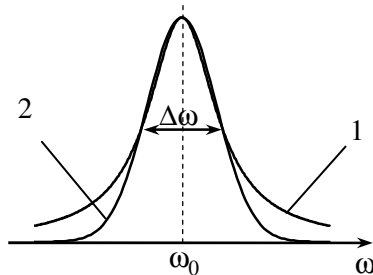


Рис.1.7. Нормовані за максимумом контури Лоренца (1) і Гаусса (2) з однаковою напівшириною $\Delta\omega$.

Наприклад, нехай в атомному ансамблі одночасно діють два механізми розширення – доплерівське (неоднорідне) і радіаційне (однорідне) розширення. При цьому, навіть якщо доплерівська ширина перевищує радіаційну, на далеких схилах

спектральної лінії можна спостерігати гіперболічну (лоренцеву) поведінку спектрального контуру.

У випадку, якщо за певних умов експерименту в атомному ансамблі механізми однорідного і неоднорідного розширення дають внески одного порядку величини в сумарне розширення спектральної лінії, для опису таких ситуацій застосовують так званий *контур Фойгта* (W. Voigt). Розглянемо ансамбль атомів, у якого однорідне розширення можна представити контуром Лоренца (1.7), а неоднорідне – контуром Гауса (1.18). Сукупну дію однорідного і неоднорідного механізмів розширення можна представити згортоку функцій (1.7) та (1.18) (згідно з рис.1.8)

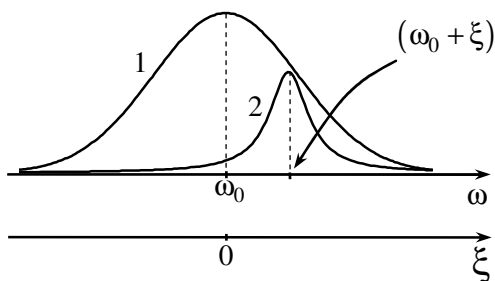


Рис.1.8. До розрахунку виразу для контуру Фойгта. 1 – контур Гауса, 2 – контур Лоренца. ξ – змінна інтегрування.

$$I_{\omega} = \text{const} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{c^2}{\omega_0^2 u^2} \xi^2\right)}{(\omega - \omega_0 - \xi)^2 + \gamma^2/4} d\xi. \quad (1.20)$$

З (1.20) шляхом заміни змінних можна отримати контур Фойгта у загальноприйнятому вигляді

$$I_{\Omega} = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\Omega - y)^2} dy, \quad (1.21)$$

де

$$a = \frac{\gamma\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_{\text{Д}}},$$

$$\Omega = (\omega - \omega_0) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_{\text{Д}}},$$

$$y = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\omega_{\text{Д}}} \xi.$$

Уведений таким чином параметр a визначається відношенням ширин лоренцева γ і гауссова $\Delta\omega_{\text{Д}}$ контурів, які увійшли у згортку (1.20). При невеликих значеннях параметра a змішаний контур (1.21) практично збігається з доплерівським контуром в області поблизу максимуму кривої, тоді як на віддалених від максимуму схилах змішаний контур поводить себе як лоренцева крива.

1.5. Польове розширення

Розглянемо атом, який має два невироджені енергетичні рівні: E_1 та E_2 (дворівневий атом). Нехай атом перебуває у збудженому стані (на верхньому енергетичному рівні E_2). Для характеризування імовірності спонтанного випромінювання (імовірності переходу з верхнього рівня на нижчий $E_2 \rightarrow E_1$) вводять так званий коефіцієнт Ейнштейна A , який визначається характеристикою атома – середнім часом життя атома в збудженому стані 2

$$A = \frac{1}{\tau}. \quad (1.22)$$

Отже, як було з'ясовано вище, коефіцієнт Ейнштейна A для спонтанних переходів по суті представляє собою радіаційну ширину спектра випромінювання атомів.

Вмістимо згаданий дворівневий атом в поле світлової хвилі, частота якої збігається з частотою переходу між рівнями атома, $\hbar\omega = \hbar\omega_0 = E_2 - E_1$. У резонансному світловому полі можуть

відбуватись процеси вимушеного випромінювання. Вимушене випромінювання можна представити так, наче коливання поля світлової хвилі стимулюють випромінювання фотона атомом. На відміну від спонтанного випромінювання, імовірність вимушеного випромінювання визначається як властивостями атома, так і властивостями електромагнітного поля. Зазвичай імовірність вимушеного випромінювання представляють у вигляді добутку $\rho_v B$, де властивості атома враховані шляхом введення спеціального коефіцієнта – так званого коефіцієнта Ейнштейна B , а електромагнітне поле характеризується спектральною густиною енергії ρ_v .

Варто нагадати, що об'ємна густина енергії електромагнітного поля ρ визначається

$$\rho = \frac{dE}{dV} = \frac{1}{8\pi} (\vec{D}\vec{\mathcal{E}} + \vec{B}\vec{H}), \quad (1.23)$$

де E – енергія поля, V – об'єм, який займає поле, $\vec{D}$, $\vec{B}$ – електрична і магнітна індукція, $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{H}$ – напруженість електричного і магнітного поля. Для електромагнітних хвиль у вакуумі ($\epsilon = 1$, $\mu = 1$) можна скористатись співвідношенням

$$|\vec{\mathcal{E}}| = |\vec{H}|.$$

Отже, замість виразу (1.23) можна використати

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \mathcal{E}^2. \quad (1.24)$$

Спектральний розподіл об'ємної густини енергії поля представляють у вигляді похідної від ρ по спектральному аргументу, наприклад, по частоті ν

$$\rho_v = \frac{d\rho}{d\nu}. \quad (1.25)$$

Уведена таким чином величина ρ_v представляє собою спектральну густину об'ємної густини енергії електромагнітного поля. Скорочено її часто називають *спектральною густиною енергії*.

Таким чином, імовірність вимушеного випромінювання представимо у вигляді добутку $\rho_v B$. Сумарна імовірність розпаду збудженого стану може бути представлена сумою ймовірностей спонтанного і вимушеного випромінювання, тобто $(A + \rho_v B)$. Очевидно, вимушене випромінювання під дією поля світлової хвилі призводить до скорочення часу існування збудженого стану атома і, як наслідок, до розширення відповідного енергетичного рівня, що проявляється у розширенні спектру випромінювання атома. Такий механізм розширення називають *польовим розширенням*.

Як оцінку величини польового розширення $\Delta\omega_n$ використаємо величину імовірності вимушеного випромінювання

$$\Delta\omega_n = \rho_v B. \quad (1.26)$$

Скористаємось відомим співвідношенням між коефіцієнтами Ейнштейна для невинроджених рівнів

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B. \quad (1.27)$$

Крім того, використаємо відомий вираз для коефіцієнта Ейнштейна A через матричний елемент переходу p_{21}

$$A = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |p_{21}|^2. \quad (1.28)$$

Нарешті, оцінимо спектральну густину енергії ρ_v у припущенні, що ширина спектру випромінювання збігається з шуканою величиною $\Delta\omega_n$, тобто

$$\rho_v = \frac{\rho}{\Delta\nu_n} = \frac{\varepsilon^2/4\pi}{\Delta\omega_n/2\pi}. \quad (1.29)$$

Підставимо (1.27), (1.28), (1.29) в (1.26) і після алгебраїчних перетворень отримаємо наближений вираз для величини польового розширення

$$\Delta\omega_n \approx \frac{\varepsilon p_{21}}{\hbar}. \quad (1.30)$$

Таким чином, величина польового розширення пропорційна напруженості електричного поля світлової хвилі і матричному елементу переходу. Іншими словами, польове розширення $\hbar\Delta\omega_{\text{п}}$ за порядком величини збігається з енергією взаємодії індукованого світлом дипольного моменту атома p_{21} з електричним полем світлової хвилі напруженістю $\mathcal{E}$. Типове значення величини польового розширення становить близько 10 кГц при інтенсивності лазерного випромінювання порядку 1 МВт/см².

1.6. Штарківське розширення

Одним із загальновідомих проявів ефекту Штарка (J. Stark) в оптичній спектроскопії є так зване *штарківське розширення* спектральних ліній. Цей механізм розширення є особливо актуальним для спектральних ліній плазми. Штарківське розширення є прикладом, коли процес зіткнення частинок в ансамблі можна вважати тривалим (повільним), а інтервали між зіткненнями – короткими.

Теорія штарківського розширення досить складна. До уваги беруться такі аспекти, як теорія атомних спектрів, теорія атомних зіткнень, статистика мікрополя у плазмі, тощо. Контуру спектральної лінії у плазмі визначається багатьма параметрами, у тому числі концентрацією частинок, швидкостями електронів і іонів, напруженостями електричних і магнітних полів у плазмі, тощо. У свою чергу, форма контуру спектральної лінії дає важливу інформацію про властивості плазми і її взаємодію з окремим атомом.

Фізичний механізм штарківського розширення можна спрощено уявити собі наступним чином. Нехай вільний атом (осцилюючий диполь) випромінює електромагнітне випромінювання на частоті ω_0 . У плазмі відбуваються зіткнення атома з електронами і іонами. В даному випадку під зіткненням розуміємо процес, в якому електрон (іон) пролітає повз атом і своїм електричним полем впливає на положення

енергетичних рівнів атома. Цей вплив можна представити як зміну фази хвильової функції атома, а отже, і як збій фази коливань атомного диполя.

Процеси розширення спектральних ліній в плазмі складні і різноманітні. Щоб скласти уяву про їх складність, перелічимо лише деякі параметри, які впливають на результат. Залежно від відстані, на якій електрон (іон) пролетить повз атом (так звана прицільна відстань), зміна фази хвильової функції може набувати різних значень. Якщо ця зміна фази становить порядку π , відповідну прицільну відстань називають *радіусом Вайскопфа* ρ_B (V. Weisskopf). Відповідно вводять так званий

переріз оптичного зіткнення $\sigma_B = \pi \rho_B^2$, або переріз збою фази. Переріз оптичного зіткнення не збігається з газокінетичним перерізом. Важливим параметром, який впливає на розширення спектральних ліній, є також час зіткнення або обернена величина – частота Вайскопфа. Крім того, відповідно до перерізу оптичного зіткнення можна вести мову про об'єм взаємодії ρ_B^3 і про кількість частинок в цьому об'ємі $g = N \rho_B^3$ (тут N – концентрація частинок). Можливі випадки $g \gg 1$ та $g \ll 1$, коли з електроном (іоном) взаємодіє одночасно велика кількість частинок ($g \gg 1$) або коли взаємодія відбувається один-на-один ($g \ll 1$).

Щоб описати випромінювання світла ансамблем атомів, потрібно робити ряд припущень і спрощень, проводити усереднення і інтегрування, які потребують знання функцій розподілу частинок плазми по швидкостях і багато інших характеристик плазми. Кінець кінцем, контур спектральної лінії при штарківському розширенні в загальному випадку неможна подати у вигляді простої функції Лоренца або Гаусса. Форма контуру складним чином залежить від параметрів плазми. За певних умов форма контуру навіть несиметрична, коли схили спадають в один бік за степеневим законом, а в інший бік – за експоненціальним.

В одному з підходів до опису штарківського розширення спектральних ліній в плазмі покладається, що електричне поле в

околі даного атома є статичним, і що існує певний розподіл атомів у плазмі за величиною цього поля – так званий *розподіл Хольцмарка* (J. Holtzmark). Позначимо функцію цього розподілу $W(\varepsilon)$. Виявляється, в деяких випадках форму контуру спектральної лінії у плазмі можна представити у вигляді

$$I(\omega) = \text{const} \int_0^{\infty} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \text{const} \cdot \varepsilon)^2 + \tau_0^{-2}} W(\varepsilon) d\varepsilon,$$

де τ_0 – середній час вільного пробігу. Слід зазначити, розподіл Хольцмарка $W(\varepsilon)$ істотно відрізняється від Гауссова розподілу.

1.7. Спектроскопія усунення доплерівського розширення. Метод атомного пучка

У багатьох випадках на практиці доплерівський механізм виявляється основним механізмом розширення спектральних ліній в газах. Завдяки цьому в спектроскопії розроблено значну кількість прийомів, які дозволяють досліджувати тонку структуру енергетичних станів атомів незважаючи на сильне доплерівське розширення. В таких експериментах фактично відбувається усунення доплерівського розширення спектральних ліній, так, що роздільна здатність визначається іншими, менш “потужними” механізмами розширення. Такий напрямок у спектроскопії високої роздільної здатності отримав назву *спектроскопії усунення доплерівського розширення*, або *внутрішньодоплерівської спектроскопії* (Doppler-free spectroscopy). У наступних параграфах розглядаються фізичні принципи, на яких ґрунтуються найбільш широко вживані методи усунення доплерівського розширення спектральних ліній.

Першим кроком у боротьбі з доплерівським розширенням було застосування метода атомного пучка – основного метода боротьби з цим розширенням у ті часи, коли лазери ще не були винайдені.

Типова схема експерименту з атомним пучком наведена на рис.1.9. Атомний пучок зазвичай утворюють шляхом випаровування атомів з поверхні нагрітої речовини у вакуумі. Пучок формують за допомогою комбінації діафрагм. В результаті у реальному пучку атоми завжди рухаються в межах певного просторового кута, $\Delta\Omega$. Крім того, в реальному пучку атоми не моноенергетичні, а існує певний розподіл атомів за швидкостями (за кінетичними енергіями).

Зазвичай при роботі з атомними пучками використовують два основні спектральні методи спостереження: спостереження люмінесценції і спостереження поглинання. Зупинимось спочатку на методі спостереження люмінесценції атомного пучка. Для збудження люмінесценції атомів можна застосувати пучок світла підходящої частоти, який поширюється уздовж напрямку осі x перпендикулярно атомному пучку (рис.1.9). Люмінесценція атомів, яка виникає при такому збудженні, реєструється спектральною апаратурою (яку на рис.1.9 не показано) у напрямку, перпендикулярному до осі пучка (уздовж напрямку осі y на рис.1.9).

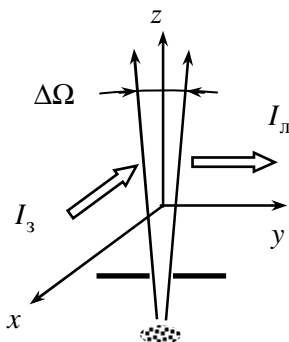


Рис.1.9. Схема спостереження люмінесценції атомного пучка.

Згідно зі схемою експерименту, наведеною на рис.1.9, проекція швидкості атомів на напрямок спостереження значною мірою обмежується завдяки невеликому куту розбіжності пучка, $\Delta\Omega$, що призводить до суттєвого зменшення величини

доплерівського розширення лінії люмінесценції. Якщо позначити $\delta\phi$ кут розхилу конусу пучка в площині ZOY (рис.1.9), то залишкове розширення лінії люмінесценції можна оцінити як

$$\delta\omega_D \approx \Delta\omega_D \cdot \delta\phi,$$

де $\Delta\omega_D$ визначається (1.19). Очевидно, в даному випадку повністю усунути доплерівське розширення неможливо через скінченність значення $\delta\phi$, що зумовлено технологією отримання атомного пучка.

Метод спостереження лінії поглинання з усуненням доплерівського розширення з використанням атомного пучка розглянемо на наступному прикладі. Нехай пучок атомів 2 поширюється вертикально вгору (рис.1.10). Світло від лампи 1 поширюється горизонтально, проходить крізь атомний пучок і реєструється спектрометром 3 з достатньо високою роздільною здатністю, наприклад, в спектрометрі можна використати монохроматор, схрещений з інтерферометром Фабрі-Перо (Fabry-Perot).

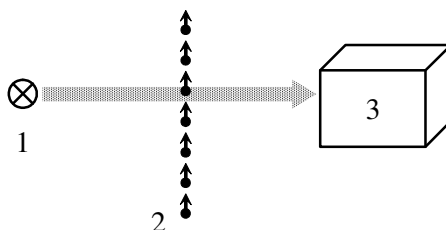


Рис.1.10. Спрощена схема спостереження поглинання світла атомним пучком: 1 – джерело зондувального світла (лампа), 2 – пучок атомів, 3 – спектрометр.

Для наочності припустимо, що застосована в експерименті на рис.1.10 лампа – газорозрядна, і у ній використовуються такі ж атоми, які формують досліджуваний атомний пучок. Нехай лампа випромінює резонансну спектральну лінію, тобто лінію, яка відповідає переходу атомів зі збудженого стану в основний стан (на найнижчий енергетичний рівень). Саме на цьому

найнижчому рівні і перебувають атоми в пучку, який опромінюється світлом від лампи. За такої умови атоми в пучку будуть здатні поглинати світло від лампи. Проведемо декілька уявних експериментів зі схемою, наведеною на рис.1.10.

По-перше, перекриємо атомний пучок і зареєструємо спектр випромінювання лампи. Спектральна лінія, яка випромінюється лампою, зображена на рис.1.11-а. Максимум спектру відповідає атомній частоті ω_0 , а його ширина є відносно великою і визначається умовами збудження атомів у газорозрядній лампі.

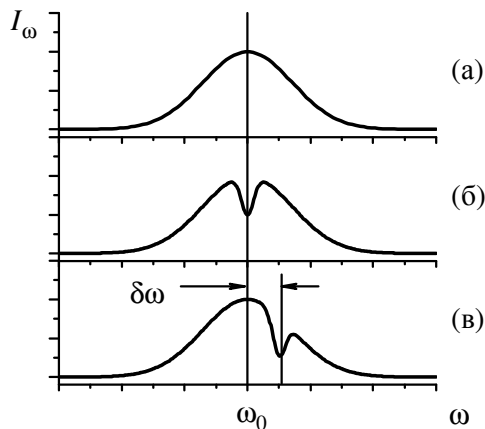


Рис.1.11. Спектри, які спостерігаються на експерименті рис.1.10 при поглинанні світла атомним пучком: (а) – атомний пучок відсутній; (б) – атомний пучок перпендикулярний до напрямку світлового пучка; (в) – пучок атомів спрямований під гострим кутом до напрямку пучка світла.

Другим кроком уявного експерименту буде запис спектру світла лампи, яке пройшло крізь атомний пучок. При проходженні світла крізь пучок атомів відбувається поглинання фотонів атомами пучка. Оскільки типове значення ширини лінії випромінювання лампи у десятки разів перевищує ширину лінії поглинання світла атомним пучком, у спектрі виникне вузький провал (рис.1.11-б). Оскільки вісь пучка перпендикулярна до

напрямку поширення світла, горизонтальні проекції швидкості атомів пучка близькі до нуля. Завдяки цьому положення провалу у спектрі відповідає частоті ω_0 . Якщо уявити собі ідеальний пучок, у якого кутова розбіжність дорівнює нулю, швидкості всіх атомів однакові за величиною, і атоми не взаємодіють один з одним під час польоту у пучку, то в такому гіпотетичному випадку ширина провалу в спектрі буде визначатись радіаційним і прольотним розширенням. У реальних пучків на ширину провалу в спектрі будуть також впливати кутова розбіжність $\Delta\Omega$, розподіл атомів за швидкостями, тощо.

Нарешті, як третій крок уявного експерименту, змінимо кут між атомним і світловим пучками. Тепер всі атоми ідеального пучка будуть мати однакові ненульові проекції швидкості на напрямок спостереження. В результаті положення провалу в спектрі зміниться (рис.1.11-в). Зміщення провалу в спектрі ($\delta\omega$ на рис.1.11-в) відбувається згідно з умовою Допплера (1.16) і залежить від величини і напрямку відхилення осі атомного пучка від перпендикуляра до напрямку спостереження, тобто

$$\delta\omega = \omega_0 \frac{v_n}{c}.$$

Крім розглянутого на рис.1.10, існують і інші варіанти застосування методу атомного пучка для усунення доплерівського розширення спектральних ліній. В багатьох випадках застосування методу атомного пучка дозволяє зменшити доплерівське розширення атомних ліній на 1–3 порядки порівняно зі спектрами атомних ансамблів, у яких атоми мають таку ж швидкість теплового руху, як швидкість їх руху у пучку.

1.8. Насичення поглинання

Розглянемо ансамбль дворівневих атомів. Припустимо, що відстань між рівнями енергії $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$ значно перевищує $k_B T$, де k_B – стала Больцмана, T – температура. Тоді в рівновазі практично усі атоми в ансамблі перебувають в

основному стані з енергією E_1 . Вмістимо ансамбль у поле електромагнітної хвилі (лазерного випромінювання), частота якої ω відповідає відстані між рівнями енергії атомів, тобто $\hbar\omega = \hbar\omega_0$.

Існують різні моделі, які пояснюють основні закономірності взаємодії електромагнітного випромінювання (світла) з речовиною (з атомами, молекулами, конденсованими речовинами). У багатьох випадках взаємодію світла з речовиною зручно пояснювати, користуючись мовою фотонів. Наприклад, поглинання пучка світла речовиною можна представити як послідовність одиничних актів, в кожному з яких зникає один фотон і речовина змінює свій стаціонарний стан – переходить з рівня 1 на рівень 2. На рис.1.12 процес поглинання зображений товстою стрілкою, яка спрямована від рівня 1 до рівня 2.

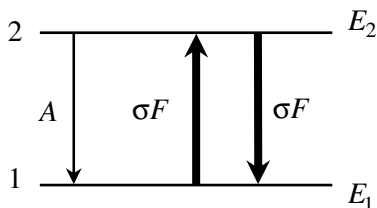


Рис.1.12. Рівні енергії і переходи в ансамблі дворівневих атомів.

Випромінювання світла речовиною можна також представити як послідовність актів народження фотонів, які супроводжуються переходами між енергетичними рівнями – речовина переходить з рівня 2 на рівень 1 (рис.1.12). У процесах випромінювання існують дві можливості для народження фотона, а саме, випромінювання може бути спонтанним або вимушеним. Вимушене випромінювання відбувається під впливом зовнішнього світла, роль якого зводиться наче до “стимуляції народження фотона” атомом, який перебуває у збудженому стані. При вимушеному випромінюванні

характеристики новонародженого фотона (частота, хвильовий вектор, поляризація і фаза коливань вектора $\vec{\mathcal{E}}$) збігаються з характеристиками фотона, який стимулював перехід $2 \rightarrow 1$. У подальшому вимушені переходи на рисунках ми позначатимемо товстими стрілками, спрямованими вниз.

Стосовно спонтанного випромінювання, в більшості випадків зручно вважати, що народження фотона і зміна стану речовини $2 \rightarrow 1$ відбувається без зовнішньої стимуляції, спонтанно, у непередбачуваний момент часу. Лише у деяких випадках для пояснення властивостей спонтанного випромінювання доводиться розглядати ці переходи як результат взаємодії речовини з нульовими коливаннями вакууму. У подальшому спонтанні переходи на рисунках ми позначатимемо спрямованими вниз тонкими стрілками.

Позначимо N концентрацію атомів в ансамблі (тобто кількість атомів в одиниці об'єму). Введемо *населеності* рівнів, n_1, n_2 , як концентрації атомів, які перебувають відповідно в станах 1 та 2. Очевидно, для дворівневих атомів маємо

$$n_1 + n_2 = N. \quad (1.31)$$

Для розрахунку динаміки населеностей рівнів зручно користуватись так званими *кінетичними рівняннями*. Наприклад, згідно з моделлю, наведеною на рис.1.12, для населеності другого рівня n_2 можна записати рівняння

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma F n_1 - \sigma F n_2 - \frac{n_2}{\tau}, \quad (1.32)$$

де σ – переріз переходу між рівнями 1 та 2, F – густина потоку фотонів лазерного випромінювання (тобто кількість фотонів, які проходять в одиницю часу через одиницю площі перерізу лазерного пучка), τ – час життя атома у збудженому стані 2.

Три доданки у правій частині рівняння (1.32) відповідають трьом переходам, які починаються або закінчуються на рівні 2. Перший доданок відповідає переходу з поглинанням лазерного випромінювання. Імовірність такого переходу можна представити двома загальноприйнятими способами: або як $\rho_\nu V$, або як σF . У рівнянні (1.32) застосовано другу форму запису:

властивості атома враховані у множнику σ , а властивості лазерного поля – у множнику F .

Застосована форма запису імовірності переходу виразом σF потребує додаткового пояснення. В загальному випадку для імовірності вимушеного переходу w можна застосувати таке представлення

$$w = \int \sigma(\omega) F_{\omega} d\omega,$$

де $F_{\omega} = \frac{dF}{d\omega}$ – спектральна густина потоку фотонів, яка описує спектр лазерного випромінювання, а функція $\sigma(\omega)$ описує спектр поглинання світла досліджуваною речовиною. Якщо припустити, що ширина спектру лазерного випромінювання F_{ω} значно вужча, ніж ширина спектру поглинання $\sigma(\omega)$, вираз для імовірності переходу можна перетворити на такий

$$w = \sigma \int F_{\omega} d\omega = \sigma F,$$

де σ відповідає частоті максимуму спектра лазерного випромінювання.

Зазначимо, що густина потоку фотонів, F , зв'язана з інтенсивністю лазерного світла, I , простим співвідношенням

$$I = \hbar\omega F, \quad (1.33)$$

де ω – частота випромінювання лазера.

Повернемось до розгляду кінетичного рівняння (1.32). Другий доданок у правій частині рівняння (1.32) відповідає вимушеному випромінюванню атома під дією лазерного випромінювання. Процес вимушеного випромінювання призводить до зменшення населеності рівня 2, отже другий доданок в (1.32) взятий зі знаком мінус. Підкреслимо, що у випадку невинроджених рівнів перерізи поглинання і вимушеного випромінювання однакові.

Нарешті, третій доданок в (1.32) представляє процес спонтанного випромінювання, який відбувається з імовірністю $1/\tau$.

Аналогічно рівнянню (1.32), записаному для населеності n_2 , можна записати ще одне кінетичне рівняння – для населеності n_1 . Система кінетичних рівнянь повинна містити стільки рівнянь, скільки рівнів має атом. В даному конкретному випадку дворівневих атомів, замість кінетичного рівняння для населеності n_1 можна скористатись співвідношенням (1.31). Таким чином, рівняння (1.32) та (1.31) ми будемо розглядати як систему рівнянь для відшукування населеностей n_1 та n_2 .

Розв'язок системи (1.32)–(1.31) легко знайти інтегруванням

$$n_2(t) = \frac{N/2}{1 + \frac{1/2\sigma\tau}{F}} \left\{ 1 - \exp\left[-(1/\tau + 2\sigma F)t\right] \right\}. \quad (1.34)$$

Тут початок відліку часу, $t=0$, збігається з моментом увімкнення лазера, тобто $F=0$ при $t<0$ і $F=\text{const} \neq 0$ при $t \geq 0$. Графік залежності $n_2(t)$ наведено на рис.1.13. Видно, що після вмикання лазера населеність другого рівня поступово зростає і досягає стаціонарного значення $n_2(\infty)$. Надалі саме це стаціонарне значення нас і буде цікавити. В подальшому під n_2 будемо розуміти саме стаціонарне значення, тобто позначимо $n_2 \equiv n_2(\infty)$.

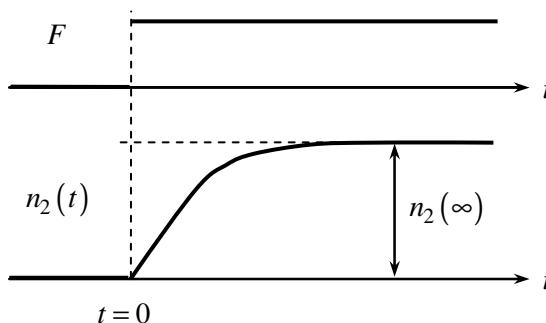


Рис.1.13. Осцилограми F та $n_2(t)$ згідно з (1.34).

Таким чином, в стаціонарному наближенні з (1.34) отримаємо

$$n_2 = \frac{N/2}{1 + F_{\text{н}}/F}, \quad (1.35)$$

де уведене позначення для так званої густини потоку (інтенсивності) насичення

$$F_{\text{н}} = \frac{1}{2\sigma\tau}. \quad (1.36)$$

Варто підкреслити, що уведена таким чином величина $F_{\text{н}}$, хоча і має розмірність густини потоку фотонів, але насправді є характеристикою атома, а не лазерного пучка.

Користуючись (1.35) та (1.31), проаналізуємо залежність населеностей рівнів від інтенсивності (або від густини потоку фотонів) лазерного випромінювання в стаціонарному випадку. Графіки залежностей $n_2(F)$ та $n_1(F)$ наведені на рис.1.14. З рисунку видно, що при збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання населеності n_1 та n_2 змінюються і прагнуть до спільного граничного значення $N/2$, тобто при великих значеннях інтенсивності лазерного випромінювання в ансамблі дворівневих атомів населеності зрівнюються.

Щойно розглянута поведінка населеностей рівнів при збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання відіб'ється на світлопоглинальних властивостях ансамблю атомів, який розглядається. Зокрема, коефіцієнт поглинання ансамблю можна представити у вигляді

$$\alpha = \sigma n_1 - \sigma n_2. \quad (1.37)$$

Тут перший доданок у правій частині відповідає процесам поглинання світла, тобто переходам $1 \rightarrow 2$. Кожен такий перехід призводить до зникнення одного фотона з лазерного пучка. Другий доданок в (1.37) відповідає процесам вимушеного випромінювання. Оскільки кожний вимушений перехід $2 \rightarrow 1$ додає один фотон у пучок, цей доданок у виразі для коефіцієнта поглинання взятий зі знаком мінус.

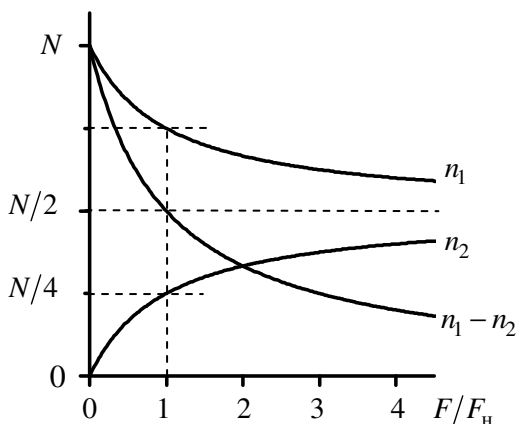


Рис.1.14. Поведінка населеностей в ансамблі дворівневих атомів при зростанні інтенсивності лазерного випромінювання.

Таким чином, згідно з (1.37), поведінку коефіцієнта поглинання при зростанні інтенсивності світла можна проаналізувати, скориставшись графіком $(n_1 - n_2)$, наведеним на рис.1.14. З рисунку видно, що зростання інтенсивності лазерного випромінювання призводить до зменшення коефіцієнта поглинання. При $F \rightarrow \infty$ різниця населеностей $(n_1 - n_2)$, а отже і коефіцієнт поглинання, прагнуть до нуля. Іншими словами, лазерне світло великої інтенсивності поглинається атомним ансамблем значно менше, ніж світло малої інтенсивності. В такому випадку кажуть, що зі зростанням інтенсивності світла в ансамблі дворівневих атомів відбувається *насичення поглинання*.

Явище насичення поглинання можна спостерігати експериментально (рис.1.15). Для цього, як правило, застосовують імпульсні лазери. Вимірюють інтенсивність (або густину потоку фотонів) лазерного випромінювання до, F , і після, F_d , досліджуваного об'єкта товщиною d . Їх відношення називається *оптичним пропусканням* об'єкта

$$T = \frac{F_d}{F} \quad (1.38)$$

Оптичне пропускання T і коефіцієнт поглинання α зв'язані відомим співвідношенням

$$T = \exp(-\alpha d).$$

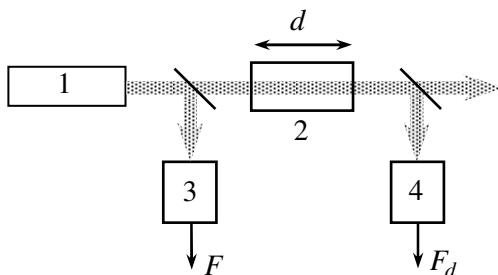


Рис.1.15. Спрощена блок-схема експерименту для спостереження явища просвітлення: 1 – лазер, 2 – досліджуваний об'єкт, 3, 4 – фотоприймачі.

Типова залежність пропускання від інтенсивності наведена на рис.1.16. З рисунку видно, що зі зростанням інтенсивності лазерного випромінювання оптичне пропускання зростає і прагне до одиниці, тобто при великих інтенсивностях речовина (атомний ансамбль) стає прозорішою. Це явище отримало назву *просвітлення*.

Явище просвітлення в ансамблі дворівневих атомів стає помітним, коли інтенсивність лазерного світла досягає величини F_n , яка визначається виразом (1.36) і є характеристикою досліджуваної речовини. Чим менша величина F_n , тим при меншому значенні лазерної інтенсивності наступить просвітлення. Отже, виходячи з (1.36) можна передбачити, що просвітлюватись при менших інтенсивностях лазерного випромінювання будуть ті речовини, у яких більший переріз переходу, σ , і більший час життя атомів у збудженому стані, τ (тобто такі речовини, у яких рівень 2 – метастабільний).

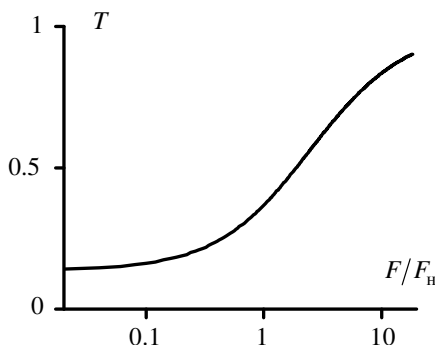


Рис.1.16. Просвітлення ансамблю дворівневих атомів.

Варто зазначити, що явище просвітлення спостерігається на багатьох реальних об'єктах, які, строго кажучи, не є дворівневими системами. Наприклад, просвітлення спостерігається в розчинах органічних молекул, у діелектричних кристалах з домішковими центрами та центрами забарвлення, тощо. Тим не менше, для опису насичення поглинання в таких об'єктах модель дворівневих атомів цілком придатна як перше наближення.

Наприкінці даного параграфу зробимо декілька зауважень стосовно особливостей спостереження насичення поглинання в ансамблі дворівневих атомів під дією імпульсного лазерного випромінювання. Тут варто виділити два граничні випадки, залежно від співвідношення між тривалістю лазерного імпульсу, τ_i , і тривалістю життя атомів в збудженому стані, τ . У випадку лазерних імпульсів великої тривалості, коли $\tau_i \gg \tau$, розглянуте вище стаціонарне наближення добре узгоджується з результатами імпульсних вимірювань. Зокрема, оцінити інтенсивність лазерного випромінювання, при якій стають актуальними ефекти насичення поглинання, в такому випадку можна за допомогою формули (1.36). У випадку ж коротких лазерних імпульсів, $\tau_i \ll \tau$, ситуація дещо змінюється.

При дослідженні насичення поглинання та інших нелінійних явищ з використанням коротких лазерних імпульсів, зазвичай

вимірюють не інтенсивність випромінювання, а енергію лазерних імпульсів. В такому разі теоретичні розрахунки ускладнюються, оскільки тепер для порівняння теорії з експериментом потрібно проводити інтегрування оптичних сигналів по часу. В такому випадку для наближеної оцінки інтенсивності лазерного випромінювання, при якій стають актуальними ефекти насичення поглинання, можна скористатись виразом (1.36), замінивши в ньому час життя атомів у збудженому стані на тривалість лазерного імпульсу, тобто

$$F_n = \frac{1}{\sigma \tau_i} . \quad (1.39)$$

Перепишемо умову виникнення насичення поглинання $F = F_n$ у такому вигляді

$$F \tau_i = 1/\sigma .$$

Помножимо ліву і праву частини рівності на величину площі перерізу лазерного пучка, S . Ліворуч утвориться величина $F S \tau_i$, яка представляє собою кількість фотонів в лазерному імпульсі. У свою чергу, у правій частині рівності утвориться добуток $NS \frac{1}{\sigma N}$, де σN представляє собою коефіцієнт

поглинання, а обернена величина $\frac{1}{\sigma N}$ – глибину поглинання. В результаті праворуч утворюється кількість атомів в об'ємі, в якому відбувається поглинання лазерного пучка.

Таким чином, отримуємо просту умову виникнення насичення поглинання при збудженні короткими лазерними імпульсами: кількість фотонів в імпульсі повинна перевищувати кількість атомів в об'ємі, в якому цей імпульс поглинається.

1.9. Електронний парамагнітний резонанс

З курсу загальної фізики відомо, що магнітний момент атома, $\vec{\mu}_J$, зумовлений електронною оболонкою, пов'язаний з його

механічним моментом (або власним моментом імпульсу), $\vec{J}$, таким співвідношенням

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m_e c} g \vec{J}, \quad (1.40)$$

де g – множник (фактор) Ланде (A. Landé), або g -фактор, e, m_e – відповідно заряд і маса електрона, c – швидкість світла. Якщо вмістити атом в магнітне поле, енергія взаємодії магнітного моменту з полем визначається скалярним добутком векторів магнітного моменту і магнітної індукції $\vec{B}$

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}. \quad (1.41)$$

Підставимо (1.40) у (1.41)

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e c} g \vec{J} \cdot \vec{B}. \quad (1.42)$$

Врахуємо умову квантування проекції механічного моменту, J_Z , на виділений напрямок (в даному випадку виділеним напрямком буде напрямок магнітного поля уздовж осі OZ)

$$J_Z = m_J \hbar, \quad (1.43)$$

де m_J – магнітне квантове число. Звідси отримаємо умову квантування енергії магнітного моменту в магнітному полі

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2m_e c} g B m_J. \quad (1.44)$$

Таким чином, якщо атом перебуває у стаціонарному стані з ненульовим механічним моментом, $|\vec{J}| \neq 0$, і якщо множник Ланде в цьому стані не дорівнює нулю, $g \neq 0$, то в магнітному полі енергетичний рівень розщеплюється згідно з (1.44) на декілька компонент.

Кількість компонент розщеплення рівня в магнітному полі визначається кількістю можливих орієнтацій вектора механічного моменту відносно виділеного напрямку (або кількістю можливих значень проекції вектора механічного моменту на виділений напрямок). Ця кількість визначається

величиною модуля механічного моменту (довжиною вектора $\vec{J}$), яка у свою чергу кантується згідно з відомим виразом

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (1.45)$$

де J – квантове число повного механічного моменту (який складається з орбітального і спінового моментів). Магнітне квантове число m_J набуває значень від $-J$ до J з кроком в одиницю. Наприклад, рівень, який відповідає стану з $J=1/2$, в магнітному полі розщеплюється на дві компоненти відповідно $m_J = -1/2, 1/2$ (рис.1.17). Рівень $J=1$ розщеплюється на три компоненти відповідно $m_J = -1, 0, 1$ (рис.1.17), а рівень $J=2$ – на п'ять компонент.

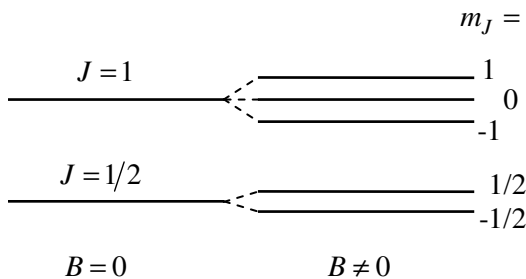


Рис.1.17. Розщеплення рівнів енергії в магнітному полі.

Розщеплення рівнів енергії атомів в магнітному полі проявляється в спектрах світіння атомів як відоме *явище Зеемана* (P. Zeeman). Розщеплення рівнів в магнітному полі часто називають зееманівським розщепленням. Ефект Зеемана полягає у тому, що в магнітному полі відбуваються переходи між компонентами розщеплення двох різних електронних рівнів атома. При цьому в спектрі випромінювання атомного ансамблю спостерігається розщеплення спектральної лінії на декілька компонент – так звані π - та σ -компоненти.

Виникає запитання: а чи можна спостерігати переходи між компонентами зееманівського розщеплення одного і того ж рівня енергії в магнітному полі? Виявляється, можна. Саме в

цьому і полягає суть методу електронного парамагнітного резонансу.

Щоб досліджувати переходи між зєєманівськими компонентами розщеплення одного і того ж рівня енергії, зручно обирати такі речовини, у яких основному електронному стану атомів відповідають ненульові механічний і магнітний моменти, тобто парамагнітні речовини. Загалом, для спостереження переходів між компонентами зєєманівського розщеплення досліджуваний електронний стан з $J \neq 0$ може бути збудженим, але при цьому заздалегідь має бути вирішена порівняно складна задача — переведення значного числа атомів у збуджений стан.

Вперше переходи між зєєманівськими компонентами розщеплення спостерігалися у 1944 р. Є.К. Завойським у Казані. Як об'єкти дослідження використовувались солі елементів групи заліза з d -оболонкою, що заповнюється. Відкритий Є.К. Завойським спосіб спостереження означених переходів отримав назву *електронного парамагнітного резонансу* (ЕПР). Назва відображає ту обставину, що переходи відбуваються між компонентами зєєманівського розщеплення електронного стану з $J \neq 0$, тобто парамагнітного стану. Явище називається резонансним у зв'язку з деякими експериментальними особливостями його спостереження.

Зазвичай у спектроскопії оптичного діапазону для спостереження резонансних переходів змінюють частоту електромагнітного випромінювання, в той час як відстань між рівнями зберігається незмінною. Для спостереження електронного парамагнітного резонансу чинять навпаки. Відстань між компонентами розщеплення для магнітних полів, що звичайно застосовуються, відповідає частотам $10^8 \dots 10^{11}$ Гц. У цьому діапазоні технічно складно змінювати частоту електромагнітного випромінювання, тому на практиці змінюють магнітне поле, за рахунок чого змінюється відстань між компонентами розщеплення. У момент, коли відстань між компонентами розщеплення відповідає частоті електромагнітного поля, тобто в момент резонансу,

спостерігається поглинання електромагнітного випромінювання, що фіксується радіотехнічними засобами.

Основні елементи експериментальної установки, яка дає можливість досліджувати явище електронного парамагнітного резонансу, представлені схематично на рис.1.18. Досліджувана речовина вміщується в радіочастотний резонатор 3, що знаходиться між полюсами електромагніту 2. Магнітне поле може змінюватися в деяких межах за рахунок струму, що пропускається через котушки електромагніту, від генератора магнітної розгортки 5. У резонаторі 3 створюються коливання радіочастотного електромагнітного поля за допомогою генератора 1. Потужність електромагнітного поля в резонаторі 3 вимірюється детектором з підсилювачем 4. Момент резонансу, що настає за певної величини магнітного поля, супроводжується поглинанням енергії цього поля, що фіксується реєстратором 4.

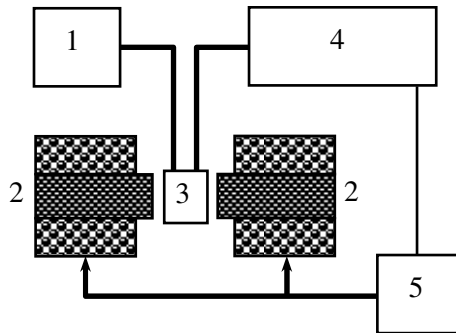


Рис.1.18. Спрощена блок-схема ЕПР-спектрометра: 1 – генератор радіочастотного електромагнітного поля, 2 – електромагніт, 3 – резонатор, 4 – вимірювач та реєстратор потужності радіочастотного поля, 5 – генератор магнітної розгортки.

Розглянемо деякі особливості переходів, які відбуваються між компонентами зєманівського розщеплення. Компоненти розщеплення мають різну енергію в магнітному полі, бо відповідають різним проекціям вектора $\vec{J}$, тобто компоненти відрізняються одна від одної значеннями квантового числа m_J .

Компоненти мають однакові характеристики, оскільки належать одному електронному стану. Отже, всі компоненти розщеплення рівня з заданим J мають однакову парність, внаслідок чого електричні дипольні переходи між компонентами відбуватися не можуть, оскільки такі переходи заборонені правилом Лапорта (O. Laporte).

Переходи, що спостерігаються експериментально, належать до магнітних дипольних переходів. Вони відбуваються за рахунок взаємодії магнітної компоненти електромагнітної хвилі з магнітним моментом електронної оболонки атома. Магнітні дипольні переходи дозволені між станами однакової парності і заборонені між станами різної парності. Правило відбору для квантового числа m_J має вигляд $\Delta m_J = \pm 1$, тобто дозволені переходи між сусідніми компонентами.

Оскільки в магнітному полі виродження знімається повністю, то зі співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна (1.27) випливає, що коефіцієнт A пропорційний кубу частоти, ν^3 . Частоти, що використовуються в техніці ЕПР, на декілька порядків менші за оптичні. У зв'язку з цим у діапазоні частот ЕПР коефіцієнт A має дуже мале значення, і відповідні спонтанні переходи між компонентами зєєманівського розщеплення практично не спостерігаються. Всі переходи, як з нижнього рівня на верхній, так і зворотні, є вимушеними переходами.

Зазначена обставина проявляється в експериментах з ЕПР. Радіаційна ширина рівнів, що пов'язана з величиною коефіцієнту A , виявляється дуже малою. Завдяки цьому, підвищення потужності радіочастотного поля порівняно легко призводить до появи ефектів насичення, що зумовлені вирівнюванням населеностей різних компонент розщеплення. При цьому релаксаційні процеси, які відновлюють больцманівський розподіл за енергетичними рівнями, характеризуються специфічними особливостями, що залежать від агрегатного стану речовини.

Електронний парамагнітний резонанс спостерігається для речовин у газоподібному, рідкому і твердому станах. Чутливість

методу досить висока. Інколи достатньо буває лише $10^{12} \dots 10^{13}$ атомів на 1 см^3 , щоб зареєструвати сигнал ЕПР.

1.10. Метод подвійного радіооптичного резонансу

Метод подвійного радіооптичного резонансу за своєю суттю представляє собою оптичний метод реєстрації електронного парамагнітного резонансу у збудженому стані атомів. Метод ґрунтується на спостереженні змін ступеня поляризації резонансної люмінесценції при переходах між компонентами розщепленого у зовнішньому полі збудженого стану атома під дією радіочастотного поля.

Коротко розглянемо ідею методу на прикладі атома ртуті. На рис.1.19 зображено рівні енергії основного (1S_0) і одного зі збуджених станів (3P_1) атома ртуті і їх розщеплення в магнітному полі. У магнітному полі (поле H уздовж осі z на рис.1.20) спостерігається розщеплення атомного рівня 3P_1 на три компоненти у відповідності до трьох можливих значень проекції вектора механічного моменту ($J=1$; $m_J=0, \pm 1$). Основний стан 1S_0 не розщеплюється, оскільки у нього механічний момент дорівнює нулю.

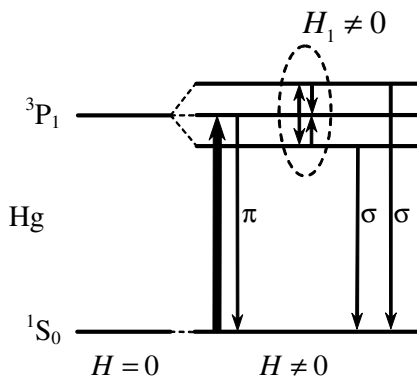


Рис.1.19. Схема розщеплення рівнів енергії атома ртуті в магнітному полі.

Для збудження резонансної люмінесценції використовується лінійно поляризоване світло з напрямком електричного вектора $\vec{\mathcal{E}}$ уздовж осі z , тобто $\mathcal{E}_z \neq 0$ (рис.1.20). Незважаючи на те, що компоненти розщеплення збудженого стану розташовані дуже щільно і при спостереженні в оптичній області спектрально не розділяються, збудження лінійно поляризованим світлом викликає переходи з рівня 1S_0 лише на центральну компоненту $m_J = 0$ рівня 3P_1 . При цьому населеність інших двох компонент $m_J = \pm 1$ залишається практично нульовою, оскільки спонтанні переходи між компонентами розщеплення малоімовірні. Тоді при спостереженні резонансної люмінесценції у напрямку осі x (рис.1.20), світло буде лінійно поляризоване у напрямку z . Такий лінійно поляризований резонансний люмінесценції відповідає π -компонента на рис.1.19.

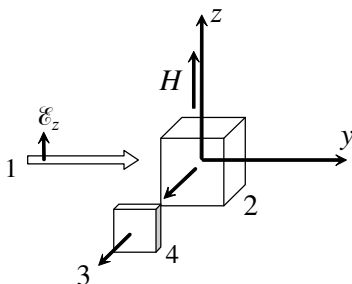


Рис.1.20. Схема експерименту для спостереження подвійного радіооптичного резонансу: 1 – збуджувальне світло, 2 – досліджуваний газ (пара ртуті), 3 – резонансна люмінесценція, 4 – аналізатор.

Крім магнітного поля $\vec{H}$ в методі подвійного радіооптичного резонансу досліджувані атоми піддають дії ще одного магнітного поля $\vec{H}_1$. Поле $\vec{H}_1$ – змінне, з невеликою напруженістю. Частота поля $\vec{H}_1$ підбирається такою, щоб під

його дією відбувались переходи між компонентами розщеплення $m_J = 0, \pm 1$ рівня 3P_1 , аналогічно методу ЕПР. Розглянута ситуація відрізняється від класичного ЕПР тим, що на рис.1.19 переходи під дією радіочастотного поля відбуваються у збудженому стані атома, у той час як у класичному ЕПР ці переходи відбуваються в основному електронному стані.

Отже, під дією резонансного радіочастотного поля відбувається заселення рівнів $m_J = \pm 1$ за рахунок переходів з рівня $m_J = 0$. В результаті у резонансній люмінесценції будуть спостерігатись переходи з усіх трьох рівнів $m_J = 0, \pm 1$ (переходи π та σ на рис.1.19). Зауважимо, що спектрально ці три компоненти практично не розділені, оскільки величина розщеплення такого ж порядку як доплерівське розширення π - та σ -компонент. При спостереженні уздовж осі x компоненти світіння σ мають y -поляризацію, у той час як π -компонента поляризована уздовж z . Таким чином, при збігу частоти радіочастотного поля з частотою переходу між компонентами розщеплення буде спостерігатись деполаризація резонансної люмінесценції, що фактично дає можливість оптичним методом реєструвати електронний парамагнітний резонанс у збудженому стані.

Метод подвійного радіооптичного резонансу дозволяє досліджувати тонку структуру і незначні зміщення енергетичних рівнів, величина яких такого ж порядку, як природна ширина енергетичних рівнів. При цьому доплерівське розширення не впливає на результати вимірювань, тобто розглянутий метод є одним з методів внутрішньодоплерівської спектроскопії.

Розглянута можливість усунення впливу доплерівського розширення може бути пояснена за допомогою співвідношення (1.19). З нього видно, що доплерівське розширення є пропорційним до частоти переходу ω_0 .

Компоненти π та σ (рис.1.19) розташовані в області ультрафіолету ($\lambda = 253.7$ нм), якому відповідають частоти ω_0

$\sim 10^{15}$ Гц. Переходи між компонентами розщеплення $m_J = 0 \rightarrow m_J = \pm 1$ відповідають частотам порядку $\omega_0 \sim 10^9$ Гц. Тому відповідне доплерівське розширення при такій зміні частоти ω_0 зменшується приблизно на 6 порядків.

1.11. Ефект Ханле

Проаналізуємо нормальний ефект Зеемана з погляду класичної теорії. Реальному атому зіставимо лінійний осцилятор (диполь) $\vec{p}$ з власною частотою коливань ω_0 . Нехай напрямок коливань лінійного осцилятора з віссю z утворює кут θ (рис.1.21).

Вектор $\vec{p}$ розкладемо на два вектори: на вектор, паралельний осі z , тобто z -компоненту, і вектор, що лежить у площині xu , тобто xu -компоненту

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_z(t) + \vec{p}_{xy}(t).$$

Обидва вектори, $\vec{p}_z(t)$ і $\vec{p}_{xy}(t)$, осцилюють з частотою ω_0 .

У свою чергу, щойно введений осцилюючий вектор $\vec{p}_{xy}(t)$, що лежить у площині xu , представимо у вигляді векторної суми двох векторів постійної довжини, які обертаються у площині xu у протилежних напрямках з циклічною частотою ω_0

$$\vec{p}_{xy}(t) = \vec{\mathfrak{R}}_1(t) + \vec{\mathfrak{R}}_2(t).$$

Отже, вектор $\vec{p}_{xy}(t)$, що лежить у площині xu , розклали на два ротатори – правий і лівий. Таким чином, замість осцилятора $\vec{p}(t)$ з власною частотою ω_0 , який утворює з віссю z кут θ , маємо осцилюючу z -компоненту $\vec{p}_z(t)$ і два ротатори $\vec{\mathfrak{R}}_1(t)$, $\vec{\mathfrak{R}}_2(t)$. Компоненті $\vec{p}_z(t)$ відповідає рух заряду, наприклад, негативного, вздовж осі z , а ротаторам – зустрічні

колові рухи заряду в площині $xу$. За відсутності магнітного поля всі зазначені рухи відбуваються з частотою ω_0 .

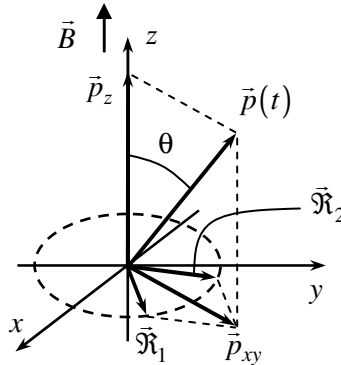


Рис.1.21. Розкладання довільно орієнтованого лінійного осцилятора на три складові: z -компоненту лінійного осцилятора та два ротатори – лівий $\bar{\mathfrak{R}}_1$, що обертається за годинниковою стрілкою при погляді на площину $xу$ зверху, та правий $\bar{\mathfrak{R}}_2$.

Вмістимо диполь $\vec{p}$ у магнітне поле $\vec{B}$, спрямоване уздовж осі z . Вплив магнітного поля буде відбуватися по-різному на z -компоненту і на ротатори. Магнітне поле не виявляє впливу на заряд, що рухається вздовж осі z , тобто паралельно вектору $\vec{B}$, тому частота коливань заряду вздовж осі z не зміниться. Електромагнітні хвилі, що випромінюються z -компонентою, поляризовані вздовж осі z і відповідають π -компоненті в спектрі. Оскільки потужність випромінювання будь-якого лінійного осцилятора вздовж напрямку коливань дорівнює нулю, то π -компонента не спостерігається у випадку поздовжнього ефекту Зеемана, що узгоджується з експериментом.

Розглянемо вплив магнітного поля на правий ротатор ($\bar{\mathfrak{R}}_2$). Будемо вважати, що негативний заряд обертається в площині $xу$ так, що його руху відповідає вектор $\vec{\omega}$, паралельний вектору

$\vec{B}$. На цей заряд буде діяти сила Лоренца, спрямована до центра кола. Поява додаткової сили, спрямованої до центра обертання, зумовить збільшення нормального прискорення, тобто частота обертання збільшиться до величини $\omega_1 = \omega_0 + \Delta\omega$. Випромінювання з такою частотою, що поширюється вздовж осі z , буде поляризоване по колу. У площині xu роторатор видно “з ребра”, тому в площині xu випромінювання роторатора буде лінійно поляризованим – вектор $\vec{E}$ коливається в площині xu . Випромінювання в інших напрямках буде еліптично поляризованим.

Для лівого роторатора ($\vec{R}_1$) сила Лоренца спрямована від центра кола. Як наслідок, частота обертання цього роторатора в магнітному полі буде зменшуватись $\omega_2 = \omega_0 - \Delta\omega$. Поляризація випромінювання буде аналогічна поляризації випромінювання правого роторатора.

Розглянута картина дає можливість пояснити особливості поздовжнього і поперечного нормального ефекту Зеємана і поляризацію π - і σ -компонент.

Наведені вище уявлення класичної теорії, що використовуються для пояснення нормального ефекту Зеємана, дають також наочне тлумачення так званому *ефекту Ханле* (W.Hanle), відкритому в 1923 р. Ефект Ханле полягає у деполаризації випромінювання атомів, що перебувають в магнітному полі.

Перший експеримент, в якому спостерігався ефект Ханле, було виконано з атомами ртуті. Досліджувалась поляризація випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 253.7$ нм (перехід $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$).

Розглянемо спочатку схему експерименту, наведену на рис.1.22. Пара ртуті розміщується в магнітному полі, направленому вздовж осі z , і освітлюється лінійно поляризованим світлом ($\lambda = 253.7$ нм) від ртутної лампи. Для збуджуючого потоку $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y = 0$, $\mathcal{E}_z \neq 0$. Така поляризація забезпечує збудження стану з $m_J = 0$.

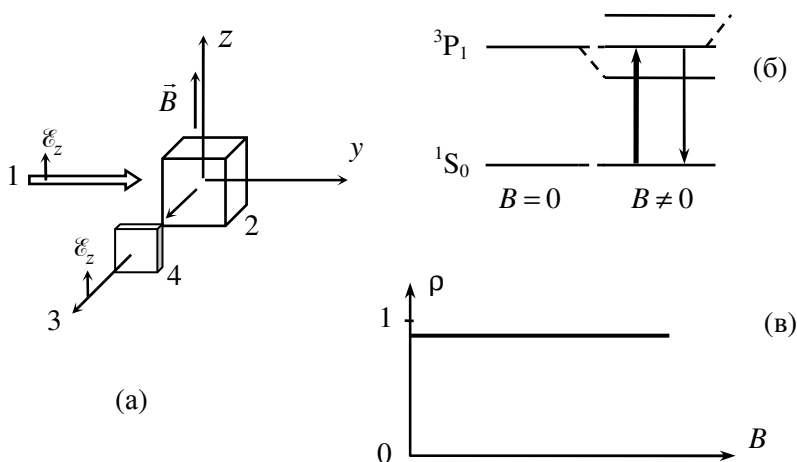


Рис.1.22. (а) – схема спостереження резонансної люмінесценції із z-поляризацією атомів ртуті у магнітному полі: 1 – пучок світла збудження, 2 – досліджуваний газ, 3 – резонансна люмінесценція, 4 – аналізатор. (б) – переходи, які відповідають резонансній люмінесценції із z-поляризацією. (в) – відсутність залежності ступеня поляризації люмінесценції із z-поляризацією від величини магнітного поля.

Розщеплення рівня 3P_1 і відповідний перехід показано на рис.1.22. У результаті зворотних спонтанних переходів виникає резонансна люмінесценція. Досліджується ступінь поляризації ρ потоку люмінесценції, що поширюється вздовж осі x . Ступінь поляризації визначається із співвідношення

$$\rho = \frac{\epsilon_z^2 - \epsilon_y^2}{\epsilon_z^2 + \epsilon_y^2},$$

де ϵ_z^2 і ϵ_y^2 пропорційні інтенсивностям потоків люмінесценції з відповідною поляризацією. У цьому випадку, згідно з класичною інтерпретацією, збуджується лінійний осцилятор, що орієнтується уздовж осі z . На нього магнітне поле не діє, тому ступінь поляризації не залежить від величини магнітного поля,

як показано на графіку, наведеному на рис.20-в. При $\vec{B}=0$ $\rho \approx 0,9$; часткова деполяризація пов'язана із зіткненнями атомів ртуті, які перебувають у збудженому стані.

Залежність ступеня поляризації резонансної люмінесценції від магнітного поля різко змінюється, якщо організувати експеримент так, щоб в збуджуючому випромінюванні вектор напруженості електричного поля знаходився в площині xu , наприклад, $\epsilon_y = \epsilon_z = 0$, $\epsilon_x \neq 0$ (рис.1.23). В такому випадку доцільно реєструвати люмінесцентне випромінювання вздовж осі z . Ступінь його поляризації визначається зі співвідношення

$$\rho = \frac{\epsilon_x^2 - \epsilon_y^2}{\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2}.$$

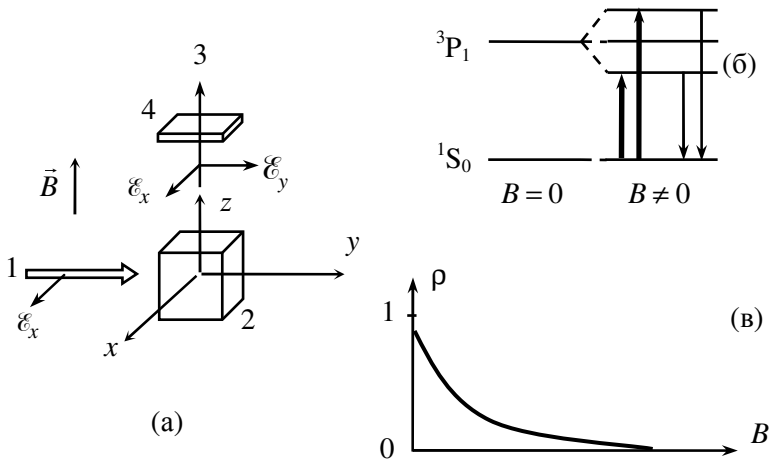


Рис.1.23. (а) – схема спостереження резонансної люмінесценції із x , y -поляризацією атомів ртуті у магнітному полі: 1 – пучок світла збудження, 2 – досліджуваний газ, 3 – резонансна люмінесценція, 4 – аналізатор. (б) – переходи, що відповідають резонансній люмінесценції із x , y -поляризацією.

(в) – залежність ступеня поляризації люмінесценції із x , y -поляризацією від величини магнітного поля (ефект Ханле).

Відмінність другого експерименту від першого така: у першому випадку люмінесцентне випромінювання випромінювалося перпендикулярно напрямку магнітного поля, а в другому – паралельно. У другому випадку ступінь поляризації швидко зменшується до нуля при збільшенні напруженості магнітного поля (ефект Ханле). Ефект починає виявлятися вже в магнітних полях, що не набагато перевищують магнітне поле Землі.

Вибір поляризації $\mathcal{E}_x \neq 0$ збуджуючого випромінювання призводить до одночасного збудження станів з $m_J = \pm 1$ (рис.1.23-б). Коливання вектора $\vec{\mathcal{E}}$ електромагнітної хвилі в початку координат вздовж осі x можна подати як результат додавання двох зустрічних ротаторів, за рахунок яких і збуджуються стани з $m_J = \pm 1$. Невелика відмінність енергій цих станів істотної ролі для збуджуючого випромінювання не відіграє, оскільки доплерівське розширення в спектрі збуджуючого випромінювання з $\lambda = 253.7$ нм значно більше, ніж відстань між компонентами $m_J = \pm 1$. Отже, за рахунок електромагнітного поля збуджуються водночас два зустрічних атомних ротатора, що мають частоти $\omega_0 \pm \Delta\omega$.

Відомо, що лінійний осцилятор з фіксованим напрямком коливань можна представити двома зустрічними ротаторами однієї частоти. Якщо ж частоти цих ротаторів трохи відрізняються одна від одної, то в результаті сумарний диполь не буде зберігати напрямок своїх коливань. Якщо $(\omega_0 + \Delta\omega)$ – частота правого ротатора, а $(\omega_0 - \Delta\omega)$ – лівого, то в результаті векторного додавання векторів, що обертаються, одержимо лінійний осцилятор, що обертається в площині xy праворуч з частотою $\Delta\omega$. Розглянемо це питання детальніше. Правому $\vec{\mathcal{R}}_2$ і лівому $\vec{\mathcal{R}}_1$ ротаторам відповідають такі вирази:

$$\vec{\mathcal{R}}_2 = \vec{i}a \cos(\omega_0 + \Delta\omega)t + \vec{j}a \sin(\omega_0 + \Delta\omega)t$$

$$\vec{\mathcal{R}}_1 = \vec{i}a \cos(\omega_0 - \Delta\omega)t - \vec{j}a \sin(\omega_0 - \Delta\omega)t$$

В результаті додавання цих векторів

$$\vec{p}_{xy} = \vec{\mathfrak{R}}_1 + \vec{\mathfrak{R}}_2 = 2a(\vec{i} \cos \Delta\omega t + \vec{j} \sin \Delta\omega t) \cos \omega_0 t$$

одержуємо диполь $\vec{p}_{xy}$, що з частотою $\Delta\omega$ обертається в площині xy проти годинникової стрілки, якщо дивитися звверху на площину xy , і осцилює з частотою ω_0 .

Коливання атомних диполів $\vec{p}_{xy}$ збуджуються за рахунок поглинання квантів світла. Кожний з диполів $\vec{p}_{xy}$ втрачає енергію за рахунок випромінювання, амплітуда коливань при цьому зменшується, і це загасання відбувається водночас з обертанням $\vec{p}_{xy}$ у площині xy . У випадку, коли швидкість обертання диполя $\vec{p}_{xy}$ мала порівняно зі швидкістю зменшення амплітуди коливань, випромінювання резонансної люмінесценції ще буде частково поляризованим (рис.1.24-а). Випромінювання буде повністю деполаризоване, якщо швидкість обертання диполя $\vec{p}_{xy}$ значно більша за швидкість зменшення амплітуди коливань диполя $\vec{p}_{xy}$ (рис.1.24-б). Розглянуті процеси пояснюють з позицій класичної фізики основні закономірності ефекту Ханле.

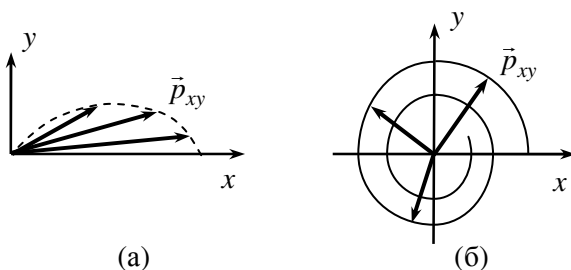


Рис.1.24. Повільне (у слабкому магнітному полі – а) та швидке (у сильному магнітному полі – б) обертання осцилюючого вектора $\vec{p}_{xy}$ у площині x, y .

1.12. Спектроскопія перетину рівнів і биття

1.12.1. Інтерференція атомних станів

Розглянемо трирівневий атом (рис.1.25-а). Тут стаціонарний стан 1 – основний, а стани 2 та 3 – збуджені. Літерою γ позначимо ширину рівнів 2 та 3, зумовлену скінченним часом життя у цих збуджених станах (радіаційна ширина рівнів). Важливо зазначити, що у випадку, зображеному на рис.1.25-а, відстань між рівнями 2 та 3 перевищує ширину рівнів. Розглянемо збудження резонансної люмінесценції такого атома за допомогою лазерного випромінювання з частотою ω , яка збігається з частотою переходу ω_{12} між рівнями 1 та 2. При такому збудженні буде спостерігатись резонансна люмінесценція, зумовлена переходами з рівня 2 на рівень 1.

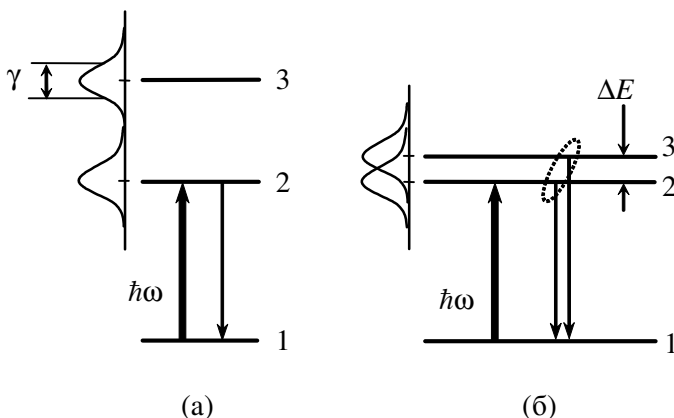


Рис.1.25. Резонансна люмінесценція трирівневого атома: (а) – відстань між рівнями 2 та 3 значно перевищує ширину рівнів γ ; (б) – відстань між рівнями одного порядку з шириною рівнів.

Користуючись мовою класичної фізики, розглядуваний трирівневий атом можна представити сукупністю двох осциляторів з частотами ω_{12} та ω_{13} , які відповідають переходам

1-2 та 1-3 на рис.1.25. Можна сказати, що у випадку, зображеному на рис.1.25-а, лазерне випромінювання збуджує перший осцилятор (на частоті ω_{12}), і не збуджує другий осцилятор (на частоті ω_{13}).

З іншого боку, користуючись мовою квантової фізики, можна сказати, що лазерне випромінювання переводить атом зі стаціонарного стану Ψ_1 у суперпозиційний стан $(a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2)$, утворений станами 1 та 2, які змішуються внаслідок дії зовнішнього електромагнітного поля на частоті переходу 1-2. У випадку $\omega = \omega_{12}$ хвильова функція третього стаціонарного стану Ψ_3 до суперпозиції не входить, оскільки частота переходу ω_{13} не збігається з частотою лазерного світла. Перебуваючи у суперпозиційному стані $(a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2)$, атом має дипольний момент, величина якого розраховується згідно з відомим правилом квантової механіки

$$\langle p \rangle = \int (a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2)^* \hat{p} (a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2) dV, \quad (1.46)$$

де $\hat{p}$ – оператор дипольного моменту. Відомо, що хвильові функції стаціонарних станів можуть бути виражені через базисні функції (через власні функції оператора Гамільтона) наступним чином

$$\Psi_n = \varphi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right).$$

Позначимо матричний елемент $p_{12} = \int \varphi_1^* \hat{p} \varphi_2 dV$ і з (1.46) одержимо

$$\langle p \rangle = a_1^* a_2 p_{12} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t\right] + a_2^* a_1 p_{21} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t\right],$$

тобто атом в суперпозиційному стані $(a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2)$ має дипольний момент, який осцилює на частоті переходу $\omega_{12} = (E_2 - E_1)\hbar^{-1}$. Цей дипольний момент і зумовлює появу резонансної люмінесценції атома.

Тепер розглянемо інший трирівневий атом, у якого відстань між рівнями 2 та 3 такого ж порядку, як ширина цих рівнів, $\Delta E \approx \gamma$ (див. рис.1.25-б). При збудженні резонансної люмінесценції такого атома лазерним випромінюванням з частотою ω будуть збуджуватись обидва атомні осцилятори, як ω_{12} , так і ω_{13} . Логічно припустити, що в такому випадку у резонансній люмінесценції, зумовленій цими двома осциляторами, будуть спостерігатись певні інтерференційні ефекти, наприклад, биття.

Для випадку, зображеного на рис.1.23-б, збудження резонансної люмінесценції атома можна представити як утворення суперпозиційного стану $(a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + a_3\Psi_3)$ за участю усіх трьох стаціонарних станів атома. Дипольний момент атома у такому стані дорівнює

$$\langle p \rangle = \int (a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + a_3\Psi_3)^* \hat{p} (a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + a_3\Psi_3) dV. \quad (1.47)$$

Розкриваючи дужки у виразі (1.47), можна отримати декілька осцилюючих доданків, у тому числі такі

$$\langle p \rangle = \dots + a_2^* a_3 p_{23} \exp[i(\omega_{13} - \omega_{12})t] + \dots \quad (1.48)$$

Отже, дипольний момент атома є складною функцією часу, у якій присутні компоненти на частотах, які відповідають переходам між станами, які входять у суперпозицію. Відповідно, у випромінюванні атома також будуть присутні гармоніки з різними частотами. В розглядуваному випадку для нас важливим є те, що серед цих різних частот є частота переходу між рівнями 2 та 3 (вираз (1.48)). Ця частота дорівнює різниці частот вищезгаданих двох осциляторів ω_{12} та ω_{13} , які збуджуються в атомі електромагнітним випромінюванням з частотою ω .

Таким чином, ми зустрілися з випадком так званої *інтерференції атомних станів*. В основі пояснення цього явища лежить одне з фундаментальних положень квантової механіки – принцип суперпозиції станів. Розглянемо декілька прикладів того, як інтерференція атомних станів проявляється на експерименті.

1.12.2. Квантові биття при імпульсному збудженні

Розглянемо випадок, коли збудження резонансної люмінесценції атома, енергетична структура якого відповідає рис.1.25-б, здійснюється за допомогою короткого імпульсу світла. Світловий імпульс збуджує в атомі два осцилятори, і після закінчення імпульсу ці осцилятори поступово загасають. Під час загасання відбувається інтерференція атомних станів (осциляторів), і цю інтерференцію можна спостерігати на експерименті, реєструючи залежність інтенсивності резонансної люмінесценції від часу. Цю залежність часто називають кривою загасання люмінесценції. Згідно з (1.48) можна очікувати, що у кривій загасання люмінесценції будуть спостерігатись осциляції на різницевій частоті $(\omega_{13} - \omega_{12})$. Експерименти підтверджують такий висновок. На рис.1.26 наведено типову криву загасання люмінесценції атомів з розщепленим збудженим станом. На кривій чітко видно осциляції, зумовлені інтерференцією атомних станів.

Осциляції інтенсивності резонансної люмінесценції, які спостерігаються протягом її загасання, отримали назву *квантові биття*. Вимірюючи частоту биття, можна визначити відстань між компонентами розщеплення збудженого стану. Таким чином, квантові биття є методом дослідження структури збуджених станів атомів. Цей метод характеризується високою роздільною здатністю. Квантові биття дозволяють реєструвати розщеплення енергетичних рівнів у випадках, коли величина розщеплення навіть менша за величину доплерівського розширення.

Квантові биття виникають, коли збуджений стан атома має близько розташовані енергетичні рівні (компоненти розщеплення), як це зображено на рис.1.25-б. При цьому розщеплення збудженого стану може бути зумовлене як внутрішньою тонкою (надтонкою) структурою збудженого стану атома, так і накладанням зовнішніх полів (електричного, магнітного).

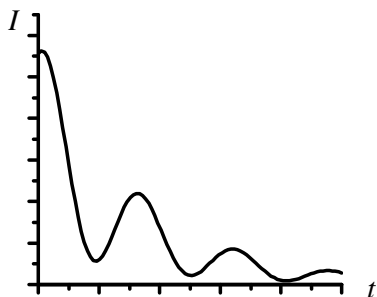


Рис.1.26. Квантові биття при загасанні резонансної люмінесценції після імпульсного збудження.

Квантові биття можна також пояснити, скориставшись класичною моделлю, аналогічно інтерпретації явища Ханле. Повернемося до рис.1.24-б. Диполь $\vec{p}_{xy}$ випромінює вздовж осі z лінійно поляризоване випромінювання, площина поляризації якого обертається з тією самою швидкістю, що і диполь $\vec{p}_y$. Якщо на шляху такого випромінювання помістити призму Ніколя (W. Nicol), або поляроїд, то інтенсивність випромінювання, що проходить крізь поляризаційний пристрій, буде змінюватися за законом $I = I_0 \cos^2 \Delta\omega t$, тобто спостерігатимуться биття із частотою

$$2\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar},$$

де ΔE — енергетичний інтервал між рівнями $m_J = +1$ і $m_J = -1$.

Квантові биття спостерігались в 1964 р. Є.Б. Александровим в парі кадмію і незалежно від нього Дж. Доддом (J.N. Dodd) в парі ртуті. Атоми Cd і Hg мають подібні зовнішні електронні оболонки: відповідно $5s^2$ і $6s^2$. Оскільки енергетичні рівні кадмію характеризуються меншою радіаційною шириною, ніж рівні ртуті, то квантові биття проявилися значно краще в експериментах з парою кадмію. Це пов'язано з технічними труднощами подібних експериментів. Відстань між компонентами $m_J = +1$ і $m_J = -1$ має бути більшою за

радіаційну ширину рівнів. Зі збільшенням ΔE збільшується частота биття $2\Delta\omega$, і, як наслідок, значно зростають технічні труднощі реєстрації биття.

1.12.3. Квантові биття при резонансному модульованому збудженні.

Інтерференцію атомних станів (биття) можна спостерігати не тільки при загасанні резонансної люмінесценції після імпульсного збудження, але і в стаціонарних умовах. Повернемося до моделі атома, зображеної на рис.1.25-а, у якій відстань між збудженими рівнями перевищує їх радіаційну ширину. Проведемо уявний експеримент. Для збудження будемо застосовувати випромінювання на частоті ω , яка збігається з частотою переходу між рівнями 1 та 2. Таке збудження породжує в атомі осцилятор на частоті $\omega_{12} = \omega$, а другий осцилятор з частотою ω_{13} при цьому не збуджується. Для того, щоб збудити разом з першим і другий осцилятор, застосуємо періодичну модуляцію збуджувального випромінювання на частоті, яка відповідає переходу між рівнями 2 та 3. Наприклад, нехай інтенсивність збудження змінюється з часом за законом

$$I = I_0 (1 + \eta \cos \Omega t), \quad (1.49)$$

де Ω – частота модуляції, η – глибина модуляції. Якщо частота модуляції збігається з частотою переходу між рівнями 2 та 3

$$\Omega = \omega_{13} - \omega_{12}, \quad (1.50)$$

в атомі будуть збуджуватись обидва осцилятори. При цьому внаслідок інтерференції відбудеться зміна інтенсивності та поляризації випромінювання резонансної люмінесценції досліджуваного атомного ансамблю, що може бути зареєстровано на експерименті.

При експериментальному спостереженні ефектів інтерференції станів методом модульованого збудження застосовують методику синхронного детектування. Як правило, замість варіювання частоти модуляції Ω змінюють напруженість зовнішнього поля (магнітного, електричного), що

призводить до зміни відстані між компонентами розщеплення (між рівнями 2 та 3). За певних умов експерименту, при деяких значеннях напруженості поля, частоти Ω та $(\omega_{13} - \omega_{12})$ збігаються, і спостерігається збільшення сигналу люмінесценції.

1.12.4. Інтерференція станів при перетині енергетичних рівнів

Розглянемо приклад зміщення та розщеплення атомних енергетичних рівнів в електричному полі, представлений на рис.1.27. Тут E - енергія, а $\mathcal{E}$ - напруженість електричного поля.

Нехай атом має три енергетичні рівні такі, що при накладанні електричного поля основний рівень 1 зміщується, а рівні 2 та 3 – розщеплюються. При певному значенні напруженості поля спостерігається перетин компонент розщеплення рівнів 2 та 3. Подіємо на атом світлом з частотою ω , яке збуджує резонансну люмінесценцію як зображено на рис.1.27. Перетин рівнів супроводжується інтерференцією відповідних атомних станів. При цьому відбуваються певні зміни у кутовому розподілі і поляризації випромінювання атомів, що може бути зафіксовано на експерименті.

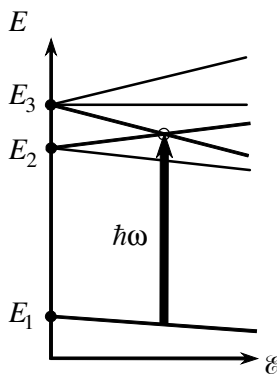


Рис.1.27. Перетин атомних рівнів в електричному полі.

Методи інтерференції атомних станів набули широкого використання у сімдесятих роках минулого сторіччя. Варто зауважити, що ці методи не потерпають від впливу доплерівського механізму розширення спектральних ліній, який зазвичай обмежує можливості традиційних методів оптичної спектроскопії. Методи перетину рівнів характеризуються надзвичайно високою роздільною здатністю, яка не обмежується доплерівським розширенням і досягає граничних значень, зумовлених радіаційною шириною рівнів. Проте, заради справедливості слід зазначити, що методи оптичної спектроскопії більш універсальні, ніж методи перетину рівнів. Наприклад, методами перетину неможна досліджувати ізотопічну структуру рівнів. Крім того, разом з розвитком лазерної техніки відбувся стрімкий розвиток нових методів оптичної спектроскопії високої роздільної здатності, які за своїми можливостями і точністю наздогнали методи інтерференції атомних станів, а за наочністю – випередили.

1.13. Провал Беннета

У даному параграфі ми проаналізуємо особливості прояву явища насичення поглинання в системах з неоднорідним розширенням спектральних ліній. Для цього розглянемо поглинання монохроматичного лазерного випромінювання атомним ансамблем, в якому переважає доплерівський механізм розширення.

Припустимо, що частота лазерного випромінювання ω не збігається з атомною частотою ω_0 так, що різниця цих частот не перевищує доплерівського розширення $\Delta\omega_D$, яке визначається виразом (1.19). Згідно з умовою (1.16), поглинання лазерного випромінювання з частотою ω відбувається не всіма атомами ансамблю, а лише тими, для яких виконується співвідношення

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{\vec{n} \cdot \vec{v}}{c} \right), \quad (1.51)$$

де ω_0 – атомна частота, $\vec{n}$ – орт напрямку спостереження (рис.1.6), спрямований назустріч лазерному пучку, $\vec{v}$ – швидкість руху атома. Іншими словами, світло поглинають тільки ті атоми, які мають підходяще значення проекції швидкості на напрямок лазерного пучка.

Таким чином, при лазерному опроміненні в ансамблі має місце певна дискримінація частинок за ознакою проекції швидкості на напрямок лазерного пучка. Світло поглинають тільки “обрані” частинки.

Припустимо, що ансамбль опромінюється настільки потужним лазерним випромінюванням, що має місце насичення поглинання. В даному випадку важливо, що насичення буде відбуватись не в усіх атомах, а лише в атомах з певним значенням проекції швидкості на напрямок лазерного пучка. Отже, при лазерному освітленні ці “обрані” атоми переходять у збуджений стан, тоді як усі інші атоми залишаються не збудженими.

Введемо у розгляд функції розподілу атомів за проекціями швидкості на виділений напрямок окремо для незбуджених, $f_1(v_n)$, і для збуджених, $f_2(v_n)$, атомів. Внаслідок насичення поглинання у “обраній” групі атомів, відбувається трансформація функції розподілу атомів за проекціями швидкості, як зображено на рис.1.28.

Як видно з рис.1.28, лазерне опромінення призводить до виникнення провалу у функції розподілу за проекціями швидкості v_n незбуджених атомів. Цей провал отримав назву *провал* (або *дірка*) *Беннета* (W.R. Bennett). Відповідно, на функції розподілу f_2 збуджених атомів з’являється пік при тому ж значенні v_n .

Важливо, що виникнення провалу у функції розподілу f_1 відбивається на спектральних характеристиках атомного ансамблю, а саме, на спектрі поглинання світла ансамблем.

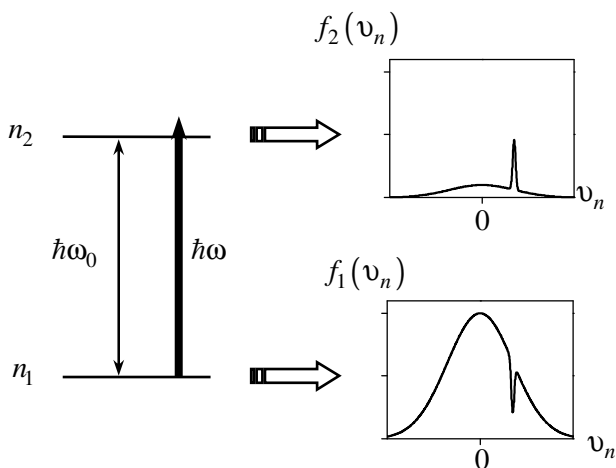


Рис.1.28. Утворення провалу Беннета у функції розподілу атомів за проекціями швидкості на виділений напрямок.

Проведемо уявний експеримент. Спрямуємо на ансамбль два майже паралельні пучки від двох різних лазерів (пучки ω та ω' на рис.1.29-а). Нехай пучок з частотою ω достатньо потужний і створює (часто кажуть – “випалює”) дірку Беннета. Пучок з частотою ω' походить від лазера малої потужності, випромінювання якого настільки слабке, що не змінює оптичних характеристик ансамблю. Будемо називати це випромінювання зондувальним випромінюванням. Частоту ω' можна плавно змінювати. Фотоприймач (рис.1.29) реєструє інтенсивність світла зондувального пучка ω' після проходження крізь ансамбль. Таким чином вимірюється спектр поглинання ансамблю при опроміненні потужним лазерним випромінюванням ω .

Оскільки випромінювання першого лазера викликає просвітлення у групі атомів з певним значенням проекції швидкості на напрямок спостереження, на відповідній частоті в спектрі поглинання з'явиться провал (рис.1.29-а). Цей провал у спектрі поглинання також часто називають діркою Беннета.

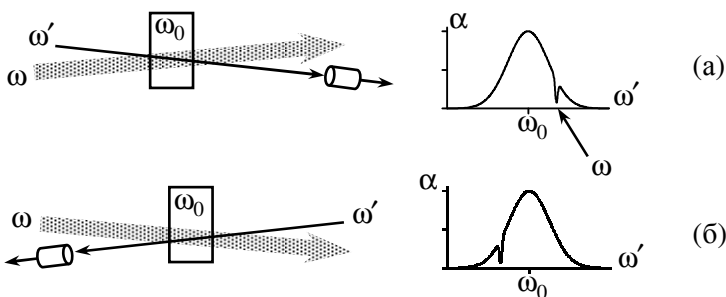


Рис.1.29. Спостереження дірок Беннета в спектрах поглинання: (а) – попутні пучки, (б) – зустрічні пучки.

Змінимо умови уявного експерименту. Змінимо напрямок зондувального пучка так, щоб він поширювався назустріч пучку потужного лазера (рис.1.29-б). Тепер дірка Беннета у спектрі поглинання буде спостерігатись на іншій частоті, симетрично відносно атомної частоти ω_0 , хоча “обрана” група атомів в ансамблі при цьому та сама, яка була в експерименті рис.1.29-а.

Щойно розглянуті методи спостереження дірок Беннета вимагають використання випромінювання двох лазерів: один лазер випалює дірку Беннета на фіксованій частоті, а інший лазер зі змінною частотою реєструє спектр поглинання ансамблю з випаленою діркою. Очевидно, зареєструвати спектр поглинання з провалом Беннета із застосуванням лише одного потужного лазерного пучка неможливо. Тим не менше, існує оригінальна експериментальна методика, яка дозволяє досліджувати провал Беннета з використанням випромінювання лише одного лазера зі змінною частотою.

Суть однолазерної методики дослідження провалів Беннета полягає в наступному (рис.1.30). Випромінювання лазера 1 зі змінною частотою ω спрямовують на кювету 2 з досліджуваним газом з власною частотою ω_0 . Лазер 1 повинен бути достатньо потужним для випалювання провалу Беннета в обраному для дослідження об'єкті. Для зондування використовують випромінювання цього ж лазера. Для цього відносно невелику

частку лазерного випромінювання відгалужують за допомогою світлоподільної пластинки 3 і спрямовують у кювету з досліджуваним газом назустріч потужному лазерному пучку. Фотоприймач 4 реєструє інтенсивність зондувального пучка після проходження крізь кювету.

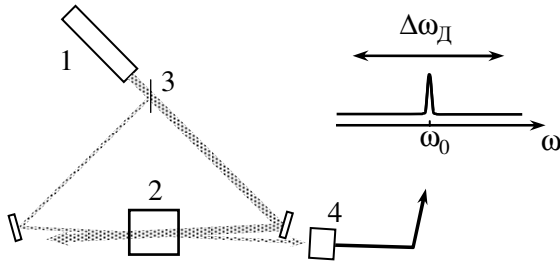


Рис.1.30. Внутрішньодоплерівська спектроскопія насичення: спрощена схема експерименту. 1 – лазер зі змінною частотою, 2 – об’єкт дослідження, 3 – світлоподільна пластинка, 4 – фотоприймач.

Схема експерименту, наведена на рис.1.30, за принципом дії близька до схеми, зображеної на рис.1.29-б. В обох зазначених схемах зондувальний пучок спрямований назустріч потужному пучку, який випалює провал у спектрі. Відмінність між схемами рис.1.30 і рис.1.29-б полягає в тому, що в експерименті, зображеному на рис.1.30, частоти потужного і зондувального пучків завжди однакові. Завдяки цьому потужний і зондувальний пучки взаємодіють з різними групами атомів з ансамблю. Наприклад, якщо частота лазера не збігається з частотою атомного переходу, $\omega \neq \omega_0$, то потужний пучок вводить в насичення групу атомів з проекцією швидкості $v_n = c(\omega - \omega_0)/\omega_0$, тоді як зондувальний пучок взаємодіє з атомами, у яких проекція швидкості має таку ж величину, але з протилежним знаком, тобто $-v_n$.

Таким чином, якщо $\omega \neq \omega_0$, зондувальний пучок (рис.1.30) “не помічає” дірку Беннета, випалену потужним пучком. При

цьому зондувальний пучок поглинається газом, який міститься у кюветі, так, наче потужний лазерний пучок відсутній. Як наслідок, фотоприймач 4 (рис.1.30) реєструє слабкий сигнал випромінювання зондувального пучка. Ситуація змінюється, якщо частоту лазера налаштувати точно на частоту атомного переходу, $\omega = \omega_0$. В такому випадку обидва лазерні пучки – і потужний, і зондувальний – будуть взаємодіяти з однією і тією ж “обраною” групою атомів, які мають нульове значення проекції швидкості на напрямок пучків, $v_n = 0$. Внаслідок насичення поглинання у цій групі атомів з $v_n = 0$ відбудеться збільшення пропускання кювети для зондувального пучка. При цьому фотоприймач зареєструє збільшення сигналу (зменшення поглинання). Таким чином, скануючи частоту лазера, отримують спектр, вільний від доплерівського розширення (рис.1.30).

Наприкінці зазначимо, що провали Беннета випадають не тільки в спектрах газів, але і в неоднорідно-розширених спектрах твердих тіл. Цю обставину можна використати, наприклад, в системах оптичного запису інформації для підвищення щільності запису.

1.14. Провал Лемба

Дірки Беннета відіграють важливу роль в роботі багатьох газових лазерів. Як відомо, при роботі газового лазера його робоче тіло (газ) взаємодіє з двома потужними зустрічними монохроматичними хвилями, які поширюються між дзеркалами лазерного резонатора. При цьому у функції розподілу атомів за проекціями швидкості випадають одразу дві дірки Беннета (рис.1.31). Ці дві дірки відповідають двом підгрупам атомів, які мають однакові за величиною, але різні за знаком проекції швидкості на вісь лазерного резонатора. При цьому саме ці дві підгрупи атомів безпосередню беруть участь в роботі лазера, тобто саме вони забезпечують оптичне підсилення в робочому середовищі. Обидві зазначені підгрупи атомів генерують

лазерне випромінювання на одній і тій же частоті, яка задовольняє умові (1.51).

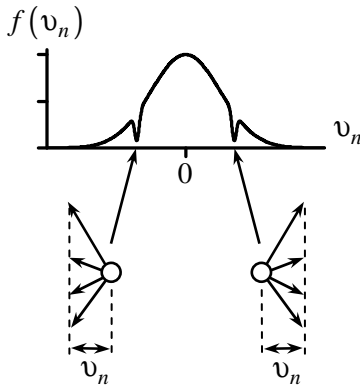


Рис.1.31. Дві дірки Беннета в активному середовищі газового лазера.

Таким чином, в газовому лазері в кожен момент часу “працюють” лише дві підгрупи атомів з відповідними значеннями проекції швидкості на вісь резонатора, тоді як усі інші атоми внеску у лазерну генерацію у даний момент безпосередньо не дають.

Частота ω (довжина хвилі λ), на якій відбувається генерація лазера, визначається його резонатором згідно з умовою

$$n \frac{\lambda}{2} = L,$$

де L – довжина резонатора, n – ціле число. Змінюючи відстань L між дзеркалами резонатора, можна змінювати частоту генерації лазера ω (в межах спектрального діапазону, в якому підсилення застосованої робочої речовини перевищує втрати в резонаторі). При зміні довжини резонатора L обидві дірки Беннета, зображені на рис.1.31, будуть переміщуватись симетрично відносно точки $v_n = 0$.

Цікава ситуація виникне, якщо налаштувати лазерний резонатор точно на атомну частоту ω_0 . Як видно з (1.51), точна

настройка $\omega = \omega_0$ відповідає $v_n = 0$. При цьому дві дірки Беннета (рис.1.31) зліплюються в одну, і лазерну генерацію буде безпосередньо забезпечувати лише одна підгрупа атомів з нульовими значеннями проекцій швидкості на вісь резонатора. Очевидно, це призведе до зменшення вихідної потужності лазера при налаштуванні на атомну частоту (рис.1.32). Провал в залежності вихідної потужності лазера, w , від частоти генерації, ω , або від довжини резонатора, L , називається *провалом Лемба* (W.E. Lamb).

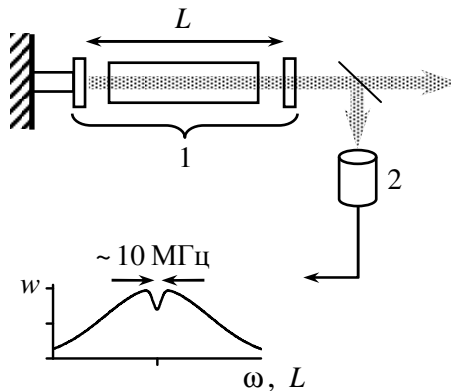


Рис.1.32. Провал Лемба. 1 – газовий лазер, 2 – фотоприймач.

Зображену на рис.1.32 залежність вихідної потужності газового лазера від частоти його настройки (провал Лемба) можна використати для створення систем автоматичної стабілізації частоти лазерної генерації. Положення одного з дзеркал резонатора коригують згідно з сигналом фотоприймача, який контролює вихідну потужність лазера, що дозволяє стабілізувати частоту настройки лазера на значенні, яке відповідає мінімуму потужності (тобто провалу Лемба).

Ширина провалу Лемба зазвичай значно менша за доплерівську ширину спектру і визначається іншими (крім доплерівського) механізмами розширення, що дає можливість створювати прецизійні системи стабілізації частоти газових

лазерів за провалом Лемба. Точність стабілізації (відносна стабільність) частоти лазерів з використанням провалу Лемба досягає $\delta\omega/\omega \approx 10^{-9} \dots 10^{-11}$.

Ще більшої точності стабілізації частоти генерації газового лазера можна досягти, якщо ввести в лазерний резонатор додатковий елемент – резонансну світлопоглинальну комірку (рис.1.33). Світлопоглинальну комірку наповнюють газом, у якого є вузька лінія поглинання на частоті, яка збігається з частотою ω_0 атомів робочого тіла лазера. Наприклад, для гелій-неонового лазера підходящими газами для наповнення світлопоглинальних комірок є CH_4 (для роботи лазера на довжині хвилі $\lambda = 3.39$ мкм) та $^{129}\text{I}_2$ (для $\lambda = 0.6328$ мкм).

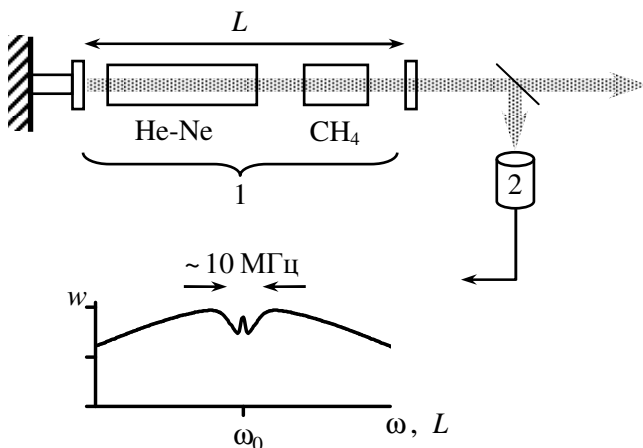


Рис.1.33. Інверсний провал Лемба. 1 – газовий лазер з резонансно-поглинальною коміркою, 2 – фотоприймач.

Роботу лазера зі світлопоглинальною коміркою можна представити так. Залежність коефіцієнта підсилення активного середовища від частоти настройки резонатора має провал в області ω_0 – провал Лемба (рис.1.34, крива 1). Оскільки частоти переходів робочого газу і газу, що міститься у світлопоглинальній комірці, збігаються, в спектрі поглинання

газу в комірці дві дірки Беннета зливаються в одну, тобто утворюється вузький провал в центрі спектру поглинання на частоті ω_0 (рис.1.34, крива 2). Цей провал помітно вужчий, ніж провал Лемба на кривій підсилення, оскільки умови розширення спектральних ліній для газу в активному середовищі і для газу у світлопоглинальній комірці суттєво різні. Зокрема, у світлопоглинальній комірці нижчі тиск (10^{-3} мм рт.ст.) і температура, а також відсутній газовий розряд, необхідний для створення інверсії в робочому газі.

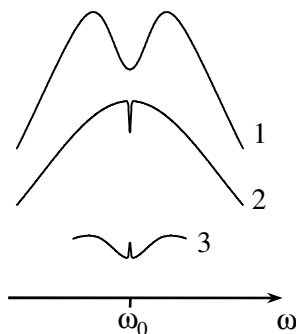


Рис.1.34. Утворення інверсного провалу Лемба. 1 – спектр підсилення активного середовища з провалом Лемба; 2 – спектр нелінійного поглинання світлопоглинальної комірки; 3 – фрагмент залежності вихідної потужності лазера від частоти.

Наявність провалу в центрі лінії поглинання світлопоглинальної комірки призводить до виникнення вузького піка у залежності вихідної потужності лазера від частоти настройки. Цей пік зумовлений зменшенням рівня втрат у резонаторі на частоті провалу у світло поглинальній комірці і називається *інверсним провалом Лемба*.

Інверсний провал Лемба може бути застосований для стабілізації частоти генерації лазерів. Лазери з системами стабілізації частоти на інверсному провалі Лемба характеризуються надзвичайно високою стабільністю.

Наприклад, відносна стабільність частоти гелій-неонового лазера з метановою коміркою досягає $\delta\omega/\omega_0 \approx 10^{-12} \dots 10^{-13}$ при ширині інверсного провалу Лемба порядку 300 кГц. Це надзвичайно високе значення стабільності, яке впритул наближається до характеристик стабільності існуючого у даний час еталона частоти – так званого цезієвого стандарту частоти. Цезієвий еталон ґрунтується на стабільності частоти переходу (9.2 ГГц) між підрівнями надтонкої структури ізотопу ^{133}Cs , яка досягає $\delta\omega/\omega_0 \approx 10^{-13}$. Висока стабільність частоти генерації гелій-неонового лазера з метановою коміркою робить такий лазер перспективним для застосування у метрологічних лабораторіях. Інший приклад – неодимовий лазер на ітрій-алюмінієвому гранаті з подвоєнням частоти генерації зі світлопоглинальною коміркою $^{127}\text{I}_2$ використовується для реалізації еталона довжини методами оптичної інтерферометрії. Цей лазер характеризується високою довготерміновою стабільністю частоти.

1.15. Тиск світла на атоми: резонансний механізм

Розглянемо один окремий атом, який опромінюється лазерним випромінюванням. Нехай частота лазерного випромінювання, ω , збігається з частотою атомного переходу, $\omega = \omega_0$, тобто має місце резонансне поглинання лазерного світла. Поглинаючи фотон з лазерного пучка, атом, по-перше, отримує енергію $\hbar\omega$ і переходить у збуджений стаціонарний стан з енергією $E_2 = E_1 + \hbar\omega_0$. По-друге, атом отримує від фотона його імпульс $\hbar\vec{k}$ і набуває при цьому зміну швидкості

$$\Delta v = \frac{\hbar k}{M}, \quad (1.52)$$

де M – маса атома. Очевидно, напрямок зміни швидкості атома збігається з напрямком імпульсу поглинутого фотона.

Зміна швидкості атома внаслідок поглинання фотона досить невелика. Навіть для легких атомів (наприклад, атомів натрію)

величина Δv становить лише декілька сантиметрів за секунду. Це незначна величина порівняно з типовими тепловими швидкостями атомів, які за нормальних умов досягають величин порядку швидкості звуку в газах. Тим не менше, можливість впливати на швидкість руху атома за допомогою лазерного пучка привертає до себе увагу, оскільки кількість фотонів в лазерних пучках величезна, і процес поглинання фотона атомом можна повторювати багаторазово.

Після поглинання фотона атом переходить у збуджений стан і (як правило) втрачає можливість поглинати лазерне світло. У збудженому стані атом перебуває в середньому час τ (середній час життя в збудженому стані). Лише після того, як мине час τ , атом зможе поглинути наступний фотон і змінити свою швидкість ще на одну порцію Δv . Таким чином, якщо густина потоку фотонів у лазерному пучку достатньо велика, атом у змозі поглинати фотони зі швидкістю приблизно $1/\tau$ разів за секунду.

Кожного разу, коли атом поглинає фотон, він переходить з основного стану у збуджений і отримує імпульс $\hbar k$, спрямований уздовж лазерного пучка. Кожного разу, коли атом повертається зі збудженого стану в основний, він випромінює фотон резонансної люмінесценції і при цьому отримує імпульс відбою $\hbar k$. Процес випромінення фотона атомом відбувається спонтанно, при цьому напрямок вилітання фотона може бути довільним. Імпульс відбою, який отримує атом при випроміненні фотона, має випадковий напрямок.

Очевидно, якщо додати вектори імпульсів відбою, які отримує атом при випроміненні фотонів резонансної люмінесценції за час $t \gg \tau$, отримаємо нуль. З іншого боку, сумарний імпульс, отриманий атомом за час $t \gg \tau$ за рахунок поглинання фотонів з лазерного пучка, буде спрямований уздовж пучка і може скласти значну величину.

Таким чином, періодичне поглинання атомом фотонів з лазерного пучка з послідовним випроміненням фотонів резонансної люмінесценції по суті представляє собою механізм тиску світла на атом. Під дією світла атом набуває зміни

імпульсу. Спробуємо оцінити середню силу, що діє на атом з боку лазерного пучка.

Зміну імпульсу атома за час Δt можна представити у вигляді

$$\Delta p = \hbar k \frac{\Delta t}{\tau}. \quad (1.53)$$

Цей вираз записаний у припущенні, що акти поглинання-випромінювання відбуваються приблизно періодично з середнім інтервалом τ . Таке можливо, якщо густина потоку фотонів лазерного випромінювання становить величину близько F_n . Якщо інтенсивність лазерного випромінювання зменшити, тиск світла на атом зменшиться, і акти поглинання-випромінювання будуть відбуватись з середньою періодичністю близько σF разів за секунду. Збільшення інтенсивності лазерного випромінювання понад F_n призведе до збільшення кількості вимушених переходів з верхнього рівня на нижній. Оскільки при вимушених переходах випромінюються фотони в напрямку поширення лазерного пучка, то імпульс відбою компенсує імпульс, який атом одержав в результаті поглинання фотона. Отже, збільшення інтенсивності лазерного випромінювання понад F_n не призведе до збільшення тиску світла на атом.

Таким чином, з (1.53) випливає, що максимальна оцінка сили, яка діє на атом з боку резонансного лазерного випромінювання, становить

$$f = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\hbar k}{\tau}.$$

Наприклад, для $\tau = 10^{-7}$ с (темп розсіяння 10^7 актів поглинання-випромінювання за секунду) і $\lambda = 500$ нм отримаємо оцінку сили, що діє на атом, близько 10^{-20} Н. Якщо ця сила прикладена, наприклад, до атому натрію, він мусить рухатись з прискоренням близько $30\,000 g$, де g - прискорення вільного падіння на поверхні Землі.

Отримана оцінка прискорення, з яким буде рухатись атом під дією лазерного пучка, потребує обережної інтерпретації. Зокрема, ця оцінка справедлива лише за умови резонансу між частотою лазерного випромінювання і атомною частотою. При

опроміненні атома лазерним випромінюванням зі сталою частотою, процес набору швидкості атомом під дією світла досить швидко припиняється, оскільки внаслідок ефекту Допплера атом виходить з резонансу і перестає поглинати лазерні фотони.

Незважаючи на обмеження, розглянутий механізм тиску світла на атоми знайшов собі досить широке застосування у лабораторній практиці як метод керування атомними пучками і як метод охолодження атомних ансамблів. Методи лазерного охолодження атомних ансамблів розглядаються у наступному параграфі. Зараз же коротко проаналізуємо можливості керування атомними пучками за допомогою лазерного випромінювання.

Відомо, що керування пучками заряджених частинок (іонів, електронів) легко здійснюється за допомогою електричних і магнітних полів. Цим широко користуються в електровакуумних приладах, прискорювачах заряджених частинок, тощо. Варто згадати, наприклад, електронно-променеві трубки (кінескопи), в яких розгортка електронного променя здійснюється за допомогою змінного електричного або магнітного поля. На відміну від заряджених частинок, для керування пучками нейтральних атомів таких зручних методів не існує. Отже, явище резонансного тиску світла на атоми дає унікальну можливість для керування їх рухом в умовах глибокого вакууму.

Ще в тридцятих роках минулого сторіччя було помічено відхилення атомного пучка під дією резонансного світла від лампи. З появою лазерних джерел світла можливості для керування пучками атомів суттєво розширились. Наприклад, за допомогою лазерного випромінювання можна здійснювати колімацію атомних пучків. Атомний пучок 1 (рис.1.35) опромінюють з усіх боків аксіально-симетричним світловим полем, створеним за допомогою конічного відбивача 2. Для стиснення атомного пучка частоту лазерного випромінювання налаштовують на червоний схил доплерівськи-розширеного контуру, що дає можливість зменшити поперечні складові

швидкості атомів у пучку. При цьому атомний пучок колімується, звужується, густина пучку зростає.

Розглянемо ще один приклад: нехай пучок атомів з тепловою швидкістю 300 м/с рухається назустріч лазерному пучку. Частоту лазерного випромінювання підбрано так, щоб гальмувати атоми. Skorиставшись наведеною вище оцінкою для прискорення, можна оцінити час, необхідний для гальмування атомів пучку, $\Delta t = v/a \approx 10^{-3}$ с. Звідси легко отримати оцінку, що протягом часу гальмування атоми пролетять відстань близько 15 см.

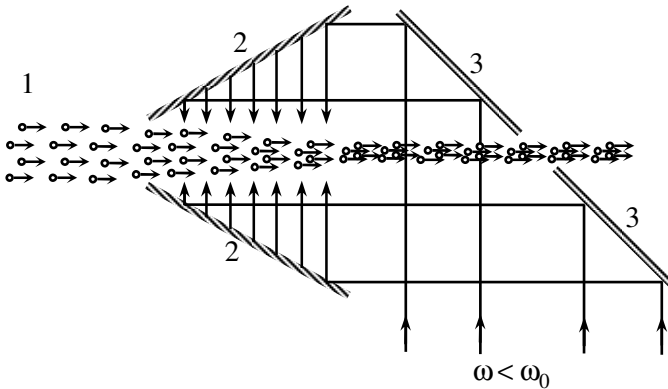


Рис.1.35. Колімація атомного пучка лазерним випромінюванням. 1 – атомний пучок, 2 – конічний відбивач, 3 – дзеркало з отвором.

Таким чином, з наведеної оцінки випливає, що гальмування атомного пучка лазерним випромінюванням можна реалізувати у досить компактній вакуумній камері розмірами порядку десятків сантиметрів. Правда, існує обставина, яка суттєво ускладнює задачу. Цією обставиною є ефект Доплера. Очевидно, втрачаючи швидкість, атом виходить з резонансу з лазерним випромінюванням і перестає гальмуватись. Для усунення цієї проблеми є два основні підходи.

По-перше, використовують метод модуляції частоти лазера. Частоту лазерного випромінювання оперативно змінюють згідно

зі швидкістю польоту атома, так, щоб атом весь час до зупинки перебував у резонансі з лазерним випромінюванням. Цей метод іноді називають методом “чирпування” частоти (від англійського слова *chirp*, яке, крім традиційного значення “цвірінкати”, у науковій англійській мові означає також внутрішньоімпульсну частотну модуляцію електромагнітного випромінювання, у тому числі лазерного).

Другий підхід для забезпечення ефективного гальмування атомів лазерним випромінюванням полягає в тому, що для перешкодження виходу атома з резонансу з лазерним випромінюванням під час гальмування оперативно змінюють положення енергетичних рівнів атома згідно з його швидкістю. Атомний пучок пропускають через магнітне поле, напруженість якого змінюється уздовж траєкторії польоту атомів (рис.1.36). Неоднорідне магнітне поле створюють за допомогою соленоїда зі змінною густиною обмотки. Атомний пучок пропускають крізь отвір в осерді соленоїда уздовж його осі. Завдяки ефекту Зеемана енергетичні рівні атома на різних ділянках його польоту будуть зміщуватись так, щоб компенсувати розлад резонансу, зумовлений ефектом Доплера.

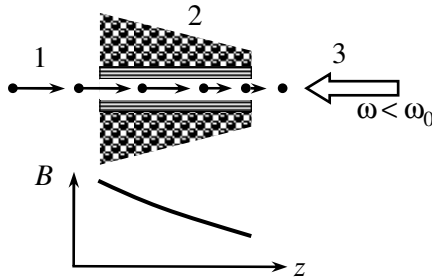


Рис.1.36. Гальмування атомного пучка лазерним випромінюванням у просторово-неоднорідному магнітному полі соленоїда. 1 – пучок атомів, 2 – соленоїд зі змінною густиною обмотки, 3 – лазерний пучок.

Яскравим прикладом застосування резонансного лазерного тиску на атоми є так званий метод *атомного фонтану* (рис.1.37).

Джерело 1 (рис.1.37) створює у вакуумній камері пучок атомів, які рухаються горизонтально. Назустріч атомному пучку спрямовується випромінювання лазера 2, частота якого підібрана так, щоб гальмувати атоми в пучку. На загальмовані атоми спрямовується випромінювання лазера 3, яке “підкидає” атоми вгору. Рухаючись у полі тяжіння, атоми утворюють щось на зразок фонтану. Висота фонтану обмежується розмірами вакуумної камери і може становити порядку 1 м.

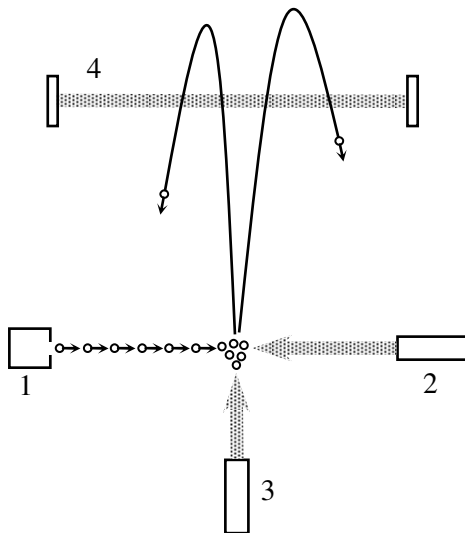


Рис.1.37. Метод атомного фонтану. 1 – джерело атомного пучку, 2, 3 – лазери, 4 – мікрохвильовий резонатор.

Деякі з атомів фонтану перетинають вісь мікрохвильового резонатора 4 (рис.1.37) у верхній частині своєї траєкторії. Мікрохвильове поле у резонаторі індукує переходи між компонентами надтонкої структури основного стану атомів, так само, як це відбувається у звичайних атомних годинниках.

Ширина переходу між атомними рівнями у фонтані визначається переважно механізмом прольотного розширення. При цьому важливо, що в даному випадку час взаємодії частинки з променем визначається не як час перетину атомом мікрохвильового пучка, а як час між двома послідовними перетинаннями одним і тим же атомом осі резонатора 4 (рис.1.37). Таке стає можливим, оскільки рух атомів відбувається у глибокому вакуумі, так, що між двома послідовними перетинаннями мікрохвильового поля атом ні з чим не взаємодіє. Важливо, що дипольний момент, наведений у атомі при першому перетинанні осі резонатора 4, зберігає початкову фазу своїх коливань протягом усього часу польоту до другого перетинання.

Час польоту атома між двома послідовними перетинаннями осі мікрохвильового резонатора становить порядку секунди. В цьому легко переконатись: спробуйте підкинути невеличкий камінець вгору на висоту приблизно 1 м – він буде рухатись так само, як рухаються атоми в фонтані на рис.1.37, оскільки прискорення вільного падіння однакове як для каменя, так і для одного атома. Саме час польоту атома між двома послідовними перетинаннями осі резонатора 4 (рис.1.37) і визначає очікувану спектральну ширину резонансу в методі атомного фонтану – порядку 1 Гц.

Принцип атомного фонтану був запропонований ще у 1954 році Захаріасом (J.R. Zacharias) задовго до розробки методів лазерного охолодження і керування атомними пучками, але тоді спроби отримати надвузькі резонанси на експерименті виявились невдалими. Лише через 35 років, у 1989 році метод атомного фонтану був реалізований на практиці із застосуванням лазерних технологій і згодом став основою для створення стандартів частоти (атомних годинників) нового типу, в яких досягається точність порядку $\delta\omega/\omega_0 \approx 10^{-14} \dots 10^{-15}$. Перспективною для подальшого підвищення точності може бути реалізація методу атомного фонтану в умовах мікрогравітації.

1.16. Лазерне охолодження і полонення атомів

Детальніше зупинимось на тому, як за допомогою лазерного випромінювання можна охолоджувати атомні ансамблі. Широко розповсюдженим методом охолодження атомних ансамблів є *метод резонансного лазерного охолодження*. Його також часто називають *доплерівським лазерним охолодженням* (Doppler cooling). Суть методу резонансного лазерного охолодження полягає у наступному. Розглянемо взаємодію ансамблю дворівневих атомів з лазерним випромінюванням. Частоту лазерного випромінювання налаштуємо так, щоб вона знаходилась на довгохвильовому (низькочастотному) схилі доплерівськи-розширеної спектральної лінії поглинання світла атомним ансамблем (рис.1.38-а). Таке лазерне випромінювання буде поглинатись не всіма атомами ансамблю, а лише тими, у яких проекція швидкості на напрямок лазерного пучка задовольняє умові (1.51). Звідси випливає, що з лазерним пучком будуть взаємодіяти лише ті атоми, які, по-перше, рухаються назустріч фотонам, і, по-друге, мають відносно велике значення проекції швидкості. Взаємодія обраних таким чином атомів з лазерним пучком призводить до їх гальмування.

Таким чином, лазерне випромінювання, частота якого знаходиться на довгохвильовому схилі доплерівськи-розширеної спектральної лінії, гальмує обрані швидкі атоми в ансамблі. Внаслідок цього загальний запас теплової енергії ансамблю зменшується, тобто відбувається охолодження ансамблю.

Очевидно, якщо частоту лазерного випромінювання обрати на короткохвильовому схилі доплерівськи-розширеного контуру, замість охолодження отримаємо нагрівання ансамблю.

Охолодження ансамблю під дією лазерного випромінювання сталої частоти досить швидко припиняється. Згідно з (1.19), при охолодженні у ансамбля звужується доплерівськи-розширений спектр поглинання (пунктирна крива на рис.1.38-а). Як наслідок, в ансамблі зникають швидкі атоми, здатні до взаємодії з лазерним випромінюванням даної частоти, і процес лазерного охолодження припиняється.

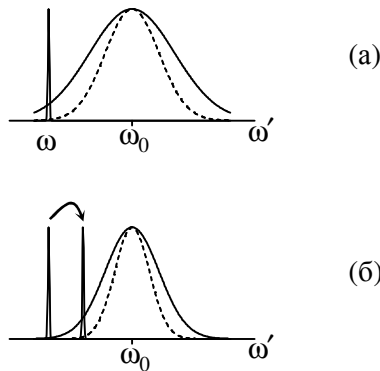


Рис.1.38. Метод резонансного охолодження атомного ансамблю: (а) – перший крок, (б) – другий крок. Вузькі піки – лазерна лінія. Широкі спектри – спектри поглинання світла атомним ансамблем: суцільна лінія – до лазерного опромінення, пунктирна лінія – після опромінення.

Щоб продовжити охолодження ансамблю до більш низьких температур, потрібно підлаштувати частоту лазера на нову позицію – на довгохвильовий схил доплерівськи-розширеної спектральної лінії охолодженого ансамблю (рис.1.38-б). Таким чином, охолодження можна здійснювати, крок за кроком змінюючи частоту лазерного випромінювання.

Як варіант методу резонансного лазерного охолодження, була запропонована тривимірна схема, у якій шість лазерних пучків опромінюють газ з усіх трьох можливих напрямків (x, y, z), по два зустрічні пучки для кожного напрямку (рис.1.39). Як і у випадку одновимірного лазерного охолодження (рис.1.38), частота усіх шести лазерних пучків однакова і налаштовується на довгохвильовий схил доплерівськи-розширеного контуру.

Завдяки тиску світла на атоми, тривимірна конфігурація з шести світлових пучків здійснює не тільки охолодження атомів, але і певною мірою сприяє утриманню атомів в обмеженій області простору. Щоправда, в даному випадку випромінювання

лазерів перешкоджає лише швидким атомам виходити з області перетину пучків, тоді як повільні атоми з лазерним випромінюванням не взаємодіють, а отже, можуть без перешкод рухатись назустріч лазерним пучкам і виходити з області взаємодії. Іншими словами, сили, які повертають атоми назад в область перетину лазерних пучків, залежать від швидкості руху атомів, а не від відстані до центру. В цьому полягає суттєва відмінність схеми, зображеної на рис.1.39, від звичних позиційно-чутливих уловлювачів.

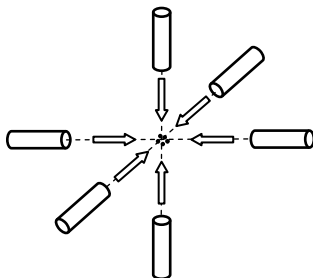


Рис.1.39. Охолодження атомного ансамблю за допомогою шести лазерних пучків: “оптична патока”.

Рух атомів у полі шести лазерних пучків (рис.1.39), які охолоджують атомний ансамбль і гальмують швидкі рухи атомів, певною мірою нагадує броунівський рух мікрочастинок у рідині з високою в’язкістю. Завдяки цьому розглянута конфігурація отримала назву *оптичної патоки* (optical molasses).

Граничну температуру охолодження ансамблю дворівневих атомів методом резонансного лазерного охолодження можна оцінити за формулою

$$k_B T_{\min} = \hbar \gamma, \quad (1.54)$$

де γ – однорідна ширина лінії поглинання атомів. Типові значення $T_{\min}$ знаходяться в межах $10^{-3} \dots 10^{-4}$ К.

Умову (1.54) називають *доплерівською границею температури* при лазерному охолодженні. Ця умова накладає фундаментальне обмеження на можливості розглянутого вище методу лазерного охолодження атомів. Для отримання

температур, нижчих за доплерівську границю $T_{\min}$, застосовують інші, більш досконалі методи охолодження атомних ансамблів, які дозволяють отримувати температури, які вимірюються мікрокельвінами, і навіть нижче.

Розглянутий вище спосіб лазерного охолодження газів має обмеження у застосуванні. Він непридатний для охолодження значних кількостей газу в балонах, кюветах, тощо. Лазерним випромінюванням можна охолодити лише невелику кількість газу, який не контактує зі стінками посудини. Для реалізації цієї умови зазвичай використовують методи утримання частинок (атомів, іонів) в електромагнітних уловлювачах.

Принцип дії електромагнітного уловлювача для заряджених частинок зрозуміти легко. У вакуумній камері створюють спеціальну просторову конфігурацію електричного і магнітного полів, у якій заряджені частинки (іони) рухаються лише в обмеженій області простору. Так у вакуумі утворюється невеличка хмарка іонів, розмірами від часток міліметра до мікрометрів.

Значно складніше в електромагнітному уловлювачі реалізувати утримання нейтральних частинок (атомів, молекул). Принцип дії такого уловлювача полягає в тому, що нейтральні частинки здатні поляризуватись у зовнішньому електричному полі. У деяких випадках атоми та молекули демонструють від'ємну поляризованість, що дає можливість локалізувати їх в області мінімуму поля, там, де їх енергія мінімальна.

Значного прогресу у розвитку техніки полонення нейтральних атомів досягнуто завдяки застосуванню лазерів. Для утримання атомів існують різні типи уловлювачів, в яких застосовується лазерне випромінювання. Розглянемо приклад – так званий *магніто-оптичний уловлювач* (magneto-optical trap, MOT). Іноді такі уловлювачі називають також уловлювачами на ефекті Зеемана (Zeeman shift optical trap, ZOT).

На рис.1.40 зображено одновимірну схему, яка пояснює принцип дії ZOT-уловлювача. Два кільцеві струми створюють магнітне поле так, що в обмеженій області простору між кільцями уздовж осі x величина магнітної індукції змінюється

прямо пропорційно координаті (графік $B(x)$ на рис.1.40). Початок координат на рис.1.40 обрано в точці, в якій магнітна індукція дорівнює нулю. При переході через початок координат магнітна індукція змінює свій знак.

Нехай в області поблизу початку координат розміщений ансамбль атомів. Припустимо, що основному стану атомів відповідає квантове число повного механічного моменту $J=0$. Відповідний енергетичний рівень в магнітному полі не розщеплюється. Припустимо, що збудженому стану атома відповідає квантове число $J=1$. Відповідний рівень в магнітному полі буде розщеплюватись на три компоненти зі значеннями магнітного квантового числа $m_J = -1, 0, +1$.

Атомний ансамбль, який знаходиться в околі точки $x=0$, опромінюють випромінюванням двох зустрічних лазерних пучків з коловою поляризацією (рис.1.40). Частота випромінювання обох лазерів однакова і підібрана трохи меншою, ніж відстань між рівнями енергії атомів за відсутності магнітного поля, а напрямок колової поляризації обраний таким, щоб випромінювання лівого (на рис.1.40) лазера відповідало дозволеним переходам на компоненту Зеєманівського розщеплення $m_J = +1$, а правого лазера – на компоненту $m_J = -1$.

Припустимо, якийсь атом з ансамблю рушив з точки $x=0$ у напрямку осі x і потрапив в область з ненульовим магнітним полем з індукцією $B > 0$. В цій області відбудеться розщеплення рівня $J=1$ на три компоненти так, що компонента $m_J = +1$ буде мати енергію, більшу, ніж компонента $m_J = -1$ (рис.1.40). При просуванні атома уздовж осі x величина розщеплення збільшується, і на певній відстані від початку координат частота атомного переходу з рівня $J=0$ на компоненту $m_J = -1$ зрівняється з частотою лазерного випромінювання. При цьому атом почне поглинати лазерні фотони від правого (на рис.1.40) лазера, але не буде поглинати фотони з іншою поляризацією від лівого лазера. В результаті виникне сила тиску світла на атом в напрямку до початку координат.

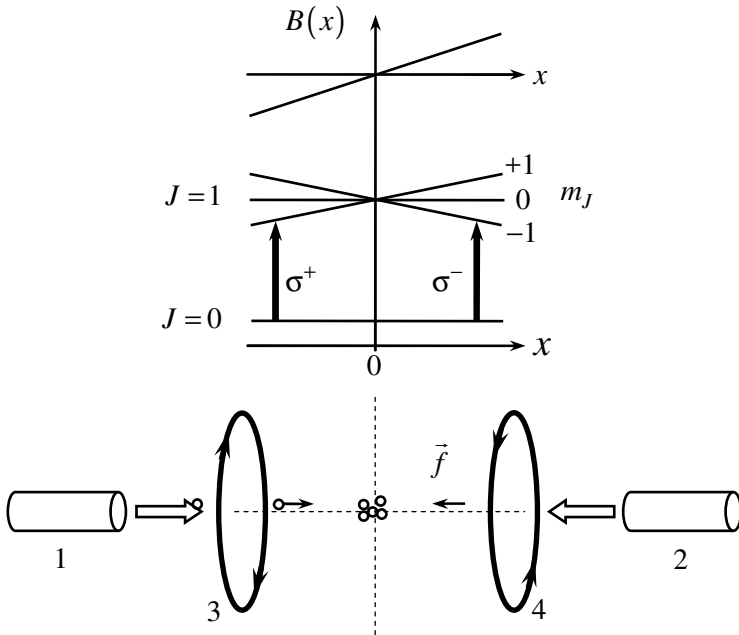


Рис.1.40. Спрощена одновимірна схема магніто-оптичного (зеєманівського) уловлювача. 1, 2 – лазери, 3, 4 – кільцеві струми.

Таким чином, завдяки сумісній дії просторово-неоднорідного магнітного поля і випромінювання двох лазерів в системі виникають повертальні сили, які певною мірою можна вважати позиційно-чутливими.

Магніто-оптичний уловлювач об'єднує в собі механізми полонення та охолодження атомів. Розглянута одновимірна модель дозволяє наочно представити фізичні принципи, які закладаються в основу роботи більш складних тривимірних магніто-оптичних уловлювачів атомів.

Крім розглянутої вище доплерівської границі температури (вираз (1.54)), існує ще один фізичний механізм, який обмежує можливості лазерних методів охолодження. Як відомо,

одиничний акт поглинання або випромінення фотона атомом супроводжується відбоєм. Навіть якщо спочатку атом був нерухомий, після поглинання або випромінювання він набуде швидкості Δv , яка визначається виразом (1.52). Такий швидкості відповідає температура порядку

$$T \approx \frac{M \Delta v^2}{3k_B}. \quad (1.55)$$

Очевидно, це значення температури виступає як природне обмеження для тих методів лазерного охолодження, які подолали доплерівське обмеження (1.54). Мінімальна температура, яка визначається відбоєм при поглинанні або випроміненні фотона атомом, складає порядку 10^{-6} К.

Сучасні методи охолодження атомних ансамблів в комбінації з лазерними методами охолодження вже досягли границі (1.55) і навіть перевершили її.

Для досягнення ультранизких температур разом з методами лазерного охолодження застосовують також метод *охолодження при випаровуванні* (evaporative cooling). Суть методу очевидна: при випаровуванні з ансамблю відлітають найбільш швидкі атоми. При цьому ансамбль в цілому охолоджується. Хоча метод охолодження при випаровуванні є загальновідомим, для охолодження атомних ансамблів в уловлювачах цей метод уперше застосували лише в 1988 році. Для реалізації охолодження при випаровуванні в атомних ансамблях виявилось важливим, щоб в ансамблі у достатній кількості відбувались пружні зіткнення між атомами. Пружні зіткнення забезпечують встановлення рівноважного розподілу атомів за швидкостями після того, як частина швидких атомів полишає ансамбль.

У застосуванні до ансамблів ультраохолоджених атомів, охолодження при випаровуванні посилюють шляхом стимуляції переходів між зеєманівськими компонентами у зовнішньому електромагнітному полі. Суть такого удосконалення можна зрозуміти з наведених нижче міркувань. Припустимо, у магнітному уловлювачі утримуються атоми в області мінімуму магнітного поля в центрі уловлювача. В магнітному полі

відбувається зєсманівське розщеплення основного стану атомів на дві компоненти. При цьому конструкція уловлювача така, що він здатний утримувати атоми лише в одному з зєсманівських станів, тоді як атом в іншому стані без перешкод виходить з уловлювача. На атоми, які знаходяться в уловлювачі, діє радіочастотне електромагнітне поле. Частота поля вища за частоту переходу між компонентами зєсманівського розщеплення для атомів у центрі уловлювача. Завдяки тепловому руху найбільш швидкі атоми здатні досягти периферійних ділянок уловлювача, де магнітне поле розщеплює їх енергетичні рівні настільки, що радіочастотне поле починає індукувати переходи між компонентами розщеплення. В результаті частина цих “швидких” атомів переходить у стан, у якому уловлювач їх не утримує. Таким чином відбувається вибіркове випаровування найбільш швидких атомів, в результаті чого ансамбль в цілому охолоджується.

Серед інших методів охолодження атомних ансамблів до ультранизьких температур варто згадати, наприклад, такі методи лазерного охолодження, як поляризаційно-градієнтний метод (або сизифове охолодження) та метод селективного за швидкостями когерентного полонення населеностей. Розгляд цих методів лазерного охолодження виходить за рамки даної книги.

Сучасні методи лазерного охолодження ансамблів атомів дозволяють досягти температур, які вимірюються мікрокельвінами і навіть нанокельвінами. Швидкість ультраохолоджених атомів при цьому вимірюється міліметрами за секунду. Виникає природне запитання: як вимірюють такі низькі температури? Одним зі способів вимірювання ультранизьких температур є так званий *метод визволення і пере захоплення*. Суть методу полягає в наступному. Перед початком вимірювань атомний ансамбль знаходиться в уловлювачі або в оптичній пастці. Кількість атомів контролюється за інтенсивністю їх фотолюмінесценції. В обраний момент часу уловлювач вимикають, і атоми починають виходити за межі уловлювача. Оскільки у хмарі існує розподіл атомів за швидкостями, зумовлений температурою хмари, то

першими залишають область уловлювача найбільш швидкі атоми. Через невеликий час уловлювач знов вмикають. При цьому відбувається пере захоплення тих атомів, які не встигли вийти з уловлювача. Кількість цих атомів контролюють за їх світінням. Експеримент повторюють, змінюючи час вимкненого стану уловлювача. За результатами вимірювань розраховують розподіл атомів за швидкостями і оцінюють температуру ансамблю.

Точність визначення температури методом визволення і пере захоплення невисока. Значні похибки виникають завдяки тому, що на результати розрахунків впливають розміри уловлювача і розподіл густини атомної хмари у ньому. Кращу точність забезпечує так званий *часопрольотний метод*.

Суть часопрольотного методу вимірювання ультранизьких температур пояснює рис.1.41. Хмара ультраохолоджених атомів 1 утримується в уловлювачі. Уловлювач вимикають, і хмара починає опускатись донизу під дією сил тяжіння. Одночасно хмара розширюється завдяки руху атомів з тепловими швидкостями. На шляху руху хмари розташовують промінь лазера 2 (рис.1.41), частоту якого підбрано в резонанс з частотою атомного переходу. При перетинанні хмарою лазерного пучка виникає люмінесценція атомів, яку реєструє фотоприймач 3. Залежність інтенсивності люмінесценції від часу містить інформацію про розподіл атомів у хмарі, що дає можливість розрахувати температуру ансамблю у момент вимикання уловлювача.

Розглянута вище методика вимірювання ультранизьких температур представляє собою лише один з декількох можливих варіантів часопрольотного методу. Наприклад, лазер 2 (рис.1.41) може бути розташований не тільки під уловлювачем, але і над ним. В такому випадку атоми, щоб потрапити в лазерний пучок, повинні мати достатній запас кінетичної енергії, величина якої визначається висотою розташування лазерного променя над уловлювачем. Існують і інші варіанти часопрольотного методу вимірювання температури. Цей метод став де-факто стандартом для вимірювання температури ансамблів атомів при лазерному охолодженні.

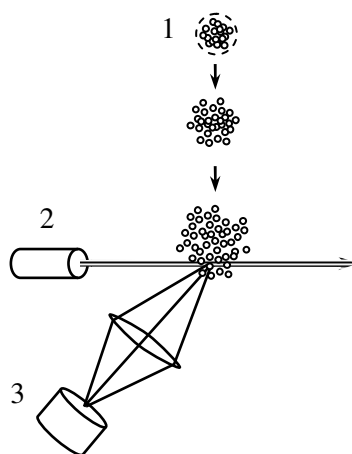


Рис.1.41. Схема часопрольотного методу вимірювання ультралих температур: 1 – хмара ультраохолоджених атомів, 2 – лазер, 3 – фотоприймач.

На завершення даного параграфу відзначимо, що досягнення в галузі охолодження атомів до ультралих температур стимулювали прогрес у багатьох галузях фізики і техніки, в тому числі у лазерній спектроскопії. Варто згадати, наприклад, спектроскопію надвухлих резонансів, фізику Бозе-конденсатів, фізику атомних зіткнень, тощо. Зокрема, полонення ультраохолоджених атомів створює унікальні умови для проведення спектральних експериментів в “чистих” умовах, без спотворень і збурень, з покращеним відношенням сигнал/шум, з безпрецедентною точністю. Значний внесок у розвиток напрямку лазерного охолодження внесли В.С. Летохов (Росія), американські вчені С. Чу (S. Chu) та В.Д. Філіпс (W.D. Phillips) та француз К. Коен-Тануджі (C. Cohen-Tannoudji). Трьом останнім у 1997 році присуджено Нобелівську премію з фізики.

1.17. Тиск світла на атоми: дипольний механізм

У попередніх параграфах проаналізовано фізичні процеси, які відбуваються при резонансній взаємодії світла з атомами. Розглянуто тиск світла на атоми, який виникає при освітленні атомного ансамблю резонансним лазерним випромінюванням, коли частота лазерного світла збігається з атомною частотою, $\omega = \omega_0$. У даному параграфі ми проаналізуємо ситуацію, коли частота лазера суттєво відрізняється від частоти атомного переходу, $\omega \neq \omega_0$. Виявляється, у таких умовах також має місце тиск світла на атоми, але механізм виникнення сил, що діють на атом з боку поля, відрізняється від резонансного механізму.

Розглянемо атом, вміщений в стаціонарне електричне поле напруженістю $\vec{\mathcal{E}}$. Дипольний момент $\vec{p}$, який індукується в атомі завдяки дії зовнішнього поля, в першому наближенні можна вважати пропорційним полю

$$\vec{p} = \chi \vec{\mathcal{E}}, \quad (1.56)$$

де χ – поляризованість (діелектрична сприйнятливість) атома.

Як будь-який інший дипольний момент, індукований дипольний момент атома взаємодіє з зовнішнім полем. Енергія цієї взаємодії визначається відомим співвідношенням

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}, \quad (1.57)$$

а градієнт енергії визначає силу, яка діє на диполь в полі

$$\vec{f} = -\vec{\nabla} U = \chi \vec{\nabla} \mathcal{E}^2. \quad (1.58)$$

Таким чином, на атом, вміщений в неоднорідне стателектричне поле, буде діяти сила, спрямована у напрямку збільшення квадрата напруженості поля. Силу (1.58) часто називають *градієнтною або дипольною силою*.

Тепер розглянемо такий самий атом, вміщений в змінне електричне поле, створене світловою хвилею з частотою ω

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t.$$

Процес поляризації атома в зовнішньому осцилюючому електричному полі можна представити як вимушені коливання електронів під дією гармонічної зовнішньої сили. При цьому, як

відомо, між вимушеними коливаннями електронів і коливаннями зовнішньої сили існує зсув по фазі, $\Delta\phi$, тобто індукований дипольний момент можна представити виразом

$$p = \chi \varepsilon_0 \cos(\omega t + \Delta\phi) \quad (1.59)$$

Тут фазовий зсув $\Delta\phi$ визначається співвідношенням частоти коливань сили, ω , і власної частоти коливань електронів ω_0 (тобто атомної частоти). Типова фазова резонансна крива, тобто залежність $\Delta\phi(\omega)$, наведена на рис.1.42.

Розглянемо випадок, коли частота світлової хвилі суттєво менша за атомну частоту, $\omega \ll \omega_0$. З рис.1.42 видно, що у низькочастотній області спектру осциляції дипольного моменту відбуваються практично синфазно з осциляціями напруженості поля світлової хвилі, тобто $\Delta\phi = 0$. При цьому градієнтна сила є швидко осцилюючою функцією. Зважаючи на інерційність атома, градієнтну силу (1.58) в світловому полі логічно представити як усереднене за часом значення

$$\bar{f} = \chi \overline{\vec{V} \varepsilon_0^2 \cos^2 \omega t} = \frac{1}{2} \chi \overline{\vec{V} \varepsilon_0^2}. \quad (1.60)$$

В даному випадку градієнтна сила спрямована в напрямку збільшення середнього квадрату амплітуди поля світлової хвилі.

В загальному випадку з (1.57) – (1.59) можна отримати

$$\bar{f} = \chi \overline{\vec{V} \varepsilon_0^2 \cos \omega t \cos(\omega t + \Delta\phi)} = \frac{1}{2} \chi \overline{\vec{V} \varepsilon_0^2 \cos \Delta\phi}. \quad (1.61)$$

Звідси випливає, що напрямок градієнтної сили залежить від величини фазового зсуву $\Delta\phi$. Зокрема, коли частота світлової хвилі суттєво вища за атомну частоту, $\omega > \omega_0$, градієнтна сила буде спрямована проти напрямку збільшення середнього квадрату амплітуди поля.

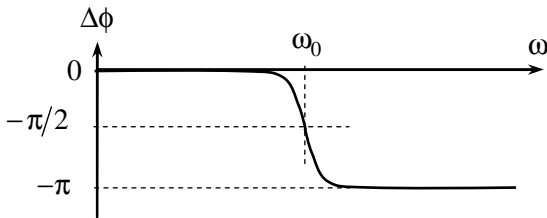


Рис.1.42. Типова фазова резонансна крива для вимушених коливань електронів в атомах.

Нарешті, якщо $\omega = \omega_0$, маємо $\Delta\phi = -\pi/2$, тобто осциляції дипольного моменту перебувають у квадратурі до осциляцій поля. При цьому $\cos \Delta\phi = 0$ і градієнтна сила не виникає. Але в цьому випадку спостерігається резонансний тиск світла на атоми, розглянутий у попередніх параграфах. На мові вимушених коливань дипольного моменту атома резонансний тиск світла пояснюється уявною частиною атомної сприйнятливості $\text{Im}\chi$, як зазвичай пояснюють процеси поглинання світла у класичній оптиці.

Таким чином, градієнтна (дипольна) сила виникає у світлових полях за умови $\omega \neq \omega_0$. Напрямок сили визначається градієнтом інтенсивності (середнього квадрату амплітуди напруженості електричного поля) і залежить від співвідношення між частотами ω та ω_0 . Якщо частота поля нижча за резонансну частоту атома, $\omega < \omega_0$, градієнтна сила спрямована у напрямку збільшення інтенсивності. Якщо частота поля вища за резонансну частоту атома, $\omega > \omega_0$, градієнтна сила спрямована назустріч градієнту інтенсивності.

Розглянемо декілька прикладів дії градієнтної сили.

Нехай пучок світла поширюється в прозорому середовищі, для якого виконується умова $\omega < \omega_0$. Якщо в пучку існує статичний (або такий, що змінюється повільно порівняно з частотою світла) градієнт квадрата напруженості поля, то частинки середовища (атоми, молекули) під дією градієнтної сили (1.60) прагнуть зібратися в областях із високими

значеннями $\overline{\epsilon_0^2}$. В результаті в областях із високими $\overline{\epsilon_0^2}$ виникає додатковий тиск. Цей ефект називається *електрострикція у світловому полі*.

Якщо лазерний пучок, що поширюється у прозорому діелектрику, має гауссів розподіл інтенсивності у поперечному перерізі, в такому пучку існує градієнт інтенсивності, що спрямований до осі пучка. Отже, градієнтна сила діє в напрямку від периферії до осі пучка. Як наслідок, на осі пучка в середовищі виникає додатковий тиск.

Інший приклад: нехай у прозорому діелектрику створена стояча світлова хвиля. У стоячій хвилі має місце градієнт квадрата амплітуди напруженості поля у напрямку від вузлів до пучностей. Отже, за умови $\omega < \omega_0$ градієнтна сила буде змішувати частинки до пучностей хвилі, де буде виникати підвищений тиск.

Нарешті, розглянемо так звану бігармонічну накачку. Нехай прозору речовину одночасно освітлюють двома плоскими світловими хвилями, $\vec{\epsilon}_1$ та $\vec{\epsilon}_2$, які поширюються під кутом одна до одної, наприклад, як зображено на рис.1.43. Нехай частоти хвиль неоднакові і дорівнюють ω_1 та ω_2 . В результаті дії градієнтної сили в області інтерференції цих двох хвиль виникає фазова дифракційна решітка у вигляді системи паралельних площин, які рухаються в напрямку, перпендикулярному до площин. Таким чином, при опроміненні двома монохроматичними світловими хвилями у середовищі завдяки електрострикції виникає джерело змінного тиску з частотою $(\omega_1 - \omega_2)$, тобто генерується плоска акустична хвиля. Бігармонічна накачка двома лазерними пучками застосовується як метод генерації потужних ультразвукових хвиль.

Електрострикція в світловому полі є одним з механізмів, що призводять до виникнення кубічної оптичної нелінійності речовин. Стрикційна нелінійність пояснює ефект вимушеного розсіяння Мандельштама-Брілюєна (L.N. Brillouin) і є однією з причин виникнення самофокусування світла.

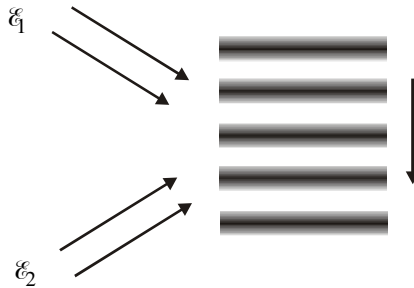


Рис.1.43. Генерація звукової хвилі при бігармонічній накачці.

Гradientна сила, що діє на атоми в світловому полі, дозволяє створювати оптичні уловлювачі для утримання ультраохолоджених атомів. Принцип полонення атомів за допомогою лазерного випромінювання легко зрозуміти з таких міркувань. Наприклад, якщо лазерне випромінювання сфокусоване короткофокусною лінзою (рис.1.44), gradientні сили штовхають атоми в напрямку максимальної інтенсивності світла, тобто в область перетяжки пучка. Так утворюється лазерний уловлювач.

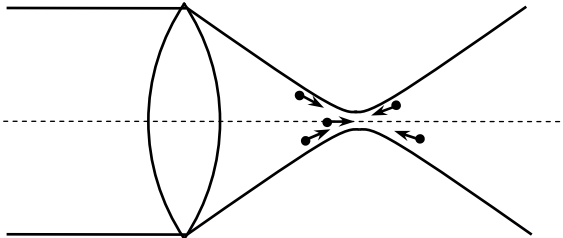


Рис.1.44. Лазерне полонення ультраохолоджених атомів.

Gradientні (дипольні) сили, які утримують атоми в лазерному уловлювачі, досить слабкі. Вони не здатні утримати атом з кінетичною енергією, яка відповідає кімнатній температурі. Для утримання в лазерному уловлювачі атоми повинні бути попередньо охолоджені.

Завдяки наявності градієнтної сили, як оптичний уловлювач ультраохолоджених атомів можна використати стоячі хвилі спеціальних конфігурацій. Наприклад, стояча хвиля, утворена з двох зустрічних плоских хвиль з $\omega < \omega_0$, створює для атомів уловлювач у вигляді системи еквідистантних площин, які відповідають максимумам інтерференційної картини (рис.1.45-а). В такому уловлювачі атоми здатні вільно рухатись в межах площини, тоді як рух у напрямку, перпендикулярному до площини, є обмеженим. Рух атомів в такому уловлювачі віддалено нагадує рух двовимірних електронів в квантових ямах в напівпровідникових гетероструктурах чи дельта-шарах.

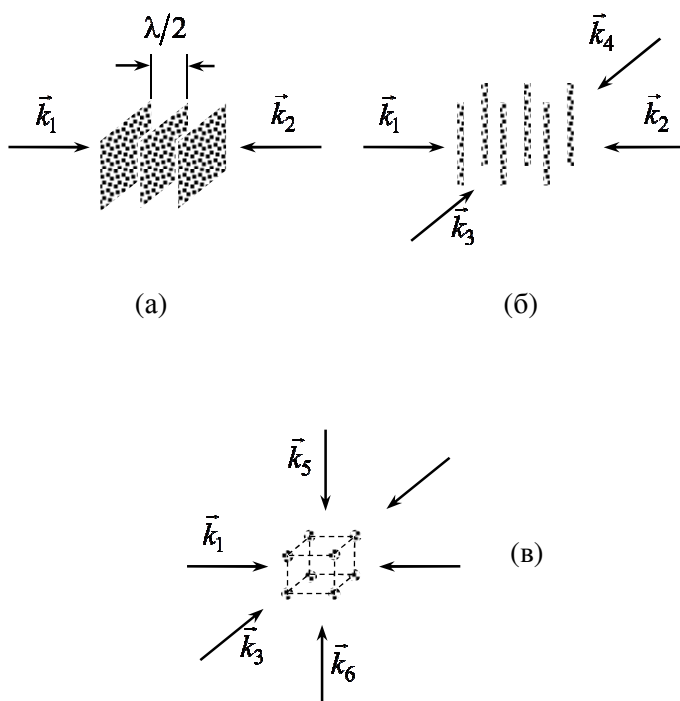


Рис.1.45. Оптичні решітки: (а) – одновимірна, (б) – двовимірна, (в) – тривимірна.

Інтерференційна картина, яка виникає у просторі при накладанні двох взаємно перпендикулярних стоячих хвиль, представляє собою уловлювач у вигляді системи паралельних трубок, розташованих з кроком $\lambda/2$ (рис.1.45-б). У такому уловлювачі рух атомів обмежений у напрямках, перпендикулярних осі трубки, і вільний у напрямку уздовж трубки. Такий уловлювач для атомів віддалено нагадує квантові нитки (квантові дротини) для носіїв струму у напівпровідниковій електроніці.

Нарешті, у тривимірній конфігурації шість попарно-зустрічних плоских хвиль (або три взаємно перпендикулярні стоячі хвилі) утворюють в просторі систему уловлювачів, розташованих як у кубічному кристалі зі сталою ґратки $\lambda/2$ (рис.1.45-в). Аналогом таких пасток є відомі квантові об'єкти – квантові точки і наночастинки, в яких локалізуються електрони.

Розглянуті конфігурації пасток для атомів називають *оптичними решітками*.

Для утворення тривимірної оптичної решітки з взаємно перпендикулярних стоячих хвиль потрібно шість лазерних променів, що на практиці вимагає ретельного юстування і складної боротьби з вібраціями оптичних елементів схеми. Іноді оптичні решітки створюють з меншої кількості лазерних променів. Наприклад, двовимірну решітку можна утворити не з чотирьох, а з трьох лазерних променів, хвильові вектори яких розташовуються в одній площині (рис.1.46). При цьому всі три промені повинні бути лінійно поляризованими так, щоб вектори напруженості електричного поля знаходились у площині хвильових векторів. Така схема створює двовимірну оптичну решітку, яка менш чутлива до вібрацій оптичних елементів. Більше того, якщо до схеми, зображеної на рис.1.46, додати четвертий лазерний пучок, який поширюється перпендикулярно до площини рисунку, утвориться тривимірна оптична решітка. При цьому поляризація четвертого пучка повинна бути коловою.

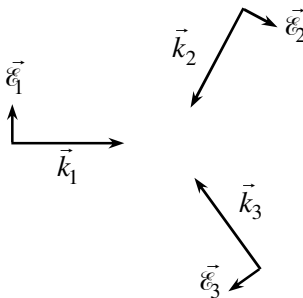


Рис.1.46. Конфігурація трьох променів для утворення двовимірної оптичної решітки. Усі вектори розташовані у площині рисунку. Кути між хвильовими векторами дорівнюють $2\pi/3$.

На можливість локалізації атомів у стоячій хвилі завдяки дії градієнтних сил вказував В.С. Летохов ще у шістдесятих роках минулого сторіччя. Одновимірну оптичну решітку на практиці було уперше реалізовано у 1987 році. З того часу у цьому напрямку досягнуто значного прогресу. Оптичні решітки відкривають широкі можливості для дослідження різноманітних явищ, зумовлених локалізацією ультраохолоджених атомів у пастках, розміри яких менші за довжину хвилі світла.

Оптичні решітки по суті представляють собою упорядковані масиви квантових ям для атомів. Важливо, що довжина хвилі де-Бройля ультраохолодженого атома за порядком величини збігається з розмірами квантової ями. Рух атома як цілого у квантовій ямі підкоряється законам квантової механіки. Енергія атома в квантовій ямі набуває дискретних значень (рис.1.47). При цьому енергетичні рівні, розташовані далі від дна ями, додатково розширюються завдяки можливості тунелювання атома в сусідні ями-уловлювачі.

Наявність дискретних рівнів енергії атомів в оптичних решітках проявляється в спектральних експериментах. Наприклад, у спектрі люмінесценції ультраохолоджених атомів, локалізованих в оптичній решітці, проявляється тонка

структура, зумовлена переходами на різні енергетичні рівні розмірного квантування.

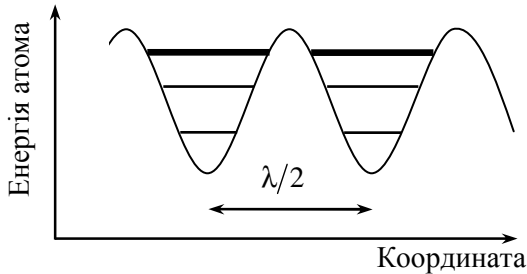


Рис.1.47. Рівні енергії атомів в одновимірній оптичній решітці.

В оптичних решітках спостерігаються явища, які є звичними для фізики твердого тіла. Наприклад, якщо на оптичну решітку, наповнену ультраохолодженими атомами, спрямувати лазерне випромінювання, спостерігається брегівська дифракція світла на впорядкованому масиві атомів, аналогічно дифракції рентгенівських променів на звичайних кристалах.

Розглянемо ще декілька прикладів дії градієнтної сили на атоми. Припустимо, що виконується умова $\omega > \omega_0$, тобто частоту лазера налаштовано вище частоти атомного переходу. В такому разі градієнтна сила виштовхує атоми з області максимальної інтенсивності світла. Розглянемо повне внутрішнє відбиття світла від границі розділу скло-вакуум (рис.1.48-а). Нехай у вакуумі міститься невелика кількість охолоджених атомів, які рухаються у напрямку поверхні скла. За межами поверхні скла інтенсивність світла експоненційно спадає, при цьому градієнт інтенсивності спрямований перпендикулярно до границі розділу. Оскільки $\omega > \omega_0$, градієнтна сила, яка діє на атоми, спрямована проти градієнту поля. Таким чином, атоми відштовхуються від поверхні скла градієнтною силою. При цьому відбиття атомів від скла відбувається без їх безпосереднього контакту з поверхнею. Так лазерне

випромінювання створює щось на зразок “захисного килимка” на поверхні скла, перешкоджаючи зіткненням атомів зі склом.

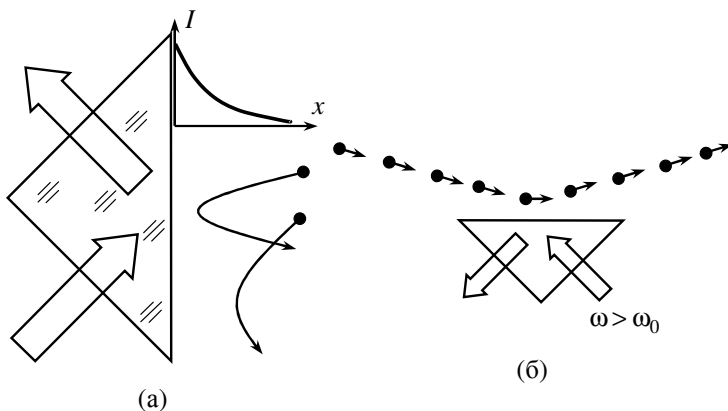


Рис.1.48. Відбиття атомів від поверхні скла при повному внутрішньому відбитті (дзеркало для атомів)

Розглянуту ситуацію з відбиттям атомів від поверхні за рахунок градієнтної сили можна розглядати як своєрідне *дзеркало для атомів*. За допомогою такого дзеркала можна керувати атомними пучками (рис.1.48-б). За таким же принципом можна створити і викривлене дзеркало, наприклад, вгнуте. Над таким дзеркалом в гравітаційному полі атоми можуть утримуватись, підстрибуючи, як на батуті (рис.1.49).

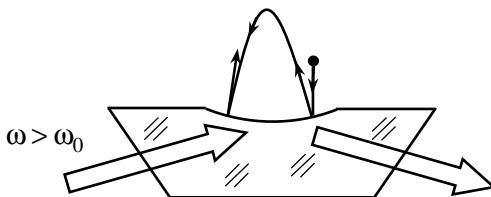


Рис.1.49. Принцип дії гравітаційно-оптичного уловлювача атомів.

1.18. Лазерний пінцет

Лазерний уловлювач (рис.1.44), в якому атоми утримуються у перетяжці сфокусованого лазерного пучка градієнтними силами, послугував поштовхом для розробки пристроїв, які отримали назву *лазерний пінцет* (optical tweezers). На відміну від уловлювача атомів, лазерний пінцет призначений для утримання мікрочастинок.

Принцип дії лазерного пінцету аналогічний принципу дії лазерного уловлювача атомів, зображеного на рис.1.44. У сфокусованому лазерному пучку градієнтні сили діють на мікрочастинки, утримуючи їх в області перетяжки пучка.

Розглянемо простий приклад: лазерний промінь заломлюється скляною призмою (рис.1.50-а). Очевидно, при цьому на призму діє сила відбою, спрямована у напрямку проти напрямку вектора $\Delta \vec{k}$ зміни імпульсу фотона при заломленні.

При заломленні світлових променів прозорою сферичною частинкою виникають сили, які діють на частинку, як зображено на рис.1.50-б. Тут сферична прозора частинка розташована у світловому пучку, який спрямований вгору і має рівномірний розподіл інтенсивності уздовж координати x . На рисунку зображено заломлення двох променів з пучка. В даному випадку модулі сил f_1 та f_2 однакові, а отже, результуюча сила спрямована угору. В деяких випадках сили з боку світлового пучка можуть врівноважити силу тяжіння, що призведе до левітації мікрочастинок.

На рис.1.50-в зображено випадок, коли прозора сферична мікрочастинка розташована у світловому пучку з нерівномірним розподілом інтенсивності за перерізом пучка. Інтенсивність світла у пучку на рис.1.50-в збільшується у напрямку x . В даному випадку модулі сил f_1 та f_2 не однакові, що призводить до виникнення горизонтальної складової результуючої сили. На частинку в такому пучку діє складова результуючої сили у напрямку збільшення інтенсивності світла в пучку. В лазерному пучку, в якому розподіл інтенсивності

світла за перерізом близький до функції Гауса, під дією горизонтальної складової результуючої сили $\vec{f}$ прозора мікрочастинка прагне до осі пучка, тоді як вертикальна складова цієї сили компенсує силу тяжіння, що діє на частинку.

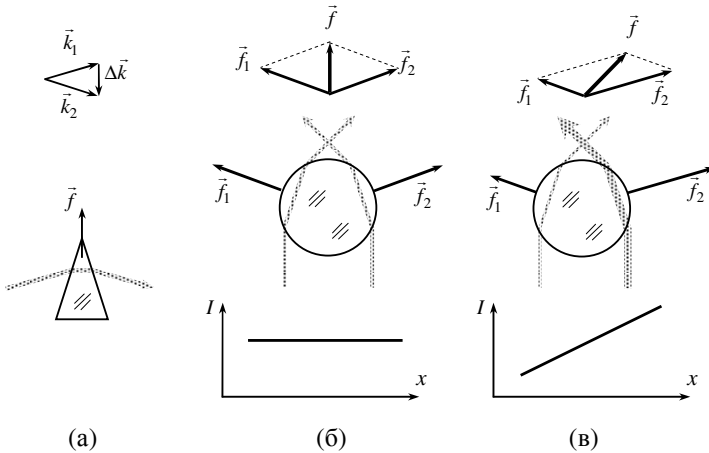


Рис.1.50. Виникнення сил з боку світлових пучків при їх заломленні призмою (а), сферичною прозорою частинкою в однорідному (б) і неоднорідному (в) світловому полі.

Розглянуті випадки левітації прозорих кульок у полі лазера мають скоріше методичну, ніж практичну цінність, оскільки їх легко уявити, але важко реалізувати. На практиці лазерне утримання прозорих мікрочастинок реалізують в іншій геометрії. По-перше, у більшості випадків частинку розташовують у прозорій рідині, а пучок спрямовують згори вниз. В'язка рідина гасить хаотичні броунівські рухи частинки, тим самим полегшуючи її утримання в уловлювачі. По-друге, в оптичних пінцетах використовують сильно сфокусовані лазерні пучки. Для фокусування застосовують лінзи, причому чим коротша фокусна відстань лінзи, тим краще лазерний пінцет утримує мікрочастинок. Хороші результати дає застосування короткофокусних об'єктивів від мікроскопів. До речі, через цей

же об'єктив можна вести спостереження за рухами мікрочастинки.

Розглянемо поведінку прозорої сферичної частинки у сфокусованому лазерному пучку з гауссовим розподілом інтенсивності за перерізом. Заломлення променів і сили, які при цьому виникають, зображено на рис.1.51. Можна вважати, що на мікрочастинку у лазерному полі діє результуюча сила, спрямована у напрямку збільшення інтенсивності світла. В результаті в області перетяжки пучка для мікрочастинок утворюється пастка, і такий сфокусований пучок здійснює функції уловлювача мікрочастинок. Це і є *лазерний пінцет*. Розміри області утримання становлять декілька мікрометрів, або менше. При вимиканні лазерного пучка пастка зникає, і частинка “тікає” з уловлювача завдяки броунівському руху.

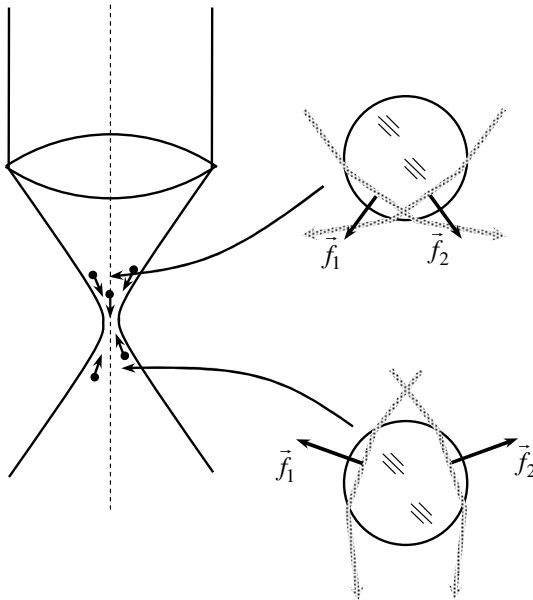


Рис.1.51. Сили, що діють на сферичні прозорі частинки у сфокусованому лазерному пучку.

Величина сил утримання мікрочастинок в лазерному пінцеті вимірюється піконьютонами. При цьому типові значення потужності застосованих лазерів становлять десятки міліват.

Коротко перелічимо деякі можливості та перспективи застосування лазерних пінцетів. Лазерним пінцетом можна утримувати та переміщувати частинки розмірами від десятих часток до десятків мікрометрів (наприклад, діелектричні сферичні частинки, віруси, бактерії, живі клітини, органели, колоїдні частинки, молекули ДНК, тощо). Технологія лазерних пінцетів дозволяє створювати надчутливі силові пристрої, здатні вимірювати такі механічні характеристики, як пружність, силу, обертальний момент, контролювати положення мікрочастинок, досліджувати їх взаємодію, тощо. Застосовуючи лазерне випромінювання колової поляризації, можна не тільки утримувати і переміщувати мікрочастинки у трьох напрямках, але і обертати їх на потрібний кут.

Сучасні лазерні пінцети здатні утримувати одночасно декілька мікрочастинок. При цьому положенням і переміщенням кожної частинки можна керувати незалежно від інших частинок. Таке стає можливим, якщо застосувати одночасно декілька лазерних пучків або швидко перемикаючи один пучок по черзі від частинки до частинки. Іноді для керування лазерним пучком застосовують спеціальні комп'ютерно-синтезовані голограми, що дає можливість створювати багаточастинкові лазерні пінцети.

1.19. Обернення хвильового фронту

Обернення хвильового фронту (ОХФ) є одним із перспективних напрямів сучасної оптики, який сформувався й зазнав бурхливого розвитку протягом останньої чверті двадцятого сторіччя. В цій галузі зустрічаються і плідно співпрацюють методи і досягнення нелінійної оптики, квантової електроніки, адаптивної оптики, лазерної спектроскопії, тощо. Результати, досягнуті в галузі обернення хвильового фронту, приваблюють красою закладених у них ідей і вражаючими

перспективами їх практичної реалізації. Оборнення хвильового фронту, без сумніву, може бути віднесено до найсучасніших оптичних методів, які називають узагальнюючим терміном “високі технології”.

Запишемо рівняння плоскої хвилі у загальновідомому вигляді

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\vec{\mathcal{E}}_0(\vec{r}) \exp(-i\omega t) + \vec{\mathcal{E}}_0^*(\vec{r}) \exp(i\omega t) \right], \quad (1.62)$$

Тут $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ – дійсна величина – напруженість електричного поля у точці $\vec{r}$ в момент часу t , $\vec{\mathcal{E}}_0(\vec{r})$ – комплексна амплітуда. Комплексну амплітуду $\vec{\mathcal{E}}_0(\vec{r})$ можна характеризувати модулем і фазою згідно з виразом

$$\mathcal{E}_0(\vec{r}) = |\mathcal{E}_0(\vec{r})| \exp \left[i(\vec{k}\vec{r} + \phi) \right]. \quad (1.63)$$

Хвильовим фронтом будемо називати геометричне місце точок (поверхню), що задовольняє умові сталої фази

$$\vec{k}\vec{r} + \phi = \text{const}. \quad (1.64)$$

Очевидно, хвильовий фронт плоскої хвилі представляє собою площину. Оскільки фаза визначається з точністю до $2\pi n$, де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, то хвильовий фронт плоскої хвилі можна уявити як систему паралельних площин, відстань між якими дорівнює довжині хвилі λ . Очевидно, хвильовий фронт сферичної хвилі представляє собою сферичну поверхню (або систему сферичних поверхонь, радіуси яких відрізняються на λ). Так само для довільного монохроматичного пучка хвильовий фронт можна наочно уявити як систему вигнутих поверхонь, відстань між якими дорівнює λ . Нормаль до поверхні хвильового фронту характеризує напрямок поширення хвилі в даній точці, тобто ця нормаль збігається з променем. Форма поверхні хвильового фронту оберненої хвилі в точності збігається з відповідною формою прямої хвилі. Різниця між прямою і оберненою хвилями полягає в тому, що в кожній точці хвильового фронту напрямки променів у цих хвилях протилежні.

З математичної точки зору оборнення хвильового фронту еквівалентне зміні напрямку плину часу. Замінімо t на $-t$ у виразі (1.62) і отримаємо

$$\vec{\varepsilon}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\vec{\varepsilon}_0(\vec{r}) \exp(i\omega t) + \vec{\varepsilon}_0^*(\vec{r}) \exp(-i\omega t) \right] \quad (1.65)$$

Порівняємо вираз (1.65) з виразом (1.62). Видно, що вираз (1.65) збігається з (1.62), якщо замінити в ньому обидві амплітуди на комплексно спряжені. Отже, математично операція обернення хвильового фронту полягає в зміні знаку в умові (1.64), або, що те ж саме, в комплексному спряженні амплітуд у виразі (1.62). Ось чому обернення хвильового фронту часто називають *фазовим спряженням* (phase conjugation).

1.19.1. Динамічна голографія і чотирехвильове змішування

Розглянемо типову схему запису голограми (рис.1.52-а). На світлочутливий носій (наприклад, на фотопластинку) спрямовано дві когерентні хвилі – опорну хвилю ξ_1 та сигнальну хвилю ξ_3 . Для спрощення припустимо, що опорна хвиля плоска. Інтерференційна картина від хвиль ξ_1 та ξ_3 записується на носії, тобто оптичні властивості носія (коефіцієнт поглинання, показник заломлення) змінюються згідно з розподілом інтерференційних максимумів і мінімумів. Після обробки фотопластинки (проявлення та фіксації) вона являє собою запис інтерференційної картини, тобто голограму. Для зчитування голограми треба опромінювати її хвилею ξ_2 (рис.1.52-б). Часто для зчитування хвилю ξ_2 спрямовують так само, як була спрямована опорна хвиля ξ_1 під час запису голограми. В результаті взаємодії хвилі зчитування ξ_2 з голограмою (іншими словами, в результаті дифракції хвилі зчитування ξ_2 на голографічній дифракційній решітці) утворюється декілька хвиль, одна з яких (хвиля ξ_4 на рис.1.52-б) відтворює сигнальну хвилю ξ_3 .

Тепер спробуємо застосувати для зчитування таку хвилю ξ_2 , напрямок якої протилежний напрямкові опорної хвилі ξ_1 . Виявляється, при цьому виникає хвиля ξ_4 (рис.1.52-в),

хвильовий фронт якої обернений до хвильового фронту сигнальної хвилі ε_3 .

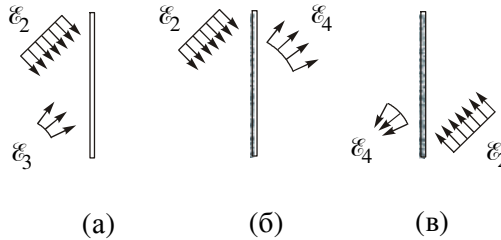


Рис.1.52. Традиційна схема статичної голографії.

Таким чином, звичайна голограма дозволяє провести операцію ОХФ, тобто створити хвилю, обернену до сигнальної хвилі. Недоліком розглянутого методу ОХФ є наступна обставина: якщо хвильовий фронт хвилі ε_3 зміниться, то для отримання оберненої хвилі ε_4 доведеться фотографувати нову голограму. Очевидно, традиційна голографія як метод ОХФ придатна лише для статичних світлових полів.

Для того, щоб створити ОХФ-пристрій, який би вчасно реагував на зміни сигнальної хвилі ε_3 , треба змінити традиційну схему запису-відтворення голограм. Носій для запису голограм слід виготовити зі світлочутливої речовини, яка має спеціальні властивості. По-перше, ця речовина повинна змінювати свої оптичні характеристики (діелектричну проникність) безпосередньо під дією світла, без додаткової обробки, проявлення тощо. По-друге, оптичні характеристики цієї речовини повинні швидко відновлюватись після вимкнення освітлення. Зміна оптичних характеристик у таких речовинах відбувається в результаті різноманітних нелінійних процесів, тобто такі середовища називаються оптично нелінійними. Голографія у таких середовищах називається *динамічною голографією* (real-time holography).

Для подальшого розгляду динамічної голографії (і ОХФ) варто скористатись класичним формалізмом, який широко

застосовується в галузі нелінійної оптики. Поляризацію середовища $\vec{P}$ під дією електромагнітної хвилі представимо у вигляді

$$\vec{P} = \chi \vec{\mathcal{E}}, \quad (1.66)$$

де χ – тензор діелектричної сприйнятливості. В середовищах, яким не притаманні нелінійно-оптичні властивості, діелектрична сприйнятливість χ представляє собою тензор другого рангу, тобто для i -компоненти вектора поляризації можна записати вираз

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} \mathcal{E}_j.$$

Якщо середовищу властива нелінійність, її можна врахувати у рівнянні (1.66). Для цього слід вважати, що діелектрична сприйнятливість не є сталою величиною, а залежить від поля. Урахувавши залежність $\chi = \chi(\mathcal{E})$, ми здійснимо перехід від лінійної до нелінійної оптики. Велику кількість нелінійно-оптичних явищ можна пояснити за традиційною схемою – шляхом урахування залежності $\chi = \chi(\mathcal{E})$ в класичних рівняннях Максвелла. У багатьох випадках цю залежність $\chi = \chi(\mathcal{E})$ в матеріальному рівнянні зручно представити у вигляді розкладу за степенями напруженості поля, а саме

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} \mathcal{E}_j + \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots \quad (1.67)$$

Тут $\chi^{(2)}$ – нелінійна діелектрична сприйнятливість другого порядку (або квадратична), $\chi^{(3)}$ – нелінійна діелектрична сприйнятливість третього порядку (або кубічна). Щойно уведені нелінійні сприйнятливості $\chi^{(2)}$ та $\chi^{(3)}$ представляють собою тензори третього та четвертого рангу відповідно.

В нелінійній оптиці часто застосовують скорочену умовно-векторну форму запису тензорних співвідношень

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{\mathcal{E}} + \chi^{(2)} : \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} + \chi^{(3)} : \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} \vec{\mathcal{E}} + \dots \quad (1.68)$$

Як правило, доданки у (1.68) швидко зменшуються зі зростанням порядку нелінійності. Нас далі буде цікавити лише нелінійність третього порядку.

Кубічну нелінійну поляризацію можна представити:

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{k}, \omega) = \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \vec{\epsilon}_1 \vec{\epsilon}_2 \vec{\epsilon}_3. \quad (1.69)$$

Тут $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ – це частоти хвиль $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, які створюють поляризацію середовища $P^{(3)}$ на частоті ω . В літературі з нелінійної оптики часто використовують таку форму запису частотних аргументів:

$$\chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3),$$

де ω – частота, на якій виникає нелінійна поляризація, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ – частотні аргументи функції $\chi^{(3)}$.

Відомо, що з системи рівнянь Максвела шляхом нескладних перетворень можна отримати хвильове рівняння

$$\nabla^2 \vec{\epsilon} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{D}. \quad (1.70)$$

Розглянемо діелектричне середовище, яке характеризується нелінійністю третього порядку. У матеріальному рівнянні для вектора електричної індукції виділимо окремо доданок, пов'язаний з кубічною нелінійною поляризацією $\vec{P}^{(3)}$:

$$\vec{D} = \vec{\epsilon} + 4\pi\vec{P}^{(L)} + 4\pi\vec{P}^{(3)} = \epsilon\vec{\epsilon} + 4\pi\vec{P}^{(3)}, \quad (1.71)$$

де $\vec{P}^{(L)}$ – лінійна частина вектора поляризації середовища.

Нехай $\vec{\epsilon}$ та $\vec{P}^{(3)}$ представляють собою плоскі хвилі

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) = \vec{P}_0^{(3)}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t) \quad (1.72)$$

$$\vec{\epsilon}(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}_0(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t)$$

Підставимо (1.71) і (1.72) в (1.70) і шляхом нескладних перетворень отримаємо наступне хвильове рівняння для середовища з нелінійністю третього порядку:

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \right] \vec{\epsilon} = - \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \vec{P}^{(3)} \quad (1.73)$$

де ε – діелектрична проникність без урахування нелінійних ефектів (введена у виразі (1.71)).

Нехай плоска хвиля поширюється вздовж осі OZ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(ikz - i\omega t). \quad (1.74)$$

Для спрощення тут опущені позначки векторів. Тепер в рівнянні (1.73) оператор Лапласа можна замінити спрощеним виразом – другою похідною по змінній z . Для цього візьмемо необхідні похідні від (1.74) і застосуємо так зване *наближення повільної зміни амплітуд* (в англійській літературі відоме як SVEA, *slowly varying envelope approximation*):

$$\left| \frac{d^2 \mathcal{E}_0}{dz^2} \lambda \right| \ll \left| \frac{d \mathcal{E}_0}{dz} \right|,$$

де λ – довжина хвилі, що відповідає частоті ω . В результаті отримаємо *хвильове рівняння у наближенні повільної зміни амплітуд*:

$$\left[\frac{d}{dz} + \frac{k\varepsilon''}{2\varepsilon'} \right] \mathcal{E}_0 = i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} P^{(3)} \exp[-i(kz - \omega t)] \quad (1.75)$$

Доданок $\frac{k\varepsilon''}{2\varepsilon'}$, пропорційний уявній частині діелектричної проникності ε'' , очевидно, характеризує поглинання світла в середовищі, а доданок у правій частині рівняння характеризує нелінійну взаємодію електромагнітної хвилі з речовиною.

Серед великої кількості різноманітних процесів взаємодії оптичного випромінювання з нелінійними середовищами важливе місце займають так звані *процеси змішування хвиль* (або *параметричні процеси*). Процеси змішування полягають у тому, що при поширенні у нелінійному середовищі декількох оптичних хвиль з різними частотами відбувається перекачка енергії з одних хвиль в інші. Обмін енергією між хвилями відбувається за рахунок збудження в середовищі нелінійної поляризації на частотах, що дорівнюють сумі та різниці частот хвиль, що взаємодіють. При цьому важливо відмітити, що ефективний обмін енергією може відбуватись лише у випадку, якщо хвилі задовольняють так званій умові фазового

синхронізму. Умова фазового синхронізму накладає певні обмеження на хвильові вектори хвиль, що взаємодіють.

Процеси змішування хвиль спостерігаються як у середовищах із квадратичною нелінійністю, так і у кубічно-нелінійних середовищах. Їх називають відповідно трихвильове змішування та *чотириххвильове змішування* (four-wave mixing). Нижче ми розглянемо випадок чотириххвильового змішування, тобто процес взаємодії чотирьох оптичних хвиль із нелінійним середовищем, яке характеризується нелінійністю третього порядку.

Нехай у середовищі присутні чотири плоскі монохроматичні хвилі:

$$\vec{\epsilon}_n = \vec{\epsilon}_{0n} \exp(i\vec{k}_n \vec{r} - i\omega_n t), \quad n = 1, 2, 3, 4. \quad (1.76)$$

В загальному випадку чотириххвильового змішування частоти хвиль (1.76) повинні задовольняти співвідношенню

$$\omega_4 = \pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3.$$

Отримане нами хвильове рівняння (1.73) слід записати для кожної з чотирьох хвиль (1.76). Таким чином утворюється *система зв'язаних хвильових рівнянь* (coupled wave equations), яка і описує процес чотириххвильового змішування. У цій системі усі чотири хвилі (1.76) в середовищі зв'язані між собою через посередництво нелінійної поляризації (за це відповідають праві частини рівнянь (1.75), які містять $\chi^{(3)}$). Взаємодія хвиль у нелінійному середовищі супроводжується обміном енергією між хвилями. При цьому амплітуди хвиль змінюються в процесі їх поширення крізь нелінійне середовище.

Припустимо, хвилі $\vec{\epsilon}_1$, $\vec{\epsilon}_2$, $\vec{\epsilon}_3$ не змінюють своїх амплітуд при поширенні в кубічно-нелінійному середовищі. Такі хвилі часто називають *хвилями накачки*. Припустимо, що четверта хвиля $\vec{\epsilon}_4$ – це слабка хвиля, яка народжується в середовищі в результаті нелінійної взаємодії хвиль. Такі хвилі в нелінійній оптиці часто називають *сигнальними хвилями*. Оскільки процеси чотириххвильового змішування, як правило, мають невелику імовірність, запропоноване припущення про незмінність амплітуд хвиль накачки досить добре виконується на практиці.

Таке наближення називається *наближенням заданого поля* (nondepleted pump approximation). В наближенні заданого поля напруженості полів $\vec{\mathcal{E}}_1$, $\vec{\mathcal{E}}_2$, $\vec{\mathcal{E}}_3$ можуть бути представлені виразами (1.76). При чотирихвильовому змішуванні сигнальна хвиля може підсилюватись або ослаблюватись в результаті нелінійної взаємодії хвиль у середовищі.

В одновимірному випадку (поширення вздовж осі OZ) при чотирихвильовому змішуванні з розв'язку системи зв'язаних хвильових рівнянь випливає, що амплітуда $\mathcal{E}_4$ сигнальної хвилі суттєво зростає при виконанні умови *фазового синхронізму* $\Delta k_z = k_1 + k_2 + k_3 - k_4 \approx 0$. Тут позначено k_1, k_2, k_3 – проекції хвильових векторів хвиль $\vec{\mathcal{E}}_1, \vec{\mathcal{E}}_2, \vec{\mathcal{E}}_3$ на напрямок OZ . Умова фазового синхронізму відповідає законові збереження поздовжньої (уздовж осі OZ) компоненти імпульсу. Умову фазового синхронізму можна задовольнити багатьма способами шляхом підбору напрямків хвиль $\vec{\mathcal{E}}_1, \vec{\mathcal{E}}_2, \vec{\mathcal{E}}_3$.

Наведемо декілька прикладів процесів взаємодії чотирьох мод поля при наявності кубічної нелінійності середовища. До процесів чотирихвильового змішування відносять генерацію комбінаційних частот, в тому числі генерацію когерентного УФ випромінювання та генерацію когерентного інфрачервоного випромінювання. Умова фазового синхронізму та закон збереження енергії для таких процесів мають вигляд відповідно

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3,$$

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$$

та

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3,$$

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3.$$

До чотирихвильового змішування можна віднести також когерентне антистоксове розсіяння світла (КАРС) – широко відомий метод когерентної спектроскопії розсіяння світла. Іноді його називають АСКР – активна спектроскопія комбінаційного розсіяння, щоб підкреслити ту обставину, що розсіяння відбувається не на теплових коливаннях, а на когерентних

коливаннях, що збуджуються хвилями накачки ω_1 та ω_2 . Умова синхронізму для КАРС виглядає:

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3,$$

$$\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3.$$

Доцільно ще раз підкреслити, що виконання умови фазового синхронізму дуже важливе для ефективної чотирихвильової взаємодії. Наприклад, у випадку перетворення частоти $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ умова фазового синхронізму $\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$ вимагає, щоб хвильові вектори чотирьох хвиль-учасниць взаємодії утворювали чотирикутник у просторі (рис.1.53). При цьому хвильові вектори можуть бути не компланарні, тобто чотирикутник можна уявно згинати по його діагоналях. Другий приклад – генерація третьої гармоніки як результат додавання трьох однакових частот $3\omega = \omega + \omega + \omega$. В цьому випадку хвильові вектори можуть бути спрямовані вздовж однієї прямої, така умова називається колінеарним синхронізмом.

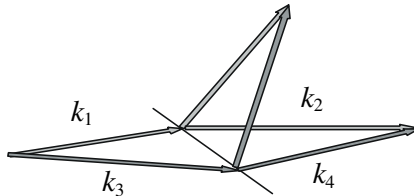


Рис.1.53. Чотирикутник фазового синхронізму.

1.19.2. Обернення хвильового фронту як вироджене чотирихвильове змішування

Нехай на нелінійне середовище падають дві потужні хвилі накачки $\vec{\epsilon}_1$ та $\vec{\epsilon}_2$ і слабка сигнальна хвиля $\vec{\epsilon}_3$. В результаті нелінійної взаємодії хвиль у нелінійному середовищі утворюється четверта хвиля, $\vec{\epsilon}_4$. Задача полягає в тому, щоб відшукати такі умови, за яких хвиля $\vec{\epsilon}_4$ буде оберненою до

хвилі $\vec{\varepsilon}_3$. Розглянемо окремий випадок – нехай частоти всіх чотирьох хвиль збігаються. Цей випадок називається *виродженням чотирьоххвильовим змішуванням* (degenerate four-wave mixing). Позначимо частоту хвиль ω . У виродженому випадку загальну умову чотирьоххвильового змішування $\omega_4 = \pm\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ можна задовольнити трьома способами:

$$\omega = -\omega + \omega + \omega,$$

$$\omega = \omega - \omega + \omega,$$

$$\omega = \omega + \omega - \omega.$$

Звідси випливають три варіанти умови фазового синхронізму при виродженому чотирьоххвильовому змішуванні:

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3,$$

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3,$$

$$\vec{k}_4 = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3.$$

Жодний з цих варіантів поки не дає нам бажаного ОХФ для сигнальної хвилі $\vec{\varepsilon}_3$. Для того щоб у результаті виродженого чотирьоххвильового змішування отримати ОХФ, накладемо додаткову умову. Нехай хвилі накачки $\vec{\varepsilon}_1$ та $\vec{\varepsilon}_2$ будуть плоскими і зустрічними, тобто відповідні хвильові вектори спрямовані назустріч один одному, $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$, а амплітуди хвиль комплексно спряжені, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2^*$. За таких умов три варіанти фазового синхронізму виглядають наступним чином:

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = -\vec{k}_3$$

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_1 + \vec{k}_3 = 2\vec{k}_1 + \vec{k}_3$$

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_2 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = 2\vec{k}_2 + \vec{k}_3$$

Перше з трьох останніх співвідношень якраз і відповідає хвилі, в якій напрямок хвильового вектора $\vec{k}_4$ протилежний напрямкові $\vec{k}_3$. Але цього ще недостатньо для ОХФ. Оскільки фаза визначається як $\vec{k}\vec{r} + \phi$, то для фазового спряження (для

ОХФ) крім умови $\vec{k}_4 = -\vec{k}_3$ необхідно також змінити знак ϕ (щоб амплітуда новонародженої хвилі $\mathcal{E}_4$ була пропорційна $\mathcal{E}_3^*$).

Для випадку $\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_1 - \vec{k}_3 = -\vec{k}_3$ можна записати вираз для нелінійної поляризації середовища

$$\vec{P}_4^{(3)} = \chi^{(3)} |\mathcal{E}_1|^2 \mathcal{E}_3^* \exp(-ik_3 z - i\omega t).$$

Така нелінійна поляризація призведе до випромінення середовищем хвилі, фазовий профіль якої спряжений до фазового профілю хвилі $\vec{\mathcal{E}}_3$, і яка поширюється назустріч $\vec{\mathcal{E}}_3$. Іншими словами, отримано обернення хвильового фронту.

Повернемось до умови фазового синхронізму $\vec{k}_4 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3$. Ця умова може бути представлена у вигляді двох незалежних умов, суть яких полягає в тому, що хвильові вектори чотирьох хвиль, які взаємодіють через посередництво нелінійної поляризації, повинні бути попарно зустрічні, а саме

$$\begin{cases} \vec{k}_1 = -\vec{k}_2 \\ \vec{k}_4 = -\vec{k}_3 \end{cases}.$$

Слід підкреслити, що при цьому не накладається ніяких умов на взаємне розташування пари хвильових векторів сигнальних хвиль відносно напрямку хвиль накачки.

Процес виникнення оберненої хвилі $\vec{\mathcal{E}}_4$ при виродженому чотирьоххвильовому змішуванні можна наочно уявити собі наступним чином:

- хвилі $\vec{\mathcal{E}}_2$ та $\vec{\mathcal{E}}_3$ створюють фазову дифракційну решітку (динамічну голограму), а хвиля $\vec{\mathcal{E}}_1$ дифрагує на цій решітці (виконує зчитування з динамічної голограми) (рис.1.54-а);
- хвилі $\vec{\mathcal{E}}_1$ та $\vec{\mathcal{E}}_3$ створюють фазову дифракційну решітку (динамічну голограму), а хвиля $\vec{\mathcal{E}}_2$ дифрагує на цій решітці (виконує зчитування з динамічної голограми) (рис.1.54-б);

В результаті обох цих процесів виникає хвиля $\vec{\mathcal{E}}_4$, обернена до сигнальної хвилі $\vec{\mathcal{E}}_3$. У принципі можливий і третій процес:

хвилі $\vec{\mathcal{E}}_1$ та $\vec{\mathcal{E}}_2$ створюють фазову дифракційну решітку, а хвиля $\vec{\mathcal{E}}_3$ дифрагує на цій решітці. Але цей процес не призводить до ОХФ, і тому він нас цікавити не буде.

Принципову оптичну схему для спостереження ОХФ наведено на рис.1.55. Дві потужні плоскі зустрічні хвилі накачки ($\vec{\mathcal{E}}_1$ та $\vec{\mathcal{E}}_2$) спрямовуються на нелінійне середовище з кубічною нелінійністю за допомогою дзеркала. На середовище спрямовується також сигнальна хвиля $\vec{\mathcal{E}}_3$. Оскільки хвилі накачки зустрічні, то нема ніяких принципових обмежень на напрямок хвилі $\vec{\mathcal{E}}_3$ по відношенню до напрямку хвиль накачки. В результаті чотирихвильового змішування в середовищі утворюється хвиля $\vec{\mathcal{E}}_4$, яка є оберненою до $\vec{\mathcal{E}}_3$.

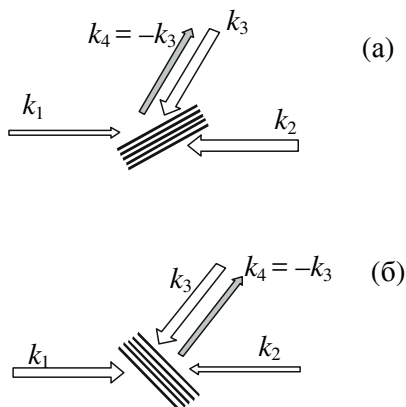


Рис.1.54. Два варіанти динамічної голограми при ОХФ.

Оптична схема, наведена на рис.1.55, представляє собою ОХФ-дзеркало, коефіцієнт відбиття якого можна наближено оцінити за формулою $R \sim F_1 F_2 L^2$, де $F_{1,2}$ – інтенсивності хвиль накачки, L – довжина взаємодії хвиль у нелінійному середовищі. Наприклад, для класичного нелінійного матеріалу з кубічною нелінійністю – дисульфід вуглецю CS_2 – на довжині

хвилі 1.06 мкм для $L = 10$ см та $F_1 = F_2 = 10$ МВт/см² отримаємо $R \approx 20\%$.

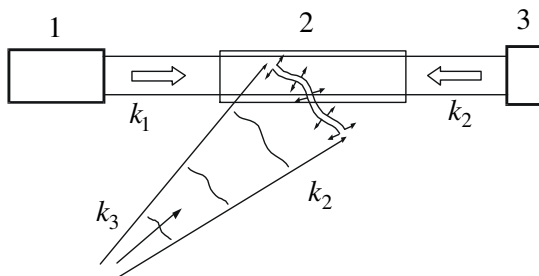


Рис.1.55. Схема ОХФ методом чотирьоххвильового змішування. 1 – лазер, 2 – нелінійне середовище, 3 – дзеркало.

Наприкінці зауважимо, що існують два найбільш поширені методи отримання ОХФ. Один з цих методів – метод виродженого чотирьоххвильового змішування – щойно розглянуто. Другий поширений метод отримання ОХВ ґрунтується на нелінійно-оптичних властивостях процесів вимушеного розсіяння світла, а саме, вимушеного розсіяння Мандельштама-Брілюєна (ВРМБ). Важливо, що при ВРМБ у середовищі реалізуються умови для оптичного підсилення стоксової розсіяної хвилі, причому коефіцієнти підсилення можуть сягати великих значень. У випадку ОХФ-ВРМБ не потрібні окремі потужні хвилі накачки, а сигнальна хвиля відіграє роль накачки. При цьому сигнальна хвиля повинна бути достатньо потужною. Розгляд фізичного механізму виникнення ОХФ-ВРМБ виходить за рамки даної книги. Зауважимо лише, що в основі ОХФ методом ВРМБ лежить так званий дискримінаційний механізм, а саме, дискримінація підсилення необернених конфігурацій стоксової РМБ-хвилі в просторово-неоднорідному полі потужної сигнальної хвилі. Іншими словами, відбувається захоплення розсіяної хвилі в просторовий резонанс із профілем коефіцієнта підсилення. Для реалізації цього механізму потрібно, щоб сигнальна хвиля була

просторово-неоднорідною, що створює в середовищі відповідний неоднорідний профіль коефіцієнта підсилення. Хороші результати отримують, коли сигнальна хвиля має спекл-структуру.

Крім зазначених вище двох найбільш широко розповсюджених методів ОХФ методом чотирехвильового змішування та ОХФ-ВРМБ, існують інші методи ОХФ. Деякі з цих методів досить екзотичні, але цікаві з наукової й методичної точки зору. Розглянемо декілька прикладів.

ОХФ можна досягти при відбитті світла від поверхні з нелінійними властивостями (коефіцієнт відбиття якої залежить від інтенсивності світла). В такому випадку можна отримати ОХФ, якщо хвиля накачки поширюється строго перпендикулярно до поверхні, щоб хвильовий фронт хвилі накачки збігався із поверхнею. Серед фізичних механізмів, які зумовлюють виникнення нелінійності відбиття світла від поверхні, відзначимо руйнування поверхні під дією потужного лазерного випромінювання (наприклад, тонка дзеркальна плівка випаровується під дією світла), теплове розширення поверхневого шару речовини дзеркала (в результаті поглинання світла поверхневий шар розігрівається й вигинається), зміну форми поверхні рідини під дією тиску світла, залежність показника заломлення напівпровідників від напруженості поля світлової хвилі завдяки переходам зона-зона у поверхневому шарі (коефіцієнт френелівського відбиття, як відомо, залежить від показника заломлення).

Ще один приклад: у випадку трихвильового змішування у середовищі з нелінійністю другого порядку можна досягти фазового спряження за умови, якщо частота плоскої хвилі накачки удвічі перевищує частоту сигнальної хвилі.

1.19.3. Застосування обернення хвильового фронту

У багатьох випадках застосування лазерів у промисловості чи у наукових лабораторіях до лазерного випромінювання висуваються жорсткі вимоги щодо його розбіжності, розподілу інтенсивності та фази по поперечному перерізу пучка, тощо.

Задовольнити такі вимоги непросто. В реальних лазерах відбувається велика кількість різноманітних процесів, які призводять до зниження якості лазерних пучків. Типовий приклад таких процесів – термооптичні спотворення активної речовини та резонатора. Нерівномірне розігрівання активного елемента в результаті поглинання енергії накачки призводить до виникнення механічних напружень, теплових лінз, подвійного променезаломлення, тощо. Створення потужного лазера з розбіжністю пучка, близькою до дифракційної границі, є складною проблемою. Для покращення якості пучка в конструкціях лазерів застосовують різноманітні, іноді дуже складні методи. Одним із таких методів є застосування ОХФ-дзеркал.

Для того щоб отримати потужний лазерний пучок високої якості (з малою розбіжністю і з розподілом інтенсивності по поперечному перерізу, близьким до гауссового), як правило, не використовують потужні лазери, а застосовують схему “лазер + лазерний підсилювач”. Задавальний генератор малої потужності формує пучок із заданими властивостями, а задача підсилювача – збільшити потужність до необхідного рівня. На жаль, реальні потужні підсилювачі спотворюють пучок, особливо при роботі з максимальною енергією накачки. (Щоправда, якщо замість схеми лазер+підсилювачі використати просто потужний лазер без підсилювачів, то якість отриманого лазерного пучка буде ще гіршою.) Щоб уникнути спотворень пучка підсилювачем, можна застосувати двопрохідний підсилювач з ОХФ-дзеркалом (рис.1.56). Випромінювання задавального генератора проходить через активне середовище підсилювача і лінзою фокусується у комірку з дисульфідом вуглецю CS_2 , де відбувається ОХФ методом ВРМБ. Зсув частоти при ВРМБ не перевищує ширини спектру підсилення. Випромінювання, відбите від ОХФ-ВРМБ дзеркала, вдруге проходить через підсилювальне середовище і спрямовується до місця його застосування. При цьому фазові спотворення, набуті на першому проході через підсилювач, компенсуються на другому проході.

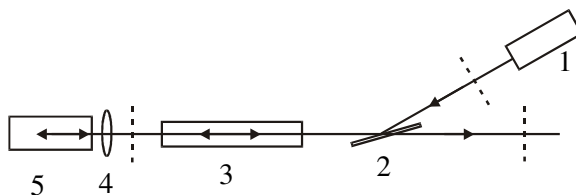


Рис.1.56. ОХФ-дзеркало у лазерному підсилювачі. 1 – задавальний генератор, 2 – дзеркало, 3 – підсилювач, 4 – лінза, 5 – ВРМБ-комірка.

Обернення хвильового фронту може сприяти розв’язанню задачі ефективного фокусування потужного лазерного випромінювання на невелику мішень. Задача не така проста, як здається на перший погляд. По-перше, щоб розміри світлової плями у фокусі були мінімальними, необхідно застосовувати лазерний пучок з мінімальною розбіжністю. По-друге, навіть якщо лазерне випромінювання буде “ідеальним”, реальна фокусувальна система (лінза, дзеркало) внесе свої спотворення у пучок, що особливо відчутно для потужних пучків великої апертури. По-третє, пучок набуває спотворень завдяки неоднорідностям середовища на шляху від фокусувальної системи до мішені. Зазначені проблеми можна усунути шляхом застосування ОХФ.

Розглянемо принципову схему, наведену на рис.1.57. Імпульсний лазер 1 невеликої потужності опромінює мішень 2. Мішень розташовується у фокальній площині лінзи 3. Оскільки мішень практично точкова, відбите від мішені світло представляє собою сферичну хвилю. Ця сферична хвиля потрапляє на фокусувальну лінзу 3 і далі у двопрохідний лазерний підсилювач 4. На шляху від мішені до лінзи сферична хвиля спотворюється завдяки локальним неоднорідностям середовища, в якому хвиля поширюється. У підсилювачі на першому проході (від лінзи 3 до дзеркала 5) хвиля частково підсилюється і ще більше спотворюється. Таким чином, на ОХФ-дзеркало 5 потрапляє підсилена хвиля зі спотвореним хвильовим фронтом.

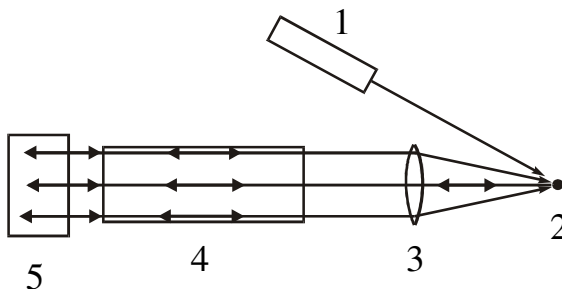


Рис.1.57. Схема самонаведення на мішень. 1 – лазер, 2 – мішень, 3 – фокусувальна лінза, 4 – активне середовище підсилювача, 5 – ОХФ-дзеркало.

Після відбиття від ОХФ-дзеркала, на другому проході через підсилювач (від дзеркала 5 до лінзи 3 на рис.1.57), відбувається остаточне підсилення до потрібного рівня потужності і одночасно компенсація тієї частини фазових спотворень, яку хвиля набула на першому проході через підсилювач. Якщо за час пробігу хвилі через підсилювач неоднорідності на трасі між лінзою та мішенню суттєво не змінилися, то далі під час поширення хвилі по цій трасі відбувається остаточна компенсація фазових спотворень. В результаті на мішень потрапляє “виправлена” потужна сферична хвиля.

Очевидно, крім компенсації фазових спотворень, наведена вище схема має ще одну корисну властивість – вона не потребує “прицілювання” потужного лазера. Як можна зрозуміти з розглянутого принципу дії системи, завдяки ОХФ-дзеркалу автоматично відбувається самонаведення випромінювання потужного лазера на мішень. Таким чином система фокусування лазерного випромінювання на мішень стає адаптивною системою, котрій притаманні властивості самонаведення і компенсації фазових спотворень.

Іноді бажано отримати ОХФ і одночасно змінити частоту відбитої хвилі. Наприклад, це може знадобитись для конверсії зображень чи сигналів з інфрачервоного у видимий діапазон

світла. Чи можна досягти зміни частоти хвилі при ОХФ? Звичайно, можна. Очевидно, що невеликий зсув частоти є невід'ємною природною властивістю ОХФ методом ВРМБ. Щоправда, зсув частоти при ВРМБ відносно невеликий. Більшого зсуву частоти можна досягти, якщо використати для ОХФ інший тип розсіювання, наприклад, раманівське.

Крім того, можна також отримати зсув частоти при ОХФ методом чотирехвильового змішування, якщо реалізувати змішування хвиль із неоднаковими частотами. Наприклад, можна застосувати хвилі накачки з неоднаковими частотами. При ОХФ методом чотирехвильового змішування можна отримати інверсію частотного спектра сигналу відносно центральної частоти ω . Таке перетворення спектра оптичного сигналу може виявитись корисним, наприклад, для компенсації спотворень форми імпульсних сигналів при поширенні в середовищі з дисперсією. Відомо, що в середовищі з дисперсією при поширенні оптичного імпульсу відбувається його розпливання у часі, тобто різні спектральні компоненти імпульсу приходять із різними запізненнями. Це явище особливо відчутне при поширенні оптичних сигналів у світловодах великої довжини. Щоб скомпенсувати дисперсійне розпливання, на півшляху сигналу можна встановити ОХФ-дзеркало, що працює за механізмом чотирехвильового змішування. Після інверсії спектра в ОХФ-дзеркалі на другій половині шляху сигналу відбудеться компенсація дисперсійного розпливання. Дійсно, ті спектральні компоненти, які прийшли із запізненням (задній фронт імпульсу), змінять свою частоту так, що на другій половині шляху вони матимуть більшу швидкість і зможуть надолужити своє відставання.

В багатьох випадках завдання полягає у тому, щоб максимально компенсувати фазові спотворення для спряженої хвилі. В таких випадках метод ОХФ дозволяє отримати блискучі результати. Але іноді генерація строго оберненої хвилі може виявитись не найкращим рішенням задачі. Тоді виникає потреба мати можливість вносити керовані зміни у процес генерації оберненої хвилі. Розглянемо декілька прикладів таких задач.

Припустимо, на ОХФ-дзеркало, що працює за механізмом чотирихвильового змішування (рис.1.58), падає оптичний сигнал (хвиля $\vec{\epsilon}_3$), відправлений з віддаленого об'єкта, що рухається з високою швидкістю (наприклад, з супутника чи літака). Завдання полягає в тому, щоб відправити оптичний сигнал у відповідь назад до об'єкта. Для того щоб відбита від ОХФ-дзеркала хвиля потрапила на рухомий об'єкт, потрібно спрямувати її не у строго зворотному напрямку, а під певним кутом до падаючої сигнальної хвилі, щоб забезпечити необхідне випередження. Для цього у схемі ОХФ методом чотирихвильового змішування можна застосувати хвилі накачки, що поширюються не строго назустріч, а під кутом одна до одної (див. рис.1.58). Якщо кут випередження невеликий, то сигнал-відповідь $\vec{\epsilon}_4$ буде поширюватись приблизно по тій самій трасі, що і сигнал $\vec{\epsilon}_3$. В цьому випадку, очевидно, можна отримати часткову компенсацію фазових спотворень.

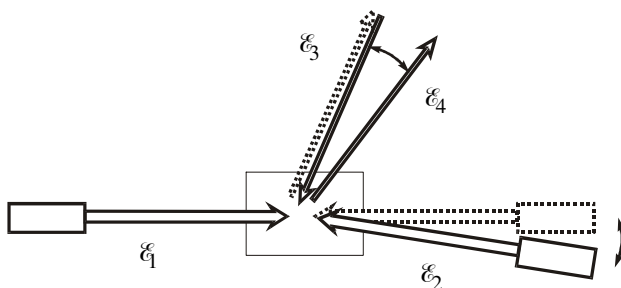


Рис.1.58. Схема керування напрямком спряженої хвилі при ОХФ методом чотирихвильового змішування.

Крім керування напрямком хвилі, відбитої від ОХФ-дзеркала, що працює за методом чотирихвильового змішування, можна вносити додаткові керовані зміни у форму хвильового фронту цієї хвилі. Іноді виникає потреба отримати не тільки фазове спряження, а й одночасно внести у відбиту хвилю додаткову сферичну збіжність чи розбіжність. Цього можна досягти

шляхом внесення відповідних змін у хвилі накачки: треба взяти одну з хвиль накачки не плоску, а сферичну, з потрібною кривиною.

При оберненні хвильового фронту методом чотирихвильового змішування відбитий сигнал визначається таким виразом

$$\vec{\mathcal{E}}_4(x, y) \sim \vec{\mathcal{E}}_1(x, y) \cdot \vec{\mathcal{E}}_2(x, y) \cdot \vec{\mathcal{E}}_3^*(x, y). \quad (1.77)$$

Іншими словами, фазовий профіль відбитої хвилі визначається добутком трьох функцій поперечних координат x та y (координата z спрямована уздовж пучка). Це означає, що чотирихвильове змішування дозволяє виконувати математичні операції над полями, тобто дозволяє застосовувати різноманітні методи когерентної оптичної обробки інформації, до того ж у реальному часі. Згідно з (1.77), для модуляції хвилі $\vec{\mathcal{E}}_4$ можна встановити амплітудний транспарант (слайд із зображенням) в один із пучків накачки. Таким чином можна передавати сигнали (зображення) через турбулентні середовища.

Відомо, що за звичайних умов у газах основним механізмом розширення спектральних ліній є доплерівське розширення. Завдяки ефекту Доплера, атоми, які мають різні значення проекції швидкості на напрямок спостереження, дають внески в сумарний спектр ансамблю на різних частотах. В результаті спектральна лінія ансамблю набуває розширення, причому чим вища температура газу, тим швидше рухаються атоми, і тим більшим буде доплерівське розширення. Ряд методів усунення доплерівського розширення розглянуто у попередніх параграфах. Нижче буде розглянуто, як обернення хвильового фронту методом чотирихвильового змішування дозволяє отримувати спектри, вільні від доплерівського розширення.

Розглянемо вироджене чотирихвильове змішування, яке відбувається в ансамблі атомів. Припустимо, що фізичним механізмом виникнення оптичної нелінійності в цьому ансамблі є механізм насичення поглинання. Позначимо власну частоту атомів ω_0 , а частоту електромагнітних хвиль ω . Нехай хвилі накачки зустрічні, а сигнальна хвиля $\mathcal{E}_3$ поширюється під

невеликим кутом до напрямку хвиль накачки, як зображено на рис.1.59. В результаті інтерференції хвиль ξ_1 та ξ_3 у середовищі виникає динамічна голографічна решітка. Важливо, що не всі атоми ансамблю беруть участь у створенні цієї решітки. З випромінюванням частоти ω взаємодіють лише ті атоми, які мають певне значення проекції швидкості v_n на напрямок поширення світла.

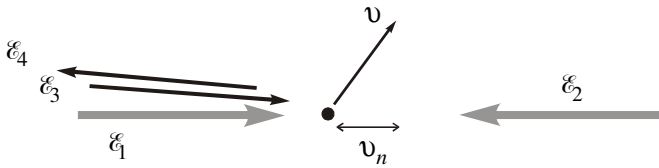


Рис.1.59. Чотирихвильове змішування з урахуванням ефекту Допплера.

Припустимо для визначеності, що взаємне розташування швидкості атома і напрямку поширення хвиль ξ_1 та ξ_3 відповідає рис.1.59. Для цих атомів виконується умова Допплера

$$\omega = \omega_0 (1 + v_n/c), \quad (1.78)$$

де c – швидкість світла. Для ОХФ необхідно, щоб друга опорна хвиля дифрагувала на утвореній динамічній голографічній решітці. Але в даному випадку решітка утворюється лише з атомів, що мають певне значення проекції швидкості v_n (рис.1.59). Для того щоб ці атоми взаємодіяли з хвилею ξ_2 , повинна виконуватись ще одна умова Допплера

$$\omega = \omega_0 (1 - v_n/c). \quad (1.79)$$

Очевидно, умови (1.78) та (1.79) несумісні, якщо $v_n \neq 0$. Отже, хвиля ξ_2 не буде взаємодіяти з динамічною голограмою, і обернення хвильового фронту не відбудеться. Для того щоб отримати ОХФ, потрібно, щоб умови (1.78) та (1.79) виконувались одночасно. Очевидно, це можливо, коли $\omega = \omega_0$,

тобто коли хвилі взаємодіють з атомами, які мають проекцію $v_n = 0$.

Зробимо уявний експеримент. Установимо фотоприймач так, щоб він реєстрував відбиту хвилю $\mathcal{E}_4$, і будемо сканувати частоту ω хвиль $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ та $\mathcal{E}_3$. (Одночасну зміну частоти трьох хвиль нескладно зробити, якщо усі вони походять від одного і того ж лазера зі змінною частотою.) Зареєструємо залежність сигналу фотоприймача від частоти ω . Згідно з наведеними вище міркуваннями, сигнал фотоприймача при скануванні буде виникати лише тоді, коли частота ω буде збігатись з власною частотою атомів ω_0 . Таким чином, буде зареєстрований спектр, в якому спектральні лінії будуть мати напівширину, значно меншу за доплерівську, що власне і вимагається від методів внутрішньодоплерівської спектроскопії.

Контрольні запитання до глави 1.

1. Яке розширення називається однорідним/неоднорідним?
2. Поясніть механізм радіаційного (доплерівського, зіткнувального, польового) розширення.
3. Контур Лоренца і контур Гаусса.
4. Як розраховують напівширину спектральної лінії?
5. Для чого застосовується метод атомного пучка?
6. В чому суть електронного парамагнітного резонансу?
7. В чому суть подвійного радіооптичного резонансу?
8. В чому суть ефекту Ханле?
9. Як проявляється насичення поглинання у випадку однорідно-го/неоднорідного розширення?
10. Поясніть фізичний механізм виникнення дірок Бенета в газах.
11. Поясніть фізичний механізм виникнення провалу Лемба?
12. Поясніть фізичний механізм виникнення інверсного провалу Лемба?
13. В чому суть методу насичення в спектроскопії усунення доплерівського уширення?
14. Поясніть фізичний механізм резонансного тиску світла на атоми.
15. Як треба обирати частоту лазерного випромінювання при резонансному охолодженні атомів?
16. Що таке оптична патока?
17. Поясніть фізичний механізм виникнення градієнтної сили.
18. Поясніть принцип дії лазерних уловлювачів атомів.
19. Як працює магніто-оптичний уловлювач атомів?

Глава 2. Атом у світловому полі

2.1. Дворівневий атом в резонансному полі

Розглянемо взаємодію дворівневого атома з електричним полем, напруженість якого змінюється у часі за гармонічним законом

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t \quad . \quad (3.1)$$

Позначимо $\hat{\mathbf{H}}_0$ оператор Гамільтона ізольованого атома. Оператор збурення $\hat{\mathbf{V}}$, який описує взаємодію атома із зовнішнім полем, представимо у дипольному наближенні у вигляді

$$\hat{\mathbf{V}} = -\hat{\mathbf{p}} \vec{\mathcal{E}} \ ,$$

де $\hat{\mathbf{p}}$ – оператор дипольного моменту. Оскільки розміри атома значно менші за довжину хвилі світла, вираз (3.1) можна використати і для моделювання взаємодії атома зі світловою хвилюю з частотою ω .

Нехай зовнішнє поле вмикається в момент часу $t=0$. До моменту вмикання поля атом перебуває в основному (найнижчому стаціонарному) стані з енергією E_1 і характеризується хвильовою функцією

$$\Psi_1 = \varphi_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right), \quad (3.2)$$

яка є розв'язком нестационарного рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1 = \hat{\mathbf{H}}_0 \Psi_1. \quad (3.3)$$

Тут позначено φ_1 – власна функція незбуреного оператора Гамільтона $\hat{\mathbf{H}}_0$, яка є розв'язком стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \varphi_1 = E_1 \varphi_1. \quad (3.4)$$

Починаючи з моменту вмикання поля $t=0$, “збурений” гамільтоніан $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}$ явно залежить від часу. Отже, з цього

моменту атом не має стаціонарних станів, а перебуває в суперпозиційному (або змішаному) стані. Позначимо Ψ хвильову функцію цього суперпозиційного стану. Очевидно, Ψ підкоряється нестаціонарному рівнянню Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (\hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}) \Psi. \quad (3.5)$$

Хвильова функція Ψ нам не відома. Незважаючи на це, її можна розкласти по базисних функціях якого-небудь ермітового оператора (нагадаємо, що в ермітових операторів власні функції ортогональні і утворюють повний набір). Візьмемо за базис власні функції ϕ_n оператора $\hat{\mathbf{H}}_0$. Оскільки ми розглядаємо дворівневий атом, то базис буде складатись лише з двох функцій: ϕ_1 та ϕ_2 . Отже, у розкладі Ψ буде лише два доданки:

$$\Psi = a'_1(t) \phi_1 + a'_2(t) \phi_2. \quad (3.6)$$

Слід особливо підкреслити, що в даному випадку коефіцієнти a'_1 та a'_2 є функціями часу t , тоді як базисні функції ϕ_1 та ϕ_2 від часу не залежать. Зважаючи на характерну форму часової залежності в хвильових функціях стаціонарних станів (3.2), доцільно представити розклад (3.6) таким чином, щоб відокремити швидкоосцилюючі експоненти в коефіцієнтах, а саме

$$\Psi = a_1 \phi_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) + a_2 \phi_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right). \quad (3.7)$$

При цьому коефіцієнти a_1 та a_2 все ще залишаються функціями часу. Записаний таким чином вираз (3.7) представляє хвильову функцію суперпозиційного стану Ψ як лінійну комбінацію хвильових функцій стаціонарних станів, тобто

$$\Psi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2. \quad (3.8)$$

У цьому виразі як коефіцієнти a_1, a_2 , так і хвильові функції Ψ_1, Ψ_2 є функціями часу.

Таким чином, при $t > 0$ (під час дії змінного електричного поля) атом перебуває в суперпозиційному (змішаному) стані (3.7). Розглянемо довільний момент часу $t' > 0$. Якщо в цей

момент вимкнути поле і провести операцію вимірювання енергії атома, то її результатом буде значення енергії E_1 або E_2 з імовірністю відповідно $|a_1(t')|^2$ та $|a_2(t')|^2$. Після вимірювання отримаємо атом у відповідному стаціонарному стані: Ψ_1 або Ψ_2 . Як і повинно бути, операція вимірювання енергії руйнує суперпозиційний стан Ψ і переводить атом в один із стаціонарних станів, які відповідають власним функціям оператора енергії незбуреного атома (оператора Гамільтона $\hat{H}_0$).

Отже, якщо до вмикання поля атом перебував у стані 1, то величина $|a_2(t')|^2$ буде пропорційна імовірності переходу з стану 1 в стан 2 на момент часу t' . Відшукування функцій $a_{1,2}(t)$ при синусоїдальному збуренні (3.1) є стандартною задачею з курсу квантової механіки, наближені розв'язки якої можна знайти у підручниках. Ми не будемо у подробицях розглядати відповідні викладки, а лише проаналізуємо основні результати.

Якщо підставити розклад хвильової функції (3.7) в рівняння Шредінгера (3.5), можна отримати рівняння для коефіцієнта a_2

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_2 = a_1 V_{21} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_2 - E_1)t\right) \cos \omega t. \quad (3.9)$$

Тут враховано, що оператор збурення має вигляд

$$\hat{V} = \hat{V}_0 \cos \omega t, \quad (3.10)$$

а матричні елементи не залежать від часу і розраховуються з використанням амплітуди збурення $\hat{V}_0$ згідно з виразом

$$V_{mj} = \int \phi_m^* \hat{V}_0 \phi_j d\tau. \quad (3.11)$$

Як нульове наближення розглянемо ситуацію, коли збурення відсутнє, тобто $\hat{V}_0 \rightarrow 0$. Очевидно, у цьому випадку з плином часу атом залишається у початковому стаціонарному стані Ψ_1 , тобто коефіцієнти розкладу повинні набувати значення $a_1=1$ і $a_2=0$ незалежно від t . Для наступного, першого наближення

візьмемо нульове наближення $a_1=1$ і підставимо його в рівняння (3.9). Отримаємо рівняння для a_2 в першому наближенні

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_2 = \frac{1}{2} V_{21} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(i\omega_0 t), \quad (3.12)$$

де $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$ – частота переходу між рівнями 1 та 2.

Отримане рівняння легко інтегрується

$$a_2(t') = -\frac{V_{21}}{2\hbar} \left[\frac{\exp[i(\omega_0 - \omega)t'] - 1}{\omega_0 - \omega} + \frac{\exp[i(\omega_0 + \omega)t'] - 1}{\omega_0 + \omega} \right]. \quad (3.13)$$

В отриманому виразі важливу роль відіграють так звані енергетичні знаменники. Вони значною мірою впливають на величину a_2 , а отже і на величину імовірності переходу $1 \rightarrow 2$. Очевидно, чим менший знаменник, тим більша імовірність переходу. У випадку близьких частот $\omega \approx \omega_0$ перший доданок у виразі (3.13) є домінуючим, і тоді другим доданком можна знехтувати. При цьому варто звернути увагу на походження двох доданків в (3.13): ці доданки виникли завдяки представленню косинуса як суми двох експонент в (3.12). Отже, нехтування другим доданком в (3.13) фактично зводиться до того, що оператор збурення можна представити не у вигляді (3.10), а у вигляді $\hat{V}_0 \exp(-i\omega t)$. Цією обставиною ми скористаємось у наступному параграфі.

2.2. Частота Рабі

Продовжимо розгляд взаємодії дворівневого атома зі змінним електричним полем (3.1). Хвильову функцію змішаного стану атома у зовнішньому полі представляємо у вигляді суперпозиції (3.7). У попередньому параграфі показано, як можна отримати рівняння для коефіцієнтів $a_{1,2}$ (рівняння (3.9) та (3.12) для коефіцієнта a_2). Так можна отримати систему рівнянь для двох коефіцієнтів розкладу

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} a_1 = \frac{i}{2} \kappa \varepsilon_0 [\exp(i(\omega - \omega_0)t) + \exp(-i(\omega + \omega_0)t)] a_2 \\ \frac{d}{dt} a_2 = \frac{i}{2} \kappa \varepsilon_0 [\exp(-i(\omega - \omega_0)t) + \exp(i(\omega + \omega_0)t)] a_1 \end{cases}, \quad (3.14)$$

де матричний елемент збурення представлений як

$$\frac{V_{21}}{\hbar} = -\frac{P_{21}}{\hbar} \varepsilon_0 = -\kappa \varepsilon_0. \quad (3.15)$$

Уведена таким чином величина $\kappa \varepsilon_0$ має розмірність частоти. Фізичний зміст цієї величини буде з'ясовано пізніше.

Як було показано у попередньому параграфі, в умовах резонансу між частотою поля ω і атомною частотою ω_0 у виразі для збурення $\hat{V} = \hat{V}_0 \cos \omega t$ можна залишити лише один доданок, $e^{i\omega t}$ або $e^{-i\omega t}$. Залишають той доданок, який у теорії збурень призводить до виникнення у рівняннях доданків на різницевих частотах (доданків з малими енергетичними знаменниками). Такий метод наближеного опису взаємодії атома з полем має назву *резонансне наближення*. Резонансне наближення застосовують за умови $\omega \approx \omega_0$ та $V_0 \ll \hbar \omega_0$.

Застосуємо резонансне наближення в рівняннях (3.14). В цих рівняннях в квадратних дужках є по два доданки: один з них є функцією, яка швидко осцилює на частоті $(\omega + \omega_0)$, а інший доданок осцилює відносно повільно на різницевій частоті $(\omega - \omega_0)$. Згідно з вищенаведеними міркуваннями, в резонансному наближенні швидкоосцилюючі доданки можна відкинути. Для скорочення введемо позначення

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (3.16)$$

і отримаємо таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} a_1 = \frac{i}{2} \kappa \varepsilon_0 a_2 \exp(i\Delta\omega t) \\ \frac{d}{dt} a_2 = \frac{i}{2} \kappa \varepsilon_0 a_1 \exp(-i\Delta\omega t) \end{cases}. \quad (3.17)$$

Продиференціюємо друге рівняння системи (3.17) і підставимо у нього похідну $\frac{da_1}{dt}$ з першого рівняння. Після нескладних перетворень отримаємо

$$\frac{d^2 a_2}{dt^2} + i\Delta\omega \frac{da_2}{dt} + \frac{1}{4} \kappa^2 \epsilon_0^2 a_2 = 0. \quad (3.18)$$

Розв'язок будемо шукати у вигляді

$$a_2 = \exp(i\xi t). \quad (3.19)$$

Після підстановки (3.19) в (3.18) отримаємо квадратне рівняння для ξ , яке дає два розв'язки

$$\xi_{1,2} = \frac{1}{2} \left[-\Delta\omega \pm \sqrt{\Delta\omega^2 + \kappa^2 \epsilon_0^2} \right]. \quad (3.20)$$

Отже, представимо розв'язок у вигляді

$$a_2 = A \exp(i\xi_1 t) + B \exp(i\xi_2 t). \quad (3.21)$$

Величини A і B знайдемо з початкових умов. По-перше, нехай в момент часу $t=0$ коефіцієнт a_2 набуває значення $a_2(0)=0$, тобто атом перебуває у стані 1. Звідси випливає умова $A+B=0$. Крім того, оскільки $|a_1(0)|^2=1$, то

$a_1(0) = \exp(i\phi_0)$, де $\phi_0 = \text{const}$. По-друге, похідна від (3.21) дає $\frac{d}{dt} a_2(0) = i\xi_1 A + i\xi_2 B$. Нарешті, з (3.17) при $t=0$ випливає

$\frac{d}{dt} a_2(0) = \frac{i}{2} \kappa \epsilon_0 a_1(0)$. Таким чином, отримаємо співвідношення

для величин A і B

$$A = -B = \frac{1}{2} \frac{\kappa \epsilon_0}{\xi_1 - \xi_2} \exp(i\phi_0).$$

Звідси, згідно з (3.21), отримаємо

$$a_2 = \frac{1}{2} \frac{\kappa \epsilon_0 \exp(i\phi_0)}{\xi_1 - \xi_2} \left[\exp(i\xi_1 t) - \exp(i\xi_2 t) \right]. \quad (3.22)$$

Уведемо позначення

$$\Omega_R = \sqrt{\kappa^2 \epsilon_0^2 + \Delta\omega^2} . \quad (3.23)$$

Величина Ω_R має розмірність частоти і називається *частотою Рабі* на честь нобелівського лауреата 1944 року Ізидора Айзека Рабі (I.I.Rabi). Після нескладних перетворень отримаємо шуканий розв'язок

$$\begin{aligned} a_2 &= i \frac{\kappa \epsilon_0}{\Omega_R} \exp(i\phi_0) \exp\left(-i \frac{\Delta\omega}{2} t\right) \sin \frac{\Omega_R}{2} t \\ a_1 &= \exp(i\phi_0) \exp\left(i \frac{\Delta\omega}{2} t\right) \left[\cos \frac{\Omega_R}{2} t - i \frac{\Delta\omega}{\Omega_R} \sin \frac{\Omega_R}{2} t \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

або

$$\begin{aligned} |a_2|^2 &= \frac{\kappa^2 \epsilon_0^2}{\Omega_R^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) \\ |a_1|^2 &= \cos^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) + \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega_R} \right)^2 \sin^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) . \end{aligned} \quad (3.25)$$

Проаналізуємо отриманий розв'язок за умови $\Delta\omega = 0$ (умова резонансу). З (3.25) отримаємо

$$\begin{aligned} |a_2|^2 &= \sin^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) \\ |a_1|^2 &= \cos^2 \left(\frac{\Omega_R}{2} t \right) . \end{aligned} \quad (3.26)$$

Останні співвідношення яскраво демонструють фізичний зміст уведеної в (3.23) частоти Рабі. Зокрема, згідно з (3.26), у резонансному полі імовірність знайти атом в стані 2 (на рівні 2) осцилює з частотою Рабі (рис.2.1). Так само, тільки зі зсувом по фазі на $\pi/2$, осцилює і імовірність перебування атома на рівні 1. Вирази (3.26) свідчать, що атом під дією зовнішнього резонансного поля періодично переходить з рівня 1 на рівень 2 і назад.

Згідно з виразом (3.23), в умовах резонансу ($\omega = \omega_0$) частота Рабі залежить від амплітуди напруженості електричного поля ϵ_0

, тобто $\Omega_R = \kappa \mathcal{E}_0$. При відхиленні від резонансу частота Рабі починає залежати також від різниці частот $\Delta\omega$. При цьому проста і наочна картина осциляцій Рабі (3.26) ускладнюється.

Згідно з (3.23) та (3.15), частота Рабі залежить від величини матричного елементу дипольного моменту p_{21} . Якщо перехід між рівнями 1–2 дозволений у дипольному наближенні, частота Рабі може досягати великих значень. В багатьох практичних випадках частота Рабі виявляється досить високою, такою, що за час дії поля (тривалість лазерного імпульсу) може встигнути відбутись декілька осциляцій Рабі.

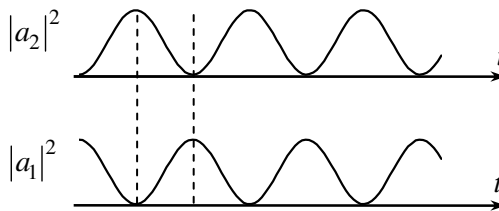


Рис.2.1. Осциляції Рабі у дворівневному атомі в резонансному електричному полі.

Осциляції Рабі спостерігаються у багатьох експериментах в лазерній спектроскопії. Детальний розгляд цих експериментів представлений у наступному розділі.

2.3. “Одягнені” атоми

Розглянемо хвильову функцію дворівневого атома у зовнішньому осцилюючому полі. Згідно з (3.7), цю хвильову функцію можна представити як суперпозицію двох базисних стаціонарних станів Ψ_1 та Ψ_2 з ваговими коефіцієнтами $a_{1,2}$, які залежать від часу:

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_1(t) \Psi_1(\vec{r}, t) + a_2(t) \Psi_2(\vec{r}, t). \quad (3.27)$$

З іншого боку, цю ж хвильову функцію Ψ можна представити як суперпозицію двох базисних ортонормованих станів Φ_1 та Φ_2 атома у полі

$$\Psi(\vec{r}, t) = g_1 \Phi_1(\vec{r}, t) + g_2 \Phi_2(\vec{r}, t). \quad (3.28)$$

Порівняймо вирази (3.27) та (3.28). У першому з них і коефіцієнти $a_{1,2}$ залежать від часу, а базисні функції $\Psi_{1,2}$ відповідають стаціонарним станам атома за відсутності поля. У другому виразі – коефіцієнти $g_{1,2}$ від часу не залежать, а базисні функції $\Phi_{1,2}$ відповідають станам атома за наявності поля. Особливо підкреслимо, що $\Phi_{1,2}$ – це не стаціонарні стани, оскільки у змінному зовнішньому полі в атома нема стаціонарних станів. Стани, які описуються хвильовими функціями $\Phi_{1,2}$, називають *квазіенергетичними станами* або “одягненими” *станами*. Атом в зовнішньому резонансному полі часто називають “одягненим” *атомом* (*dressed atom*).

Знайдемо функції $\Phi_{1,2}$ квазіенергетичних станів. Для цього, скориставшись виразами (3.20) та (3.22) з попереднього параграфа, знайдемо коефіцієнти $a_{1,2}$ і підставимо їх у вираз (3.27). Отримаємо

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & g'_1 \varphi_1 \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_1 - \frac{\hbar \Delta \omega}{2} + \frac{\hbar \Omega_R}{2} \right) t \right] + \\ & + g''_1 \varphi_1 \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_1 - \frac{\hbar \Delta \omega}{2} - \frac{\hbar \Omega_R}{2} \right) t \right], \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & g'_2 \varphi_2 \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_2 + \frac{\hbar \Delta \omega}{2} + \frac{\hbar \Omega_R}{2} \right) t \right] + \\ & + g''_2 \varphi_2 \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_2 + \frac{\hbar \Delta \omega}{2} - \frac{\hbar \Omega_R}{2} \right) t \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

Тут $g'_{1,2}, g''_{1,2}$ позначено множники, явний вигляд яких у даний момент нас не цікавить. Важливо лише, що ці множники не залежать від часу.

У виразах (3.29) та (3.30) утворились чотири доданки, які мають структуру, характерну для хвильових функцій стаціонарних станів (наприклад, (3.2)), а саме, добуток власної функції незбуреного оператора Гамільтона $\Phi_{1,2}$ на осцилюючий

множник типу $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$. У хвильових функціях стаціонарних

станів, як відомо, у показнику цієї експоненти стоїть енергія стаціонарного стану. Отже, з вигляду хвильових функцій (3.29) та (3.30) випливає, що розглядуваний суперпозиційний (не стаціонарний) стан Ψ можна трактувати як суперпозицію (лінійну комбінацію) чотирьох квазі-стаціонарних станів, у яких в ролі енергії виступають вирази у круглих дужках в показниках експонент в (3.29), а саме

$$\begin{aligned} E_2^{\pm} &= E_2 + \frac{\hbar\Delta\omega}{2} \pm \frac{\hbar\Omega_R}{2} \\ E_1^{\pm} &= E_1 - \frac{\hbar\Delta\omega}{2} \pm \frac{\hbar\Omega_R}{2} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Величини (3.31) називають *квазіенергією*.

За умови точного резонансу $\Delta\omega=0$ з (3.31) отримаємо спрощені вирази для квазіенергії

$$\begin{aligned} E_2^{\pm} &= E_2 \pm \frac{\hbar\Omega_R}{2} \\ E_1^{\pm} &= E_1 \pm \frac{\hbar\Omega_R}{2} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Таким чином, під дією зовнішнього електричного поля, напруженість якого змінюється за синусоїдальним законом (3.1), енергетична структура дворівневого атома трансформується, як показано на рис.2.2: енергетичні рівні зміщуються і розщеплюються згідно з (3.31). Величина розщеплення рівнів в полі визначається частотою Рабі.

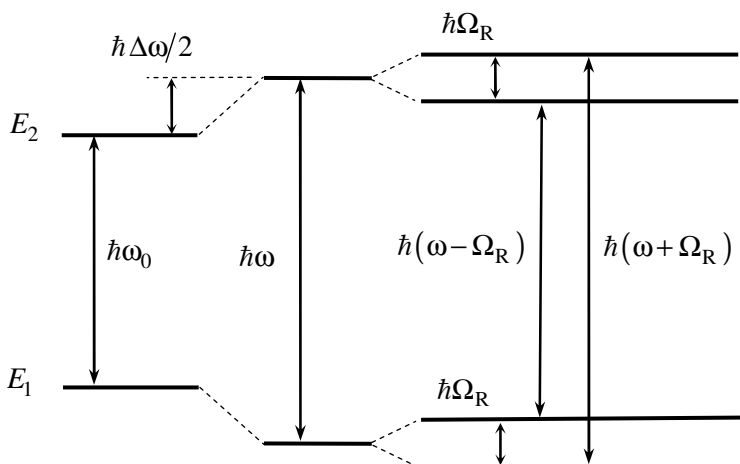


Рис.2.2. Енергетична структура дворівневого атома в полі світлової хвилі згідно з виразом (2.31).

Спостерігати зазначені ефекти розщеплення рівнів в полі можна лише в полях великої інтенсивності, коли частота Рабі достатньо висока і перевищує ширину рівнів. Характерною особливістю цього розщеплення є його лінійна залежність від амплітуди напруженості поля (за умови резонансу) згідно з (3.23) та (3.32). Цей ефект часто називають *лінійним динамічним ефектом Штарка* (англомовний еквівалент: *AC Stark effect*, де *AC* означає *alternating current*, дослівно: змінний струм).

Згідно з виразом (3.32), при $\Delta\omega = 0$ відбувається симетричне розщеплення енергетичного рівня. При цьому, згідно з (3.23), частота Рабі дорівнює $\Omega_R = \kappa\epsilon_0$. Важливо, що зсув рівня в цьому випадку відсутній.

Нагадаємо, що наведені вище висновки було отримано в резонансному наближенні, коли нерезонансні доданки в рівняннях були просто відкинуті. Якщо ж не застосовувати резонансне наближення і врахувати в (3.14) обидві експоненти в квадратних дужках, то можна отримати результат: в

інтенсивному резонансному полі у дворівневому атомі виникає однаковий за величиною і протилежний за напрямком зсув енергетичних рівнів. Отже, при $\Delta\omega=0$ рівні розсуваються і розщеплюються на квазіенергетичні рівні. Цей зсув називають *зсувом Блоха-Зігерта* (F. Bloch and A. Siegert). Величина зсуву Блоха-Зігерта пропорційна квадрату напруженості поля. Іноді цей зсув рівнів називають *квадратичним ефектом Штарка в змінному полі*. Величина ефекту Блоха-Зігерта становить порядку $\frac{|p_{12}e_0|^2}{4\hbar\omega_0}$. Це відносно мала величина, оскільки в знаменнику міститься висока оптична частота ω_0 .

2.4. Спостереження лінійного динамічного ефекту Штарка

Справедливість висновків, наведених у попередньому параграфі, можна перевірити на експерименті, наприклад, спостерігаючи розсіяння монохроматичного лазерного світла атомним ансамблем або поглинання за рахунок переходів між квазіенергетичними станами під дією слабкого пробного поля.

Відомо, що при опроміненні атомів світлом відбуваються процеси пружного (релеївського) розсіяння. Елементарний акт релеївського розсіяння можна представити як двофотонний процес, при якому з пучка світла зникає один фотон, а замість нього спонтанно народжується інший фотон. Згідно із законом збереження енергії, новонароджений фотон має таку саму енергію, як зниклий фотон – саме тому релеївське розсіяння називається пружним розсіянням. Оскільки народження нового фотона відбувається спонтанно (не вимушено), то напрямок його поширення є випадковим і не залежить від напрямку поширення фотона, який зник.

Властивості двофотонних переходів добре вивчені. У даному посібнику ці властивості розглядаються нижче у відповідному розділі. Зараз лише відзначимо, проміжні резонанси суттєво збільшують імовірність багатофотонних переходів. В умовах,

близьких до резонансу, $\omega \approx \omega_0$, імовірність розсіяння світла атомами суттєво зростає. Таке розсіяння світла атомами часто називають резонансною флуоресценцією.

Розглянемо резонансну флуоресценцію атома при інтенсивному лазерному збудженні. Можна очікувати, що спектр резонансної люмінесценції при інтенсивному лазерному збудженні буде формуватись за рахунок переходів між компонентами розщеплення в лазерному полі, зображеними на рис.2.2. Отже, при інтенсивному лазерному збудженні розсіяння світла атомами стає (принаймні, частково) непружним.

Згідно з отриманими значеннями квазіенергій (3.31), частоти переходів між компонентами розщеплення будуть визначатись таким виразом (з урахуванням (3.16))

$$\omega_0 + \Delta\omega \pm \Omega_R = \omega \pm \Omega_R. \quad (3.33)$$

Таким чином, спектр резонансної люмінесценції при інтенсивному лазерному збудженні буде складатись з трьох спектральних компонент: незміщеної релєївської компоненти на частоті лазерного випромінювання ω і двох зміщених компонент (сателітів), частоти яких визначаються частотою Рабі згідно зі співвідношенням (3.33).

З вищенаведених міркувань з очевидністю випливає, що спектр розсіяння світла атомами буде симетричним відносно частоти лазерного випромінювання ω . Також очевидно, що при слабкому збудженні частота Рабі прагне до нуля, $\Omega_R \rightarrow 0$, внаслідок чого спектр резонансної флуоресценції буде складатись лише з однієї релєївської компоненти на частоті ω .

Рис.2.3 та 2.4 ілюструють основні закономірності спектрів розсіяння світла дворівневими атомами при інтенсивному лазерному збудженні. На рисунку наведено залежність інтенсивності розсіяного світла від частоти $I(\omega')$. Для полегшення сприйняття, наведені на цих рисунках спектри є модельними.

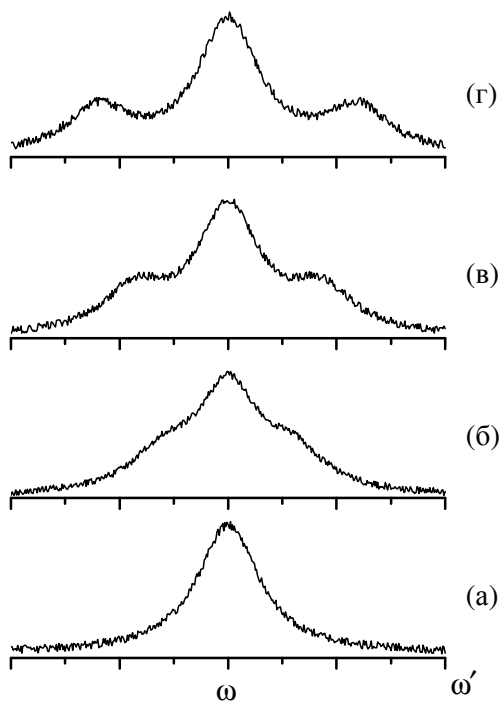


Рис.2.3. Спектри розсіяння лазерного світла атомним ансамблем. Частота лазерного випромінювання ω збігається з частотою атомного переходу ω_0 . Інтенсивність лазерного випромінювання дорівнює 1 (а), 2 (б), 4 (в), 8 відн.од. (г).

На рис.2.3 зображено спектри резонансної люмінесценції ансамблю дворівневих атомів за умови, коли частота збуджувального лазерного випромінювання збігається з частотою атомного переходу, $\Delta\omega = 0$. Видно, що при збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання у спектрі крім лінії розсіяння на незміщеній лазерній частоті ω з'являються лінії-сателіти, розташовані симетрично по відношенню до незміщеної лінії. Спектральна відстань між сателітом і незміщеною лінією збільшується пропорційно напруженості поля лазерного

випромінювання, як і повинно бути згідно з виразом (3.23). Інтенсивність сателітів у декілька разів менша за інтенсивність незміщеної лінії, а їхня спектральна ширина – приблизно у півтора рази більша. Наведені на рис.2.3 (а-г) спектри відповідають послідовному збільшенню інтенсивності лазерного збудження з кроком у 2 рази. При цьому напруженість лазерного поля збільшується з кроком у $\sqrt{2}$ разів. Приблизно у стільки ж разів змінюється і спектральна відстань між компонентами розщеплення.

Вплив частотного розладу $(\omega - \omega_0)$ на спектри резонансної люмінесценції дворівневих атомів при лазерному збудженні проілюстровано на рис.2.4. На рисунку наведено ряд модельних спектрів, які відповідають різним значенням частотної різниці $\Delta\omega$. Основні закономірності спектрів, зображених на рис.2.4, узгоджуються з результатами експериментів. Зокрема, при збільшенні $\Delta\omega$ інтенсивність ліній-сателітів зменшується, і вони практично зникають при $\Delta\omega$ порядку ширини центрального максимуму.

Відзначимо, що уся сукупність наявних на даний момент експериментальних даних стосовно спектральних закономірностей резонансної люмінесценції атомів при інтенсивному лазерному збудженні добре узгоджується з якісними і кількісними передбаченнями теорії.

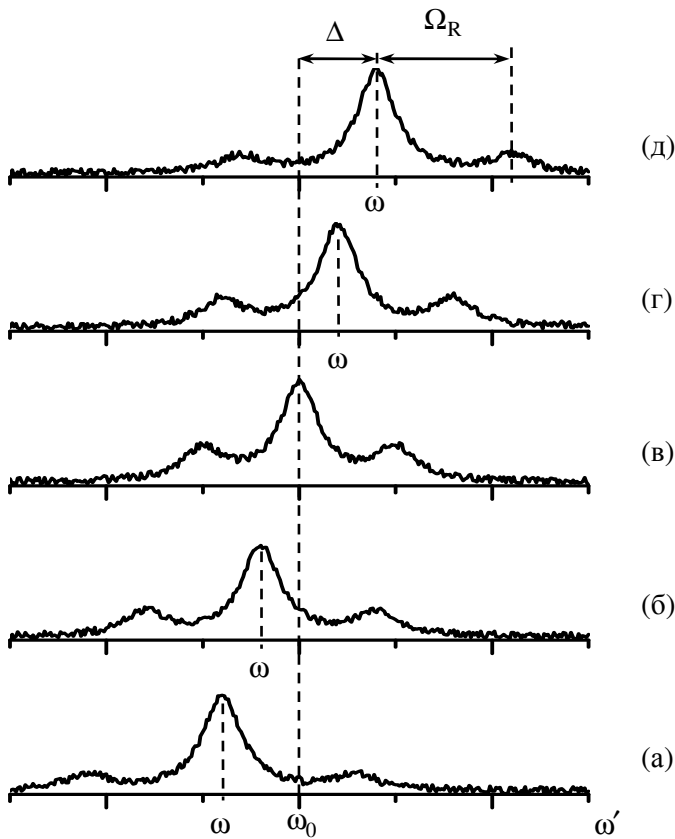


Рис.2.4. Спектри розсіяння лазерного світла атомним ансамблем. Частота лазерного випромінювання ω відрізняється від частоти атомного переходу ω_0 на $-\Delta$ (а), $-\Delta/2$ (б), 0 (в), $\Delta/2$ (г), Δ (д).

Передбачуване виразом (3.31) розщеплення енергетичних рівнів атома в інтенсивному резонансному полі можна спостерігати методом поглинання пробного випромінювання. Суть методу полягає в наступному (рис.2.5).

Розглянемо трирівневий атом, який взаємодіє з двома лазерними пучками. Перший пучок має велику інтенсивність, і його частота збігається з частотою переходу між рівнями 1 та 2. Під дією цього потужного випромінювання відбувається розщеплення рівнів 1 та 2 аналогічно рис.2.2. Пучок від другого лазера малої інтенсивності відповідає переходу між рівнями 1 та 3. Частоту другого лазера змінюють і ресструють спектр поглинання $1 \rightarrow 3$. В цьому спектрі поглинання спостерігаються два максимуми, які відповідають квазіенергетичним станам рівня 1. Відстань між цими максимумами лінійно залежить від напруженості поля першого лазера.

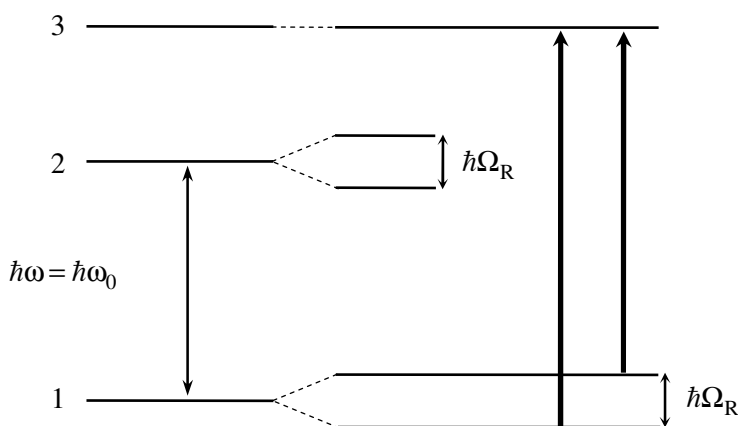


Рис.2.5. Спостереження розщеплення енергетичних рівнів атома в інтенсивному резонансному полі методом поглинання пробного випромінювання.

Розглянутий вище ефект розщеплення спектральних ліній уперше спостерігали на експерименті при збуренні молекулярних спектрів високочастотним електромагнітним полем. Пізніше було проведено експерименти при збуренні атомних спектрів у полі світлової (лазерної) хвилі. Спостережуваний ефект називають *лінійним динамічним ефектом Штарка* або *ефектом Ауtlера-Таунса* (S.H. Autler, C.H. Townes)

2.5. Атом в нерезонансному полі

Продовжимо розгляд збурення атомного спектра у зовнішньому електричному полі. У попередніх параграфах було розглянуто резонансне збурення дворівневого атома, коли частота збурення близька до атомної частоти, $\omega \approx \omega_0$. Тепер розглянемо ситуацію, далеку від резонансу, тобто такий випадок, коли частота поля суттєво відрізняється від частоти переходу між рівнями атома. Більше того, зараз ми будемо розглядати не дворівневий атом, а довільний атом без обмеження кількості його стаціонарних станів. Важливо лише, щоб частота поля не потрапляла у резонанс з частотою переходу між будь-якими рівнями атома.

Нехай зовнішнє поле описується виразом (3.1) і вмикається в момент часу $t = 0$. Припустимо, що до моменту вмикання поля атом перебуває в стаціонарному стані n з енергією E_n і характеризується хвильовою функцією Ψ_n , яка є розв'язком рівняння Шредінгера (3.3) з гамільтоніаном $\hat{H}_0$. Виберемо за базис власні функції ϕ_k оператора $\hat{H}_0$, які задовольняють рівнянню (3.4). Після вмикання поля атом буде перебувати в суперпозиційному стані, хвильову функцію якого позначимо Ψ . Хвильова функція Ψ задовольняє рівнянню Шредінгера (3.5) з гамільтоніаном $(\hat{H}_0 + \hat{V})$. Розкладемо цю хвильову функцію по щойно обраним базисним функціям

$$\Psi = \sum_k a_k \phi_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right), \quad (3.34)$$

де коефіцієнти розкладу a_k є невідомими функціями часу. Підставимо (3.34) в рівняння Шредінгера (3.5) і отримаємо диференціальне рівняння для відшукування невідомих коефіцієнтів $a_k(t)$

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = \sum_m a_m V_{km} \exp(i\omega_{km}t), \quad (3.35)$$

де уведено позначення ω_{km} для частоти переходу між енергетичними рівнями k та m

$$\hbar\omega_{km} = E_k - E_m.$$

Оскільки ми застосовуємо припущення, що частота збурення далека від резонансу з частотою переходу між будь-якими рівнями атома, то імовірність переходу з початкового рівня n на будь-який інший рівень буде незначною. Отже, можна очікувати, що після вмикання збурення стан атома буде слабо відрізнятися від початкового стану Ψ_n і у виразі (3.34) основний внесок буде давати доданок з номером $k = n$. Саме n -й коефіцієнт $a_n(t)$ нас і буде цікавити. Будемо розв'язувати рівняння (3.35) для $k = n$ методом теорії збурень.

Уведемо замість $a_n(t)$ нову невідому функцію $\alpha_n(t)$

$$a_n(t) = \exp[-i\alpha_n(t)]. \quad (3.36)$$

Тоді n -й доданок у виразі (3.34) набуде вигляду

$$\varphi_n \exp\left(-i\alpha_n(t) - \frac{i}{\hbar} E_n t\right). \quad (3.37)$$

Зараз якраз доцільно згадати про уведене у попередніх параграфах поняття квазіенергії. З (3.37) випливає, що розглядуваний нами стан атома в зовнішньому полі можна представити як квазіенергетичний стан з такою хвильовою функцією

$$\Phi_n = \varphi_n \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_n + \Delta E_n)t\right], \quad (3.38)$$

де додаток до енергії ΔE_n визначається функцією $\alpha_n(t)$, уведеною в (3.36), наступним чином

$$\Delta E_n = \hbar \frac{\alpha_n(t)}{t}. \quad (3.39)$$

Врахуємо початкові умови

$$t = 0, \quad a_n(0) = 1, \quad \alpha_n(0) = 0. \quad (3.40)$$

Тоді (3.39) можна перетворити

$$\Delta E_n = \hbar \frac{\alpha_n(t) - \alpha_n(0)}{t - 0} = \frac{\hbar}{t} \int_0^t \frac{d\alpha_n}{dt} dt = \hbar \left\langle \frac{d\alpha_n}{dt} \right\rangle, \quad (3.41)$$

де $\left\langle \frac{d\alpha_n}{dt} \right\rangle$ – середнє значення похідної $\frac{d\alpha_n}{dt}$ за часом. Для знаходження похідної $\frac{d\alpha_n}{dt}$ підставимо (3.36) в (3.35)

$$\frac{d\alpha_n}{dt} = -\frac{1}{\hbar} \exp(i\alpha_n) \sum_k a_k V_{nk} \exp(i\omega_{nk}t). \quad (3.42)$$

Підставимо в правій частині (3.42) функцію α_n в нульовому наближенні ($\exp(i\alpha_n) = 1$) і функцію a_k в першому наближенні. Для знаходження $a_k^{(1)}$ скористаємось (3.35)

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_k^{(1)} = \sum_m a_m^{(0)} V_{km} \exp(i\omega_{km}t), \quad (3.43)$$

де в правій частині в свою чергу використовується нульове наближення $a_m^{(0)} = \delta_{mn}$. Символ Кронекера залишить лише один доданок з суми в правій частині (3.43)

$$\frac{d}{dt} a_k^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{kn} \exp(i\omega_{kn}t). \quad (3.44)$$

Після інтегрування (3.44) отримаємо

$$a_k^{(1)} = \frac{i}{2\hbar} p_{kn} \epsilon_0 \left[\frac{\exp[i(\omega_{kn} + \omega)t] - 1}{i(\omega_{kn} + \omega)} + \frac{\exp[i(\omega_{kn} - \omega)t] - 1}{i(\omega_{kn} - \omega)} \right]. \quad (3.45)$$

Підставимо $a_k^{(1)}$ в (3.42) і усереднимо по часу, а отримане середнє значення похідної $\left\langle \frac{d\alpha_n}{dt} \right\rangle$ підставимо в (3.41). Після нескладних перетворень отримаємо результат

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2\hbar} \sum_{k \neq n} \langle \epsilon^2 \rangle |p_{nk}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{kn} + \omega} + \frac{1}{\omega_{kn} - \omega} \right]. \quad (3.46)$$

Тут враховано $\langle \varepsilon^2 \rangle = \varepsilon_0^2 / 2$. Таким чином, середній зсув рівня ΔE_n пропорційний середньому квадрату напруженості поля $\langle \varepsilon^2 \rangle$, тобто ми отримали *квадратичний динамічний ефект Штарка* у випадку нерезонансного поля.

Розглянемо випадок низьких частот поля $\omega \ll \omega_{kn}$. У граничному випадку статичного поля ($\omega \rightarrow 0$) з (3.46) випливає відомий вираз для статичного квадратичного ефекту Штарка

$$\Delta E_n = -\frac{1}{\hbar} \sum_{k \neq n} \frac{\varepsilon^2 |p_{nk}|^2}{\omega_{kn}}. \quad (3.47)$$

2.6. Квантові флуктуації поля вакууму

Розглядаючи ефекти взаємодії атомів з зовнішніми полями, не можна не зупинитись на такому важливому явищі, яке отримало назву *зсув Лемба*.

Як відомо, електромагнітне поле у просторі за відсутності зарядів може бути представлене як система фотонів. Енергія такої системи може бути представлена як енергія сукупності незалежних гармонічних осциляторів з усіма можливими значеннями хвильового вектора і поляризації. У квантовій механіці доведено, що енергія квантового гармонічного осцилятора набуває дискретних значень згідно з виразом

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega,$$

де n – ціле число, $n = 0, 1, 2, \dots$. Тут важливо нагадати, що навіть при $n = 0$ енергія осцилятора нулю не дорівнює. В цьому випадку ми отримаємо так звані нульові коливання осцилятора з енергією $\frac{\hbar \omega}{2}$.

Отже, енергію електромагнітного поля як сукупності осциляторів можна подати у вигляді

$$E = \sum_{\vec{k}, \alpha} \left(n_{\vec{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}, \quad (3.48)$$

де індекси $\vec{k}$ та α відповідають усім можливим значенням хвильового вектора і поляризації. Тут $n_{\vec{k}\alpha}$ – це число реальних фотонів з хвильовим вектором $\vec{k}$ і поляризацією α .

Особливий інтерес становить випадок, коли усі осцилятори не збуджені, тобто коли $n_{\vec{k}\alpha} = 0$ для усіх $\vec{k}, \alpha$. Цей випадок відповідає основному стану електромагнітного поля, тобто стану з найнижчим значенням енергії. Зазвичай цей стан називають *фізичним вакуумом*.

Як впливає з виразу (3.48) при $n_{\vec{k}\alpha} = 0$, у вакуумі існують нульові коливання, енергія яких визначається виразом

$$E = \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}. \quad (3.49)$$

Оскільки кількість можливих станів $\vec{k}, \alpha$ нескінченно велика, сумування в (3.49) призводить до нескінченного значення енергії нульових коливань вакууму. Тим не менше, ця обставина не призводить до непорозумінь, оскільки для тлумачення фізичних явищ актуальною є різниця енергій станів поля. Енергію поля зазвичай відраховують саме від енергії вакууму.

Таким чином, у вакуумі як в основному стані електромагнітного поля відсутні реальні фотони. Але це не означає, що у вакуумі поле повністю відсутнє. У вакуумі середнє значення напруженості поля дорівнює нулю, але мають місце флуктуації поля навколо нульового середнього значення напруженості. Ці флуктуації відбуваються згідно з відомим квантово-механічним співвідношенням невизначеностей енергія-час

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \langle (\Delta t)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (3.50)$$

Оскільки енергія і напруженість поля пов'язані одна з одною, співвідношення невизначеностей можна трактувати таким чином: у якійсь області простору на певний дуже короткий час

енергія, а отже і напруженість поля, можуть змінюватись відносно свого середнього значення. Такі зміни поля називають *квантовими флуктуаціями*. У цьому контексті часто ведуть мову про так звані *віртуальні фотони*, які на короткий час народжуються в вакуумі. При цьому енергія віртуального фотона і час його існування задовольняють співвідношенню невизначеностей (3.50).

Позначимо напруженість електричного поля у вакуумі $\vec{\mathcal{E}}_{\text{vac}}$. Ця величина флуктує, тобто змінюється з часом так, що її середнє значення дорівнює нулю, але середньоквадратичне значення відрізняється від нуля. Спробуємо оцінити цю величину. Розглянемо об'єм V . Енергія нульових коливань електромагнітного поля вакууму в цьому об'ємі може бути представлена класичною формулою

$$E = \frac{1}{4\pi} \iiint_V \mathcal{E}_{\text{vac}}^2 dV = \frac{1}{4\pi} \langle \mathcal{E}_{\text{vac}}^2 \rangle V. \quad (3.51)$$

З іншого боку, цю ж саму енергію можна представити у вигляді суми (3.49)

$$E = \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}} = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}, \quad (3.52)$$

де множник 2 відповідає двом можливим напрямкам поляризації віртуальних фотонів. В останньому виразі замінімо сумування по хвильовим векторам інтегруванням згідно зі співвідношенням

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint d\vec{k}. \quad (3.53)$$

Отримаємо

$$E = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint \hbar c k d\vec{k},$$

де $k = \frac{\omega}{c}$ – хвильове число (модуль хвильового вектора $\vec{k}$).

Скористаємось сферичною системою координат і перейдемо до інтегрування за хвильовим числом (за модулем хвильового вектора)

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \hbar c k^2 4\pi dk . \quad (3.54)$$

Прирівняємо (3.54) і (3.51). Звідси отримаємо вираз для середнього квадрату напруженості поля нульових коливань вакууму

$$\langle \mathcal{E}_{\text{vac}}^2 \rangle = \frac{2\hbar c}{\pi} \int_0^\infty k^3 dk . \quad (3.55)$$

Варто звернути увагу на те, що у щойно отриманому виразі інтеграл у правій частині набуває нескінченного значення. У подальшому ми уникнемо цієї ситуації, обравши фізично-обґрунтовані скінченні значення для границь інтегрування для випадку взаємодії електрона в атомі з нульовими коливаннями вакууму.

2.7. Вплив нульових коливань вакууму на рух електрона в атомі

Розглянемо рух електрона в кулонівському полі ядра атома водню. Будемо вважати електрон точковою частинкою. Скористаємось класичною моделлю руху електрона. Наочно можна уявити собі, що електрон рухається, наприклад, по коловій орбіті радіуса R з швидкістю v . Швидкість руху електрона по орбіті можна вважати нерелятивістською, тобто значно меншою, ніж швидкість світла. Як відомо з курсу загальної фізики, швидкість руху електрона в атомі водню на першій борівській орбіті оцінюється як приблизно $1/137$ від швидкості світла в вакуумі.

Будемо вважати, що сила, яка діє на електрон з боку флюктуюючого електричного поля фізичного вакууму, дорівнює $(-e\vec{\mathcal{E}}_{\text{vac}})$, де e – елементарний заряд. Під дією цієї сили координати електрона змінюються хаотично в невеликому околі навколо лінії колової орбіти, наприклад, як зображено на

рис.2.6. Можна уявити собі, що електрон рухається по орбіті і одночасно “тремтить” під дією флуктуацій поля вакууму $\vec{\mathcal{E}}_{\text{vac}}$.

Розташуємо ядро атома у початку координат і представимо радіус-вектор електрона у вигляді суми двох доданків

$$\vec{r}(t) = \vec{R}(t) + \vec{b}(t),$$

де вектор $\vec{R}(t)$ має сталу довжину і рівномірно обертається з кутовою швидкістю $\omega = v/R$, а вектор $\vec{b}(t)$ описує відхилення електрона від колової орбіти, зумовлене дією нульових коливань вакууму. Можна записати таке рівняння руху електрона під дією нульових коливань вакууму

$$m_e \frac{d^2 \vec{b}}{dt^2} = -e \vec{\mathcal{E}}_{\text{vac}}, \quad (3.56)$$

де m_e – маса електрона.

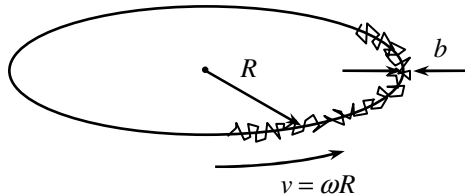


Рис.2.6. Наочне зображення руху електрона по орбіті і його “тремтіння” під дією флуктуацій поля вакууму.

Спробуємо оцінити середньоквадратичне відхилення координат електрона від орбіти, зумовлене дією поля нульових коливань вакууму. Для цього спочатку розкладемо напруженість поля у вакуумі по плоских хвилях згідно зі співвідношенням

$$\vec{\mathcal{E}}_{\text{vac}} = \sum_{k, \alpha} \vec{\mathcal{E}}_{k\alpha}^0 \cos \omega_k t. \quad (3.57)$$

Підставимо (3.57) у рівняння руху (3.56) і двічі проінтегруємо. Отримаємо такий вираз:

$$\vec{b} = \frac{e}{m_e} \sum_{k, \alpha} \vec{\mathcal{E}}_{k\alpha}^0 \frac{\cos \omega_k t}{\omega_k^2}.$$

Знайдемо середньоквадратичне значення

$$\langle b^2 \rangle = \frac{e^2}{m_e^2} \sum_{\vec{k}, \alpha} \left\langle \left(\mathcal{E}_{\vec{k}\alpha}^0 \right)^2 \right\rangle \frac{\langle \cos^2 \omega_{\vec{k}} t \rangle}{\omega_{\vec{k}}^4}. \quad (3.58)$$

Застосуємо розклад по плоских хвилях (3.57) у співвідношенні для енергії поля

$$\frac{1}{4\pi} \iiint_V \mathcal{E}_{\text{vac}}^2 dV = \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}.$$

Отримаємо

$$\frac{1}{4\pi} \iiint_V \sum_{\vec{k}, \alpha} \left(\mathcal{E}_{\vec{k}\alpha}^0 \right)^2 \cos^2 \omega_{\vec{k}} t dV = \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}$$

та після усереднення

$$\frac{1}{8\pi} \sum_{\vec{k}, \alpha} \left\langle \left(\mathcal{E}_{\vec{k}\alpha}^0 \right)^2 \right\rangle \langle \cos^2 \omega_{\vec{k}} t \rangle V = \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{k}}.$$

Звідси випливає

$$\left\langle \left(\mathcal{E}_{\vec{k}\alpha}^0 \right)^2 \right\rangle = \frac{4\pi \hbar \omega_{\vec{k}}}{V}.$$

Підставимо отриманий вираз до (3.58) і отримаємо

$$\langle b^2 \rangle = \frac{e^2}{m_e^2} \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{4\pi \hbar \omega_{\vec{k}}}{V} \frac{1}{2\omega_{\vec{k}}^4}.$$

Нарешті, скориставшись (3.53) і застосувавши сферичну систему координат, отримаємо вираз для середньоквадратичного відхилення електрона від орбіти внаслідок взаємодії з віртуальними фотонами нульових коливань вакууму

$$\langle b^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^2 \int_0^\infty \frac{dk}{k}. \quad (3.59)$$

В отриманому виразі границі інтегрування слід обмежити, виходячи з наступних міркувань. Нижня границя інтегрування може бути визначена з того, що частота віртуального фотона повинна перевищувати частоту обертання електрона на орбіті, оскільки інакше застосована модель “тремтіння” електрона

втрачає сенс. З курсу атомної фізики відомо, що частота обертання електрона на n -й орбіті воднеподібного атома з зарядом ядра Ze згідно з теорією Бора визначається як

$$\omega_1 = \frac{Z^2 m_e e^4}{\hbar^3 n^3}.$$

Звідси випливає оцінка для нижньої границі інтегрування

$$k_1 = \frac{\omega_1}{c} = \frac{Z^2 m_e e^4}{\hbar^3 c n^3}. \quad (3.60)$$

Що стосується обмеження верхньої границі інтегрування в (3.59) величиною k_2 замість нескінченності, можна навести такі міркування. Оскільки рух електрона в атомі носить переважно нерелятивістський характер, можна стверджувати, що при зіткненнях з віртуальними фотонами електрон отримує від них імпульс, який не перевищує $m_e c$. Іншими словами, в даному випадку актуальними є віртуальні фотони з енергією не більше $m_e c^2$. Таким чином, для верхньої границі інтегрування у виразі (3.59) отримаємо оцінку

$$k_2 = \frac{m_e c}{\hbar}. \quad (3.61)$$

Підставимо (3.60) та (3.61) у (3.59). Отримаємо

$$\langle b^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^2 \ln \left[\frac{\hbar^2 c^2 n^3}{Z^2 e^4} \right].$$

Використаємо позначення:

$$\Lambda_C = \frac{\hbar}{m_e c} \approx 0.386 \text{ пм} - \text{комптонівська довжина.}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} - \text{стала тонкої структури.}$$

Варто нагадати, що стала тонкої структури – це безрозмірна величина, яка представляє собою комбінацію фундаментальних констант і дорівнює $\alpha \approx 1/137$. Стала тонкої структури часто зустрічається в атомній фізиці. Наприклад, як уже згадувалось вище, швидкість руху електрона по першій борівській орбіті у

137 разів менша за швидкість світла. Крім того, виявляється, розміри (радіус) атома водню в стані з головним квантовим числом $n=1$ якраз у 137 разів перевищують комптонівську довжину, тобто перший борівський радіус дорівнює $r_B = \frac{\Lambda_C}{\alpha}$.

Таким чином, отримаємо вираз для середньоквадратичного відхилення електрона від колової орбіти внаслідок взаємодії з нульовими коливаннями вакууму

$$\langle b^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \alpha \Lambda_C^2 \ln \left(\frac{n^3}{\alpha^2 Z^2} \right). \quad (3.62)$$

Цікаво виконати чисельну оцінку: для $Z=1$ та $n=1$ отримаємо $\langle b^2 \rangle \approx 6.82 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$ та $\sqrt{\langle b^2 \rangle} \approx 8.26 \cdot 10^{-14} \text{ м}$. Отримана оцінка показує, що “амплітуда тремтіння” електрона в атомі водню під дією нульових коливань вакууму досить мала, вона приблизно в 640 разів менша за радіус першої борівської орбіти електрона. Але у той же час вона у десятки разів перевищує класичний радіус електрона.

2.8. Зсув Лемба

У попередніх параграфах ми з'ясували, що під дією нульових коливань вакууму електрон в атомі водню “тремтить” і одночасно рухається в полі сферично-симетричного кулонівського потенціалу. Такий рух можна представити як рух в деякому ефективному потенціалі, який відрізняється від кулонівського потенціалу завдяки “розмазаності” електрона в області розмірами порядку $\sqrt{\langle b^2 \rangle}$.

Представимо потенціальну енергію електрона у вигляді

$$U = -e\phi(\vec{r}) = -e\phi(\vec{R} + \vec{b}).$$

Оскільки електрон рухається по складній траєкторії (рухається по колу і одночасно “тремтить”), його потенціальна

енергія змінюється з часом. Ефективний потенціал, в якому рухається електрон, можна знайти шляхом усереднення по часу.

Представимо потенціальну енергію електрона у вигляді ряду по степенях доданку $\vec{b}$

$$U(\vec{R} + \vec{b}) = U|_{\vec{r}=\vec{R}} + (\vec{b} \cdot \vec{\nabla})U|_{\vec{r}=\vec{R}} + \frac{1}{2!}(\vec{b} \cdot \vec{\nabla})^2 U|_{\vec{r}=\vec{R}} + \dots \quad (3.63)$$

і усереднимо за часом. Врахуємо, що $\langle \vec{b} \rangle = 0$. Завдяки цьому другий доданок у правій частині (3.63) зникне. Крім того, врахуємо, що “тремтіння” електрона відбувається з однаковою імовірністю в усіх можливих напрямках, тобто $\langle b_x^2 \rangle = \langle b_y^2 \rangle = \langle b_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle b^2 \rangle$. Обмежимося лише квадратичними доданками в (3.63). Тоді доданок до потенціальної енергії електрона, зумовлений нульовими коливаннями вакууму, можна представити у вигляді

$$U_{\text{vac}} = -\frac{1}{6} e \langle b^2 \rangle \nabla^2 \phi(R), \quad (3.64)$$

де $\phi(R)$ позначено кулонівський потенціал. Скористаємось рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \phi = -4\pi \rho(\vec{r}),$$

де $\rho(\vec{r})$ – густина заряду ядра атома. Для точкового ядра, розташованого у початку координат, густину заряду можна представити дельта-функцією, тобто

$$\nabla^2 \phi = -4\pi Ze \delta(\vec{r}). \quad (3.65)$$

Тепер у нас є все необхідне для того, щоб розрахувати доданок до енергії стаціонарного стану атома, ΔE_{Lamb} , зумовлений взаємодією електрона з нульовими коливаннями вакууму. Скористаємось відомим виразом

$$\Delta E_{\text{Lamb}} = \int \Psi^* U_{\text{vac}} \Psi d\vec{r}. \quad (3.66)$$

Підставимо (3.65) та (3.62) у (3.66). Отримаємо

$$\Delta E_{\text{Lamb}} = \frac{1}{6} Z e^2 \frac{2}{\pi} \alpha \Lambda_C^2 \ln \left(\frac{n^3}{\alpha^2 Z^2} \right) \iiint \Psi^* 4\pi \delta(\vec{r}) \Psi d\vec{r} \quad (3.67)$$

або

$$\Delta E_{\text{Lamb}} = \frac{4 Z e^2 \alpha \Lambda_C^2}{3} |\Psi(0)|^2 \ln \left(\frac{n^3}{\alpha^2 Z^2} \right) \quad (3.68)$$

Таким чином, ми отримали вираз для зсуву енергетичного рівня атома, зумовленого “тремтінням” електрона під дією нульових коливань вакууму. Цей зсув називають *зсувом Лемба*.

Як видно з виразу (3.68), величина зсуву Лемба залежить від квадрату хвильової функції в точці $\vec{r} = 0$. Відомо, що хвильова функція електрона в атомі в точці з координатами ядра відрізняється від нуля лише для станів з нульовим значенням орбітального моменту (s – станів). Отже, у розглянутому наближенні зсув Лемба для $p, d, f, \dots$ станів відсутній.

Спробуємо зробити чисельну оцінку зсуву Лемба. Спочатку розглянемо основний стан атома водню. Стан атома водню з головним квантовим числом $n=1$ за систематикою Рассел-Саундерса може бути представлений як $^2S_{1/2}$. Хвильова функція в цьому стані відома

$$\Phi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \exp \left(-\frac{r}{r_B} \right),$$

де r_B – перший борівський радіус. Підставимо в (3.68) і отримаємо величину зсуву Лемба для основного стану атома водню $\Delta E_{\text{Lamb}}^{(1)} / h \simeq 10.7$ ГГц.

Для s -стану атома водню з головним квантовим числом $n=2$ маємо хвильову функцію

$$\Phi_{200}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi r_B^3}} \left(2 - \frac{r}{r_B} \right) \exp \left(-\frac{r}{2r_B} \right).$$

Звідси отримаємо оцінку зсуву Лемба близько $\Delta E_{\text{Lamb}}^{(2)} / h \simeq 1.6$ ГГц.

Зрозуміло, що щойно отримані чисельні оцінки є досить грубими, оскільки застосована модель взаємодії електрона з

полем нульових коливань вакууму ґрунтується на суттєвих наближеннях і спрощеннях. Тим не менше, отримані оцінки за порядком величини задовільно збігаються з відповідними експериментальними результатами. Ці результати експериментів розглядаються у наступному параграфі.

2.9. Експериментальні спостереження зсуву Лемба в атомі водню

Структура енергетичних рівнів атома водню представлена на рис.2.7. Згідно з теорією Бора, енергія електрона в атомі водню залежить лише від одного квантового числа – від головного квантового числа n . Відповідні енергетичні рівні для перших трьох значень квантового числа $n=1, 2, 3$ зображено на рис.2.7-а.

Згідно з більш точною теорією – теорією Дірака, яка враховує релятивістську поведінку електрона і наявність у нього власного моменту імпульсу (спіна), енергія електрона в атомі водню залежить не тільки від n , але і від квантового числа повного механічного моменту j . Структура енергетичних рівнів атома водню, яка відповідає теорії Дірака, зображена на рис.2.7-б. Тут рівень з $n=2$ складається з двох компонент, які відповідають станам з квантовими числами $j=1/2$ та $3/2$. Зазначимо, що при цьому рівень $j=1/2$ у свою чергу складається з двох компонент, $^2S_{1/2}$ та $^2P_{1/2}$, але їх енергії за теорією Дірака повинні бути однаковими. Відповідно, рівень з $n=3$ розщеплюється на три компоненти згідно зі значеннями квантового числа $j=1/2, 3/2, 5/2$.

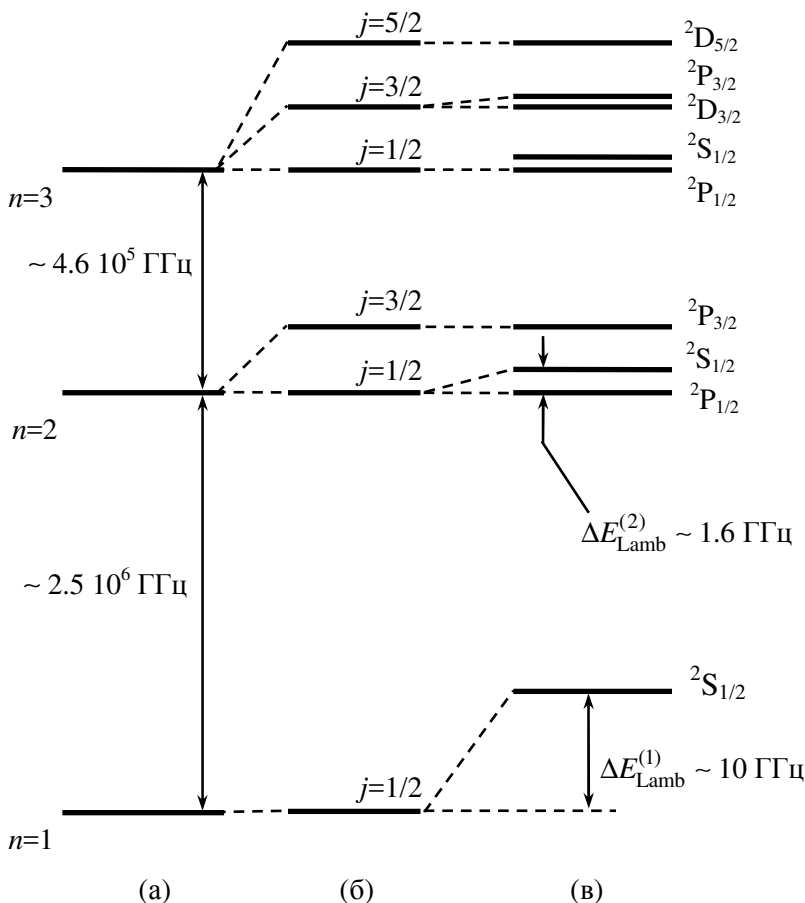


Рис.2.7. Фрагмент системи рівнів енергії атома водню: (а) – модель Бора, (б) – модель Дірака, (в) – з урахуванням зсуву Лемба.

Слід зазначити, що на рис.2.7-б,в відстань між компонентами розщеплення сильно перебільшена порівняно з відстанню між рівнями на рис.2.7-а. Якщо застосувати на рис.2.7 єдиний лінійний масштаб по вертикалі, то відстань між компонентами

розщеплення буде навіть менша за товщину ліній, які зображають на рисунку енергетичні рівні. Варто додатково наголосити, що ми зараз розглядаємо дуже слабкі фізичні ефекти і відповідні малі розщеплення енергетичних рівнів.

Крім вищезазначених, існують і інші фізичні механізми, які призводять до виникнення додаткових особливостей у структурі енергетичних рівнів атома водню. Як відомо, ядра багатьох атомів мають спин, а отже – і магнітний момент. Урахування взаємодії електрона з магнітним полем, яке створюється ядром атома, призводить до зміни положення енергетичних рівнів. Ці зміни незначні, але вони цілком реальні і спостерігаються на експерименті. Зазвичай їх називають надтонкою структурою рівнів. Ми зараз не будемо розглядати надтонку структуру рівнів атома водню, а зосередимось на зсуві Лемба.

З урахуванням взаємодії електрона з нульовими коливаннями вакууму, енергетична структура атома водню стає ще більш складною (рис.2.7-в). Енергія основного стану атома водню змінюється: рівень з $n=1$ зміщується на величину $\Delta E_{\text{Lamb}}^{(1)}$ по відношенню до положення цього рівня, яке визначається теорією Дірака. Стосовно рівнів з $n=2$, під дією нульових коливань вакууму відбувається розщеплення підрівня з $j=1/2$ на дві компоненти: $^2S_{1/2}$ та $^2P_{1/2}$. При цьому енергія стану $^2S_{1/2}$ стає більшою, ніж енергія стану $^2P_{1/2}$, на величину $\Delta E_{\text{Lamb}}^{(2)}$.

Згідно з наближеною моделлю зсуву Лемба, яку ми щойно розглянули, рівень $^2P_{1/2}$ (рис.2.7-в) не повинен відчувати впливу нульових коливань вакууму, тоді як енергія стану $^2S_{1/2}$ повинна помітно змінитись. Ось чому під зсувом Лемба в атомі водню часто розуміють спостережуване на експерименті розщеплення $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$. Тим не менше, строго кажучи, під дією нульових коливань вакууму відбувається зсув усіх атомних рівнів. При цьому різні рівні зсуваються на різну величину, у тому числі деякі рівні зміщуються дуже мало.

Тепер, коли ми розглянули зсув та розщеплення атомних рівнів, зумовлений взаємодією з нульовими коливаннями вакууму, а також зсув та розщеплення рівнів в полі світлової хвилі, варто згадати про деякі історичні аспекти цих відкриттів.

Історично склалось так, що зсув Лемба був відкритий раніше, ніж зсув рівнів в полі світлової хвилі. Ще у 1947 році Лемб та Різерфорд (W.E. Lamb, Jr. and R.C. Retherford) повідомили про спостереження зсуву рівня $2^2S_{1/2}$ в атомах водню. Трохи згодом Бете (H.A. Bethe) запропонував інтерпретацію результатів експериментів Лемба та Різерфорда як зсув енергії атома внаслідок взаємодії з радіаційним полем вакууму. І лише значно пізніше, у 1962 році на міжнародній конференції, присвяченій проблемам оптичного накачування (“International Conference on Optical Pumping”, Heidelberg, 1962), молодий французький фізик алжирського походження Клод Кохен-Танноді (C. Cohen-Tannoudji), майбутній нобелівський лауреат, доповів про свої спостереження зсуву спектральних ліній в світловому полі. З того часу, за влучним висловом Альфреда Кастлера (Alfred Kastler), в обіг увійшов відомий фізичний жарт: “Тепер ми маємо не тільки зсув Лемба, але і зсув лампи”. Тут має місце англomовна гра слів: прізвище Лемб (Lamb) та слово “лампа” (lamp) англійською мовою мають схоже звучання.

Спрощена схема дослідів Лемба-Різерфорда по спостереженню зсуву Лемба в атомах водню наведена на рис.2.8. У вакуумній камері поширюється пучок атомів водню 1 у напрямку до приймача 2. Приймач 2 з чутливим гальванометром 3 здатні реєструвати атоми, які перебувають у збудженому стані. При потраплянні на приймач атомів у збудженому стані гальванометр реєструє струм. Якщо ж на приймач потрапляють незбуджені атоми, гальванометр показує відсутність струму. Атоми у пучку на вході в експериментальну установку не збуджені (перебувають у стані $1^2S_{1/2}$).

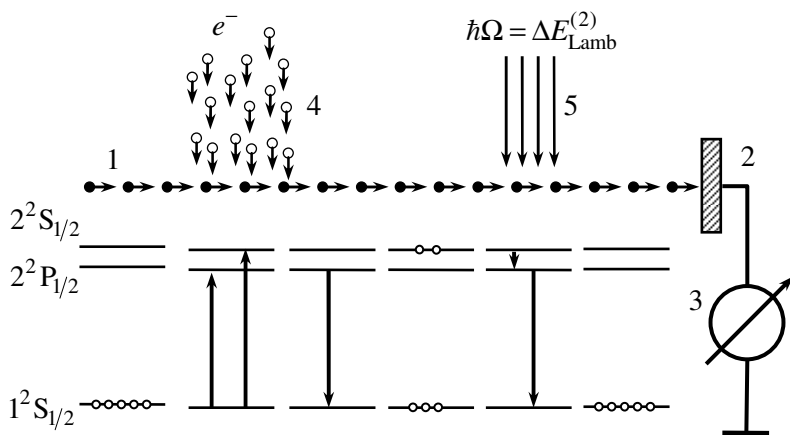


Рис.2.8. Спрощена схема дослідів Лемба-Різерфорда і квантові переходи між рівнями атомів водню. 1 – пучок атомів водню, 2 – приймач, 3 – чутливий гальванометр, 4 – пучок електронів, 5 – електромагнітне випромінювання.

Під дією пучка електронів 4 (рис.2.8) атоми збуджуються, у тому числі у стани $2^2S_{1/2}$ і $2^2P_{1/2}$. Після виходу атомів з області електронного збудження населеність стану $2^2P_{1/2}$ швидко зменшується завдяки випромінювальним переходам в основний стан $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (час життя збудженого стану $2^2P_{1/2}$ становить порядку 10^{-8} с). На відміну від $2^2P_{1/2}$, стан $2^2S_{1/2}$ є метастабільним з часом життя порядку $1/7$ с. Спонтанні переходи зі стану $2^2S_{1/2}$ у стани $1^2S_{1/2}$ і $2^2P_{1/2}$ дуже малоймовірні. За час польоту атомів до приймача збуджений стан $2^2S_{1/2}$ не встигає спустошитись, отже, приймач реєструє струм.

На шляху до приймача на атомний пучок спрямовують потік електромагнітного випромінювання з частотою Ω в діапазоні

порядку 10^9 Гц. Якщо частота цього випромінювання збігається з відстанню між енергетичними рівнями $2^2P_{1/2}$ і $2^2S_{1/2}$, тобто коли $\hbar\Omega = \Delta E_{\text{Lamb}}^{(2)}$, населеність збудженого стану $2^2S_{1/2}$ швидко зменшується завдяки вимушеним переходам $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ і наступним спонтанним переходам $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$. В результаті струм у приймачі зникає. Таким чином Лемб та Різерфорд виміряли частоту переходу $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$, тобто виміряли те, що зараз називають зсувом Лемба.

Згідно з рис.2.7, спектральні лінії у спектрі випромінювання атомів водню виявляються структурними. За звичайних умов ця структура приховується доплерівським розширенням. У щойно розглянутих експериментах Лемба-Різерфорда доплерівське розширення було усунуте завдяки відносно низькій частоті застосованого електромагнітного випромінювання (порівняно з частотою оптичного випромінювання), аналогічно, наприклад, методам ЕПР та подвійного радіооптичного резонансу, розглянутим у главі 1.

На рис.2.9 наведено очікувану структуру спектральної лінії H_{α} з серії Бальмера, яка відповідає переходу $n=3 \rightarrow n=2$.

Урахування можливих переходів між компонентами станів $n=3$ та $n=2$ призводить до висновку, що лінія H_{α} складається з 7 спектральних компонент, відстань між якими не перевищує доплерівського розширення за звичайних умов експерименту.

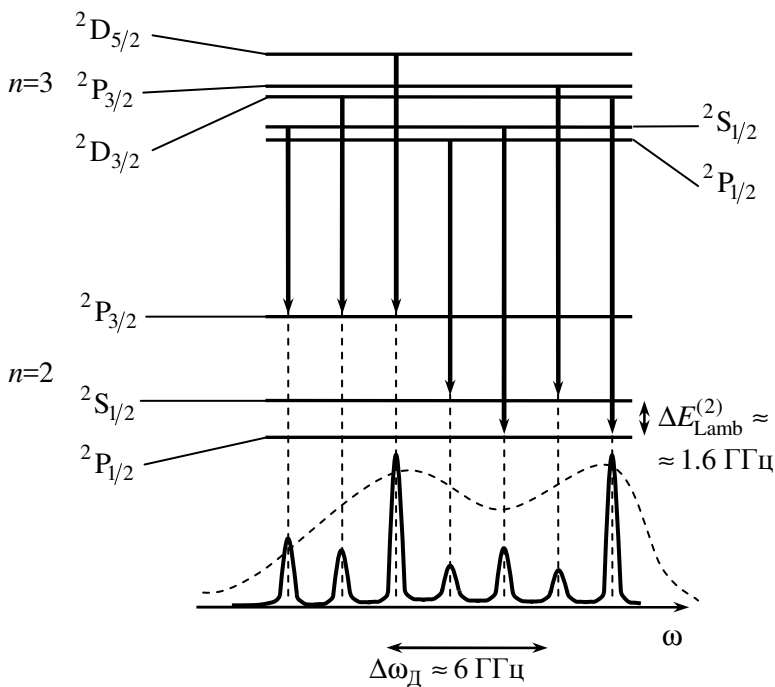


Рис.2.9. Тонка структура лінії H_α атомів водню.

Для спостереження прихованої структури лінії H_α атомів водню були застосовані методи внутрішньодоплерівської лазерної спектроскопії, у тому числі метод насичення, розглянутий у попередньому розділі, і метод двофотонного збудження, який розглядається далі у відповідному розділі даного посібника. Результати експериментів блискуче підтвердили теоретичні передбачення. За цикл робіт, присвячених дослідженню тонкої структури спектральних ліній німецькому фізику Теодору Хеншу (T.W. Hansch) було присуджено Нобелівську премію 2005 року. Тоді Нобелівську премію розділили Рой Глаубер (Roy J. Glauber), Джон Холл (John L. Hall) та Т.Хенш.

Контрольні запитання до глави 2.

1. Що таке частота Рабі?
2. Що таке квазіенергетичні або «одягнені» стани атома?
3. Як можна спостерігати лінійний динамічний ефект Штарка?
4. Що таке квадратичний динамічний ефект Штарка?
5. Що таке квантові флуктуації поля вакууму?
6. Як нульові коливання вакууму впливають на рух електрона в атомі?
7. Що таке зсув Лемба?
8. Поясніть суть дослідів Лемба-Різерфорда.
9. Як зсув Лемба проявляється в енергетичній структурі атома водню?

Глава 3. Когерентна лазерна спектроскопія

3.1. Матрична форма квантової механіки

На початку доцільно стисло нагадати основні поняття теорії лінійних операторів. Під поняттям “оператор” будемо розуміти послідовність дій, які перетворюють обраний математичний об’єкт в інший об’єкт такої ж природи. Наприклад, нехай оператор $\hat{L}$ перетворює функцію φ на функцію ψ :

$$\hat{L}\varphi = \psi .$$

Лінійними називаються оператори, які задовольняють умовам

$$\hat{L}(\varphi_1 + \varphi_2) = \hat{L}\varphi_1 + \hat{L}\varphi_2 ,$$

$$\hat{L}(\alpha\varphi) = \alpha\hat{L}\varphi ,$$

де α – комплексне число.

Обернений оператор $\hat{L}^{-1}$ введемо як

$$\hat{L}^{-1}\psi = \varphi$$

або

$$\hat{L}\hat{L}^{-1} = 1 .$$

Комплексно спряжений оператор задовольняє умові

$$\hat{L}^* \varphi^* = \psi^* .$$

Транспонований оператор $\hat{\hat{L}}$ задовольняє умові

$$\int \psi \hat{L} \varphi d\tau = \int \varphi \hat{\hat{L}} \psi d\tau .$$

Застосуємо умову транспонування до комплексно спряженого оператора

$$\int \psi (\hat{L}\varphi)^* d\tau = \int \varphi^* \hat{\hat{L}}^* \psi d\tau .$$

Оператор $\hat{\hat{L}}^*$ називається *спряженим оператором* і позначається $\hat{L}^+$.

Серед лінійних операторів зустрічаються такі, в яких спряжений оператор збігається з оберненим, тобто

$$\hat{\mathbf{L}}^+ = \hat{\mathbf{L}}^{-1}$$

або

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}^+ = 1.$$

Такі оператори називаються *унітарними операторами*.

Серед розмаїття лінійних операторів важливе місце займають так звані ермітові (або самоспряжені) оператори. За означенням *ермітів оператор* $\hat{\mathbf{L}}$ задовольняє наступній умові

$$\hat{\mathbf{L}}^+ = \hat{\mathbf{L}}$$

або

$$\int \psi (\hat{\mathbf{L}}\phi)^* d\tau = \int \phi^* \hat{\mathbf{L}}\psi d\tau.$$

Ермітові оператори часто використовуються у квантовій механіці.

В теорії лінійних операторів важливе місце посідає задача на відшукування власних функцій і власних значень операторів. Наприклад, для лінійного оператора $\hat{\mathbf{L}}$ задачу на власні функції і власні значення можна представити у вигляді

$$\hat{\mathbf{L}}\phi_n = \lambda_n \phi_n, \quad (3.1)$$

де ϕ_n, λ_n – відповідно *власні функції* і *власні значення* оператора

$\hat{\mathbf{L}}$. При написанні рівняння (3.1) використані припущення, що, по-перше, спектр власних значень – дискретний, і, по-друге, одному власному значенню відповідає лише одна власна функція. Крім того, власні функції мають бути скінченними, неперервними, однозначними і квадратично інтегрованими в усій області зміни їх аргументів.

Саме ермітові оператори в квантовій механіці використовуються для представлення динамічних змінних (див. таблицю 3.1). Наприклад, часто уживаній динамічній змінній – імпульсу $\vec{p}$ – ставиться у відповідність оператор $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$. Моменту імпульсу (механічному моменту) $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ ставиться у відповідність оператор $\hat{\vec{l}} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$.

Таблиця 3.1. Фізичні величини та відповідні оператори фізичних величин.

Фізична величина		Оператор фізичної величини
Координата	$\vec{r}$ x, y, z	$\vec{r}$ x, y, z
Імпульс	$\vec{p}$ p_x, p_y, p_z	$-i\hbar\vec{\nabla}$ $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z},$
Момент імпульсу	$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$ $L_x = yp_z - zp_y$ $L_y = zp_x - xp_z$ $L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar[\vec{r} \times \vec{\nabla}]$ $\hat{\mathbf{L}}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ $\hat{\mathbf{L}}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$ $\hat{\mathbf{L}}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
Енергія в нерелятивістському наближенні	$E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})$

Особливістю ермітових операторів є наступні три обставини. По-перше, власні значення ермітових операторів – дійсні (не комплексні) числа. По-друге, власні функції ермітових операторів ортогональні, тобто задовольняють наступній умові

$$\int \varphi_n^* \varphi_k d\tau = \begin{cases} 0, & \text{якщо } n \neq k \\ \neq 0, & \text{якщо } n = k \end{cases}.$$

Зазвичай використовують ортонормовані функції, для яких

$$\int \varphi_n^* \varphi_k d\tau = \delta_{nk},$$

де δ_{nk} – символ Кронекера. Нарешті, власні функції ермітового оператора утворюють повну систему функцій, тобто ці функції можна використовувати як базис для розкладу інших функцій.

Наприклад, квадратично-інтегровану комплексну функцію Ψ можна розкласти в ряд по власних функціях ϕ_n ермітового оператора

$$\Psi = \sum_n a_n \phi_n . \quad (3.2)$$

Властивість власних функцій ермітових операторів утворювати повну систему функцій часто використовується в квантовій механіці. Наприклад, припустимо, виникла задача відшукати розв'язок $\Psi(\vec{r}, t)$ рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi . \quad (3.3)$$

Оберемо за базис власні функції $\{\phi_n\}$ ермітового оператора $\hat{L}$, які визначаються рівнянням (3.1). Представимо шуканий розв'язок рівняння (3.3) у вигляді ряду (3.2). Підставимо (3.2) у (3.3) і отримаємо

$$i\hbar \frac{\partial a_m}{\partial t} = \sum_n H_{mn} a_n , \quad (3.4)$$

де

$$H_{mn} = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_n d\tau . \quad (3.5)$$

Таким чином, задача відшукування хвильової функції $\Psi(\vec{r}, t)$ з рівняння Шредінгера (3.3) перетворюється на задачу відшукування набору коефіцієнтів $\{a_n\}$ з системи рівнянь (3.4). При цьому замість оператора Гамільтона $\hat{H}$ використовується набір чисел (3.5), які утворюють квадратну матрицю.

Наведені вище міркування дозволяють сформулювати основні співвідношення квантової механіки у матричній формі, тобто утворити матричну форму квантової механіки, у якій замість хвильових функцій використовуються коефіцієнти $\{a_n\}$, а замість операторів використовуються відповідні матриці, наприклад

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \cdots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \cdots \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix},$$

де

$$L_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{\mathbf{L}} \varphi_n d\tau.$$

У значній кількості випадків для аналізу поведінки атомарних систем з позицій квантової механіки використовується стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n, \quad (3.6)$$

яке за своєю суттю є задачею на власні функції і власні значення оператора Гамільтона $\hat{\mathbf{H}}_0$. Тут φ_n – власна функція оператора Гамільтона, E_n – власне значення енергії, індекс n нумерує стаціонарні рівні енергії атома або іншої квантово-механічної системи – іона, молекули, кластера, тощо. Оскільки оператор $\hat{\mathbf{H}}_0$ ермітів, то сукупність функцій φ_n утворює повну систему функцій, за якими можна розкладати інші функції.

Типовий оператор Гамільтона, наприклад, для атома водню, який є однією з найкраще вивчених систем, має вигляд

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r},$$

де Δ – оператор Лапласа. Як видно з останнього виразу, до складу оператора Гамільтона входить диференціальний оператор. Це є широко застосовним представленням оператора Гамільтона, але воно є не єдиною можливим.

Щоб розглянути іншу форму представлення оператора Гамільтона будемо вважати, що рівняння (3.6) відповідає незбуреній задачі, а для збуреної задачі рівняння Шредінгера запишемо в вигляді

$$\hat{\mathbf{H}} \psi_k = E_k \psi_k. \quad (3.7)$$

Тут $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}$, де $\hat{\mathbf{V}}$ – оператор збурення. Варто підкреслити, що в даному випадку розглядається стале збурення, тобто оператор $\hat{\mathbf{V}}$ не залежить від часу.

Користуючись тим, що кожен функцію ψ_k можна представити як лінійну комбінацію з функцій ϕ_n , сукупність розв'язків рівняння (3.7) можна представити в матричному вигляді

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \dots \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \dots \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \dots \end{pmatrix}, \quad (3.8)$$

а для окремого розв'язку рівняння (3.7) у відповідності з (3.8) запишемо

$$\psi_k = \sum_n c_{kn} \phi_n. \quad (3.9)$$

Підставимо (3.9) в рівняння (3.7) і одержимо

$$\hat{\mathbf{H}} \sum_n c_{kn} \phi_n = E_k \sum_n c_{kn} \phi_n. \quad (3.10)$$

Помножимо ліву та праву частину рівняння (3.10) на функцію ϕ_i^* і проінтегруємо по всьому простору. Враховуючи те, що функції ϕ_n утворюють сукупність ортонормованих функцій, в результаті виконаних операцій одержимо

$$\sum_n c_{kn} H_{in} = E_k c_{ki}, \quad (3.11)$$

де H_{in} визначається (3.5).

Надаючи індексу i послідовні значення 1, 2, 3 ..., одержимо сукупність рівнянь типу (3.11)

$$\begin{aligned}
\sum_n c_{kn} H_{1n} &= E_k c_{k1}, \\
\sum_n c_{kn} H_{2n} &= E_k c_{k2}, \\
\sum_n c_{kn} H_{3n} &= E_k c_{k3}, \\
&\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots
\end{aligned}
\tag{3.12}$$

Цю сукупність алгебраїчних рівнянь запишемо в вигляді одного матричного рівняння

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \\ c_{k3} \\ \dots \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \\ c_{k3} \\ \dots \end{pmatrix}.
\tag{3.13}$$

Введемо позначення

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \vec{c}_k = \begin{pmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \\ c_{k3} \\ \dots \end{pmatrix},$$

використання яких дозволяє матричне рівняння (3.13) записати компактно

$$\mathbf{H} \vec{c}_k = E_k \vec{c}_k.
\tag{3.14}$$

В лівій частині рівняння (3.14) маємо добуток квадратної матриці на вектор, якому відповідає стовпчикова матриця, а в правій – добуток числа на той самий вектор. Якщо така рівність виконується, вектор $\vec{c}_k$ називають власним вектором матриці $\mathbf{H}$, а число E_k – власним значенням цієї ж матриці.

По формі два рівняння (3.7) та (3.14) є цілком тотожними. Крім того, в цих рівняннях збігаються власні значення E_k . До обох рівнянь можна застосувати твердження, згідно з яким в лівій частині рівняння маємо оператор, що діє на власний вектор, а в правій – той самий власний вектор оператора помножений на власне значення оператора. Обидва рівняння дають однаковий набір власних значень для певної квантово-

механічної системи. На цій підставі хвильову функцію ψ_k розглядають як вектор в функціональному просторі.

Зазначені обставини дозволяють розглядати рівняння (3.7) та (3.14) як рівняння Шредінгера для одної і тої ж квантово-механічної системи, але в різних представленнях. В одному представленні оператор Гамільтона містить диференціальний оператор і рівняння Шредінгера є диференціальним рівнянням в частинних похідних. Це представлення часто називають координатним. В іншому розглянутому представленні, яке часто називають матричним (або енергетичним), оператор Гамільтона має вигляд квадратної матриці, а рівняння Шредінгера представляє собою алгебраїчне рівняння.

Використання матричного представлення квантової механіки в багатьох випадках буває особливо доречним. При цьому часто застосовуються співвідношення, які встановлено для різного типу матриць ще до створення квантової механіки.

Матриці **A** та **B** вважаються подібними, якщо існує така матриця **C**, що виконується співвідношення подібності

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}\mathbf{B}\mathbf{C}^{-1}, \quad (3.15)$$

де матриця $\mathbf{C}^{-1}$ є оберненою матрицею по відношенню до матриці **C**, тобто виконується рівність

$$\mathbf{C}\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{C} = \mathbf{I}, \quad (3.16)$$

де матриця **I** є одиничною матрицею. Зокрема зазначимо, що матриці, які називають подібними, мають однакові набори власних значень.

Нехай маємо рівняння

$$\mathbf{A}\vec{x} = a\vec{x}, \quad (3.17)$$

в якому відповідно до сказаного вище вектор $\vec{x}$ є власним вектором матриці **A**, а число a є власним значенням матриці **A**. Між матрицею **A** та вектором $\vec{x}$ в рівнянні (3.17) можна вставити одиничну матрицю. Скориставшись при цьому виразом (3.16)) замість (3.17) одержимо рівняння

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C}\vec{x} = a\vec{x}. \quad (3.18)$$

Помножимо ліву та праву частину рівняння (3.18) з лівого боку на матрицю **C** і одержимо рівняння

$$\mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{C}^{-1} \mathbf{C} \vec{x} = a \mathbf{C} \vec{x}, \quad (3.19)$$

яке можна представити в вигляді

$$\mathbf{B} \vec{x}' = a \vec{x}', \quad (3.20)$$

де матриця $\mathbf{B}$ зв'язана з матрицею $\mathbf{A}$ співвідношенням (3.15), а вектор $\vec{x}'$ визначається із співвідношення

$$\vec{x}' = \mathbf{C} \vec{x}. \quad (3.21)$$

Із співвідношень (3.17) та (3.20) можна бачити, що подібні матриці $\mathbf{A}$ та $\mathbf{B}$, які зв'язані співвідношенням подібності (3.15), мають однакові власні значення, а власні вектори цих матриць зв'язані співвідношенням (3.21).

Існує можливість поширити формально на рівняння (3.7) та (3.14) процедуру, яку розглянуто на прикладі матриць $\mathbf{A}$ та $\mathbf{B}$.

Введемо формально оператор $\hat{\mathbf{W}}$, який задовольняє співвідношення

$$\hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{W}}^{-1} = \mathbf{H}, \quad (3.22)$$

яке є еквівалентним до співвідношення подібності (3.15). Взагалі кажучи, коли мова йде про деякий оператор, то при застосуванні оператора мають на увазі деяку сукупність операцій, які потрібно виконати над тим об'єктом, на який діє відповідний оператор. Вище ми вже розглянули певну сукупність операцій, яка “перетворює” оператор Гамільтона $\hat{\mathbf{H}}$ в матрицю $\mathbf{H}$. Відповідні цим двом операторам власні вектори в рівняннях (3.7) та (3.14) зв'язані співвідношенням

$$\hat{\mathbf{W}} \psi_k = \vec{c}_k, \quad (3.23)$$

яке є аналогом (3.21).

В деяких випадках використання матричної форми квантової механіки стає особливо зручним та наочним. Щоб проілюструвати це, розглянемо деякі прості приклади.

В природі не існує дворівневих атомів, але можна створити таку ситуацію, коли достатньо враховувати лише два рівня атома, між якими відбувається резонансний перехід: спонтанний, або під дією електромагнітного поля.

Якщо припустити, що існує дворівневий атом і зовнішній вплив відсутній, то відповідне рівняння в матричній формі буде мати вигляд

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix} = E_k \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix}. \quad (3.24)$$

Враховуючи вказані умови, для визначення матричних елементів в матриці рівняння (3.24) застосуємо співвідношення (3.5), але замість оператора $\hat{H}$ маємо використати оператор $\hat{H}_0$. Оскільки відповідні функції ϕ_1 та ϕ_2 є ортонормованими, то рівняння (3.24) набуває вигляду

$$\begin{vmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix} = E_k^0 \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix}. \quad (3.25)$$

Легко бачити, що діагональна матриця, яка розташована в лівій частині рівняння (3.25), має два власних значення і два власних вектори. Власному значенню $E_k^0 = E_1^0$ відповідає

власний вектор $\begin{vmatrix} c_{11} \\ c_{12} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}$, а власному значенню $E_k^0 = E_2^0$ –

вектор $\begin{vmatrix} c_{21} \\ c_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$.

Введемо в розглянуту задачу деяке ускладнення. Атом, як і раніше, вважаємо дворівневим, але врахуємо наявність певного збурення. Доцільно в цьому випадку рівняння (3.24) записати як

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_k & 0 \\ 0 & E_k \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix}, \quad (3.26)$$

або в еквівалентній формі

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_k & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_k \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.27)$$

Оскільки нас цікавить такий розв'язок рівняння, при якому

$\begin{vmatrix} c_{k1} \\ c_{k2} \end{vmatrix} \neq 0$, то має виконуватися рівність

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - E_k & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_k \end{vmatrix} = 0. \quad (3.28)$$

Розкриваючи детермінант матриці і розв'язуючи рівняння відносно E_k , одержимо

$$E_k = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21}}. \quad (3.29)$$

З цього виразу можна бачити, що при виконанні умов, коли можна нехтувати збуренням, будемо мати $H_{12} = H_{21} = 0$, $H_{11} = E_1^0$, $H_{22} = E_2^0$ і одержимо ті ж самі власні значення, що й в попередньому випадку. Якщо ж збуренням нехтувати не можна, то відповідно до (3.29) одержимо зсув власних значень енергії.

3.2. Оператор еволюції. Рівняння Гейзенберга

В попередньому параграфі був введений оператор $\hat{W}$, за допомогою якого можна здійснити перехід від координатного представлення рівняння Шредінгера до енергетичного, або перейти від рівняння Шредінгера в формі диференціального рівняння до рівняння Шредінгера в формі алгебраїчного матричного рівняння.

В даному розділі буде розглянуто ще один оператор, який посідає важливе місце у квантовій механіці. Цей оператор, який зазвичай позначають $\hat{S}(t)$, називають *оператором еволюції*. За його допомогою можна визначити поведінку квантово-механічної системи з плином часу, якщо відомий стан квантово-механічної системи в початковий момент часу. Формально це можна записати в вигляді

$$\Psi(\vec{r}, t) = \hat{S}(t)\varphi(\vec{r}). \quad (3.30)$$

Варто підкреслити, що у виразі (3.30) оператор еволюції зв'язує дві функції, одна з яких залежить від часу (функція Ψ), а інша – не залежить (функція φ). Очевидно, в такому разі оператор еволюції повинен залежати від часу.

Щоб відшукати явний вигляд оператора еволюції скористаємось нестационарним рівнянням Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{\mathbf{H}} \Psi(\vec{r}, t), \quad (3.31)$$

в яке підставимо $\Psi(\vec{r}, t)$ з (3.30). В результаті одержимо

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{S}}\varphi = \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{S}}\varphi,$$

або

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{S}} \right) \varphi = 0. \quad (3.32)$$

Зазвичай шукають такий оператор еволюції, вигляд якого не залежить від вигляду функції $\varphi(\vec{r})$. Це можливо в тому випадку, коли виконуються співвідношення

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\mathbf{S}}}{\partial t} - \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{S}} = 0$$

або

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{S}}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{S}}. \quad (3.33)$$

Формальний розв'язок цього рівняння можна представити в вигляді

$$\hat{\mathbf{S}} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}t\right), \quad (3.34)$$

що і відображує явний вигляд оператора еволюції.

Розглянемо деякі властивості оператора еволюції. Оператор, обернений до оператора еволюції, має задовольняти звичайному співвідношенню $\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{S}}^{-1} = 1$. Спираючись на це співвідношення і співвідношення (3.34), знаходимо обернений оператор

$$\hat{\mathbf{S}}^{-1} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}t\right). \quad (3.35)$$

Порівнюючи (3.35) та (3.34), можна переконатись, що комплексно спряжений і обернений оператори еволюції збігаються

$$\hat{\mathbf{S}}^{-1} = \hat{\mathbf{S}}^*. \quad (3.36)$$

Оскільки оператор Гамільтона ермітів, тобто $\hat{H}^+ = \hat{H}^* = \hat{H}$, то з (3.36) випливає, що оператор еволюції є унітарним оператором, для якого виконується співвідношення $\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$.

Вираз (3.34) містить оператор Гамільтона в показнику експоненти. Такий вигляд оператора не є типовим, тому доцільно звести його до більш звичного. Це можна зробити, застосувавши до експоненти формальне розкладання в ряд. В результаті застосування такої процедури оператор еволюції може бути представлений в вигляді ряду

$$\hat{S} = \sum_k \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t \right)^k \frac{1}{k!}. \quad (3.37)$$

Останнє співвідношення дозволяє зробити висновок, що оператори $\hat{S}$ та $\hat{H}$ комутують, тобто справедливою є рівність

$$\hat{S}\hat{H} = \hat{H}\hat{S}. \quad (3.38)$$

Таким чином, для формально введеного в (3.30) оператора еволюції встановлено явний вигляд і з'ясовано деякі його властивості.

Раніше ми використовували термін “представлення”, коли мова йшла про різні представлення оператора Шредінгера. Термін “представлення” досить часто застосовується і в інших випадках, а саме, коли мова йде про так зване представлення Шредінгера та представлення Гейзенберга.

Як зазначалося раніше, функції $\Psi(\vec{r}, t)$ та $\phi(\vec{r})$ можна розглядати як вектори в функціональному просторі. Один з цих векторів, той, який залежить від часу, називають вектором стану в представленні Шредінгера. Використаємо для нього позначення $\psi_{\text{Ш}}$, щоб за допомогою індексу підкреслити його належність до представлення Шредінгера. Інший вектор, який не залежить від часу, називають вектором стану в представленні Гейзенберга. Щоб також за допомогою індексу підкреслити його належність до відповідного представлення, а саме до представлення Гейзенберга, використаємо для нього позначення $\psi_{\text{Г}}$.

Використовуючи введені позначення, співвідношення (3.30) можемо записати в вигляді

$$\Psi_{\text{Ш}} = \hat{\mathbf{S}}\Psi_{\Gamma}. \quad (3.39)$$

На підставі цього співвідношення, яке встановлює зв'язок між векторами стану в різних представленнях, можна записати співвідношення між операторами фізичної величини в цих представленнях. Такого типу співвідношення є еквівалентом рівняння (3.15) і має вигляд

$$\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}} = \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}\hat{\mathbf{S}}^{-1}, \quad (3.40)$$

або

$$\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = \hat{\mathbf{S}}^{-1}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\hat{\mathbf{S}}, \quad (3.41)$$

де $\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}$ та $\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}$ – оператори деякої фізичної величини в представленнях Гейзенберга та Шредінгера, відповідно.

Застосувавши операцію диференціювання за часом до (3.41) одержимо

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = \frac{\partial\hat{\mathbf{S}}^{-1}}{\partial t}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^{-1}\frac{\partial\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}}{\partial t}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^{-1}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\frac{\partial\hat{\mathbf{S}}}{\partial t}. \quad (3.42)$$

Оператори різних фізичних величин в представленні Шредінгера добре відомі. Приклади найбільш вживаних операторів наведено в таблиці 3.1.

З наведених в таблиці 3.1 даних можна бачити, що оператори фізичних величин в представленні Шредінгера не залежать від часу. Тому рівняння (3.42) має бути записано як

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = \frac{\partial\hat{\mathbf{S}}^{-1}}{\partial t}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^{-1}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\frac{\partial\hat{\mathbf{S}}}{\partial t}. \quad (3.43)$$

З урахуванням рівняння (3.33) це співвідношення перетворимо до вигляду

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{S}}^{-1}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\hat{\mathbf{S}} - \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{S}}^{-1}\hat{\mathbf{F}}_{\text{Ш}}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{H}}, \quad (3.44)$$

де враховано також ту обставину, що гамільтоніан і оператор еволюції комутують. Помноживши ліву та праву частини цього рівняння на $i\hbar$ і беручи до уваги співвідношення (3.41), замість (3.44) одержимо рівняння, яке називають *рівнянням Гейзенберга*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}, \quad (3.45)$$

яке часто записують з використанням квантових дужок як

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} = [\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}, \hat{\mathbf{H}}], \quad (3.46)$$

де

$$[\hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}, \hat{\mathbf{H}}] \equiv \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma} \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{F}}_{\Gamma}.$$

Рівняння (3.45) і (3.46) є повністю еквівалентними. В представленні Гейзенберга рівняння (3.46) відіграє таку ж роль, як рівняння Шредінгера (3.31) в представленні Шредінгера.

Порівнюючи представлення Шредінгера і Гейзенберга можна помітити, що вони ніби є альтернативою одне одного. В представленні Шредінгера оператор фізичної величини не залежить від часу, а вектор стану – залежить. Залежність вектора стану від часу визначається нестационарним рівнянням Шредінгера (3.31). В представленні Гейзенберга навпаки – вектор стану не залежить від часу, а оператор фізичної величини – залежить. Залежність оператора фізичної величини від часу в представленні Гейзенберга визначається рівнянням Гейзенберга (3.45).

Розглядаючи представлення Шредінгера і Гейзенберга у квантовій механіці, можна побачити віддалену аналогію між цими двома представленнями і двома можливими способами розгляду поведінки фізичних систем у класичній механіці. Наприклад, розглянемо класичну задачу – рух дзиги в полі тяжіння навколо нерухомої точки. Такий рух характеризується прецесією, тобто рухом вектора власного моменту імпульсу дзиги навколо вертикальної осі z по конічній поверхні. Прецесію вектора моменту імпульсу навколо осі z можна розглядати в нерухомій лабораторній системі координат. В такому випадку система координат є нерухомою, а вектор моменту імпульсу рухається навколо координатної осі. Таке представлення можна розглядати як аналог представлення Шредінгера. Можливий і інший підхід при розгляді тієї ж самої фізичної задачі. Введемо рухому систему координат, у якої вісь z' збігається з віссю z . Нехай рухома система координат

обертається навколо осі z з такою ж кутовою швидкістю, з якою прецесує вектор моменту імпульсу дзиги навколо вертикальної осі у попередній задачі. Очевидно, в рухомій системі координат вектор моменту імпульсу буде нерухомим. Таке представлення класичної механічної задачі можна розглядати як аналог представлення Гейзенберга у квантовій механіці.

3.3. Представлення взаємодії

У попередньому параграфі розглянуто два важливі представлення, якими часто користуються у квантовій механіці – це представлення Шредінгера і представлення Гейзенберга. Тепер розглянемо ще один важливий випадок – так зване *представлення взаємодії*.

Нехай у представленні Шредінгера хвильова функція квантової системи $\Psi_{\text{Ш}}(\vec{r}, t)$ задовольняє рівнянню Шредінгера (3.31). Представимо оператор Гамільтона у вигляді суми двох доданків

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}},$$

де $\hat{\mathbf{H}}_0$ – оператор Гамільтона незбуреної системи, $\hat{\mathbf{V}}$ – оператор збурення, який представляє, наприклад, взаємодію системи із зовнішнім полем.

Здійснимо перехід від представлення Шредінгера до іншого представлення. Для цього скористаємось таким оператором еволюції

$$\hat{\mathbf{S}}_0 = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}_0 t\right). \quad (3.47)$$

На відміну від оператора (3.34), оператор (3.47) містить незбурений оператор Гамільтона $\hat{\mathbf{H}}_0$ замість оператора $\hat{\mathbf{H}}$ у показнику експоненти. В такому разі ми отримаємо не представлення Гейзенберга, а інше представлення, яке і отримало назву представлення взаємодії.

Аналогічно (3.39), зв'язок між хвильовими функціями у представленні Шредінгера $\psi_{\text{Ш}}$ і у представленні взаємодії $\psi_{\text{ВЗ}}$ можна записати

$$\psi_{\text{Ш}} = \hat{S}_0 \psi_{\text{ВЗ}}. \quad (3.48)$$

Підставимо (3.48) у рівняння Шредінгера (3.31) і після нескладних перетворень отримаємо *рівняння Шредінгера у представленні взаємодії*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\text{ВЗ}} = \hat{V}_{\text{ВЗ}} \psi_{\text{ВЗ}}, \quad (3.49)$$

де

$$\hat{V}_{\text{ВЗ}} = \hat{S}_0^{-1} \hat{V} \hat{S}_0 \quad (3.50)$$

– оператор збурення у представленні взаємодії (аналогічно (3.41)).

Варто звернути увагу на наступну важливу обставину. Рівняння Шредінгера в представленні взаємодії (3.49) і відповідне рівняння в представленні Шредінгера (3.31) мають однакову структуру. Отже, перехід між зазначеними представленнями, який було здійснено за допомогою оператора еволюції (3.47), не змінює форми основного рівняння, яке описує динаміку квантової системи.

Припустимо, в представленні Шредінгера маємо задачу на власні функції і власні значення для ермітового оператора $\hat{F}_{\text{Ш}}$ деякої фізичної величини F

$$\hat{F}_{\text{Ш}} \phi_n = f_n \phi_n.$$

Подіємо на це рівняння оператором $\hat{S}_0^{-1}$

$$\hat{S}_0^{-1} \hat{F}_{\text{Ш}} \phi_n = f_n \hat{S}_0^{-1} \phi_n.$$

Перетворимо

$$\hat{S}_0^{-1} \hat{F}_{\text{Ш}} \underbrace{\hat{S}_0 \hat{S}_0^{-1}}_1 \phi_n = f_n \hat{S}_0^{-1} \phi_n.$$

Зважимо на те, що при переході до представлення взаємодії функції ϕ_n перетворюються на $\phi'_n = \hat{S}_0^{-1} \phi_n$

$$\underbrace{\hat{S}_0^{-1} \hat{F}_{\text{Ш}} \hat{S}_0}_{\hat{F}_{\text{ВЗ}}} \underbrace{\hat{S}_0^{-1} \varphi_n}_{\varphi'_n} = f_n \underbrace{\hat{S}_0^{-1} \varphi_n}_{\varphi'_n}.$$

Таким чином, з отриманого співвідношення легко побачити, що при переході між представленнями Шредінгера та взаємодії змінюється вигляд операторів: оператор $\hat{F}_{\text{Ш}}$ перетворюється на

$$\hat{F}_{\text{ВЗ}} = \hat{S}_0^{-1} \hat{F}_{\text{Ш}} \hat{S}_0 \quad (3.51)$$

(аналогічно (3.41)), але власні значення операторів залишаються незмінними.

Можна переконались, що при перетворенні з використанням оператора еволюції $\hat{S}_0$ умова нормування хвильової функції виконується також і в представленні взаємодії. Дійсно, нехай у представленні Шредінгера маємо нормовану хвильову функцію $\psi_{\text{Ш}}$. Запишемо умову нормування у представленні Шредінгера, врахуємо (3.48) і застосуємо транспонування

$$1 = \int \psi_{\text{Ш}}^* \psi_{\text{Ш}} d\tau = \int \hat{S}_0 \psi_{\text{ВЗ}}^* (\hat{S}_0 \psi_{\text{ВЗ}})^* d\tau = \int \psi_{\text{ВЗ}}^* \hat{S}_0^* \hat{S}_0 \psi_{\text{ВЗ}} d\tau,$$

звідки випливає умова нормування хвильової функції у представленні взаємодії

$$\int \psi_{\text{ВЗ}}^* \hat{S}^* \hat{S} \psi_{\text{ВЗ}} d\tau = \int \psi_{\text{ВЗ}}^* \psi_{\text{ВЗ}} d\tau = 1.$$

Очевидно, це можливо за умови, якщо оператор еволюції – унітарний, тобто

$$\hat{S}^+ \hat{S} = 1.$$

3.4. Матриця густини

У квантовій механіці математичний апарат матриці густини застосовують в тих випадках, коли використати рівняння Шредінгера недоцільно або неможливо. Зокрема, це стосується випадків, коли доводиться мати справу із так званими *змішаними ансамблями атомів*.

Введемо позначення: N – кількість атомів в ансамблі. Номер атома в ансамблі будемо вказувати верхнім індексом k .

Наприклад, Ψ^k – хвильова функція k -го атома з ансамблю. Очевидно, $k=1,2,\dots,N$.

Щоб пояснити, який ансамбль називають чистим, а який змішаним, розглянемо спочатку такий приклад. Нехай маємо ансамбль атомів, кожен з яких можна характеризувати стаціонарним рівнянням Шредінгера

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n, \quad (3.52)$$

де $\hat{H}$ – оператор Гамільтона, ϕ_n – власна функція оператора Гамільтона, E_n – власне значення енергії, індекс n нумерує стаціонарні енергетичні рівні атома. Якщо стан атома можна характеризувати за допомогою лише однієї функції ϕ_n , то вважають, що атом знаходиться в чистому стані. Фактично, термін “чистий стан атома” збігається з терміном “стаціонарний стан атома”.

В загальному випадку атом може знаходитись у змішаному стані, якому відповідає хвильова функція

$$\Psi^k = \sum_n a_n^k \phi_n. \quad (3.53)$$

Термін “змішаний стан атома” є синонімом терміну “суперпозиційний стан атома”.

Якщо в ансамблі хвильові функції атомів Ψ^k не змінюються при зміні k , то відповідний ансамбль називають *чистим ансамблем*. В протилежному випадку ансамбль називають *змішаним*. Іншими словами, в чистому ансамблі хвильові функції усіх атомів однакові, тобто усі атоми знаходяться у тотожних станах.

З наведеного вище означення можна зробити висновок, що можлива, наприклад, така ситуація: кожен атом знаходиться в чистому стані, а ансамбль є змішаним, оскільки атоми знаходяться в різних стаціонарних станах. Інший приклад: всі атоми можуть знаходитись в змішаному стані, але ансамбль при цьому може бути чистим. Забігаючи наперед, підкреслимо, що саме чисті ансамблі, в яких кожен атом знаходиться в змішаному стані, є цікавими об'єктами когерентної лазерної спектроскопії.

Щоб ввести поняття матриці густини, скористаємось таким методом. Розглянемо деяку фізичну величину F , якій відповідає оператор $\hat{F}$. Такою величиною може бути, наприклад, дипольний момент – електричний, або магнітний. Задача полягає у відшуванні середнього значення цієї фізичної величини для ансамблю атомів.

Для k -го атома середнє значення $\langle F \rangle^k$ фізичної величини F визначається інтегралом

$$\langle F \rangle^k = \int (\Psi^k)^* \hat{F} \Psi^k d\tau, \quad (3.54)$$

який відповідає квантово-механічному усередненню.

Виконуючи далі “класичне” усереднення по ансамблю, одержимо вираз для середнього значення фізичної величини для ансамбля з N атомів

$$\overline{\langle F \rangle} = N^{-1} \sum_k \langle F \rangle^k = N^{-1} \sum_k \int (\Psi^k)^* \hat{F} \Psi^k d\tau. \quad (3.55)$$

З врахуванням (3.53) вираз (3.55) набуває вигляду

$$\overline{\langle F \rangle} = N^{-1} \sum_{n,m} \sum_k (a_n^k)^* a_m^k \int \phi_n^* \hat{F} \phi_m d\tau. \quad (3.56)$$

Щоб спростити одержаний вираз, введемо позначення матричного елемента оператора $\hat{F}$

$$F_{nm} = \int \phi_n^* \hat{F} \phi_m d\tau. \quad (3.57)$$

Крім того, позначимо

$$\rho_{mn} = N^{-1} \sum_k (a_n^k)^* a_m^k. \quad (3.58)$$

Сукупність величин ρ_{nm} утворює матрицю, яку називають *матрицею густини* ρ . Вираз (3.58) надалі будемо вважати означенням матриці густини.

Варто звернути увагу на таку обставину. У виразі (3.57) чергування індексів n та m в лівій частині рівняння таке саме, як і в правій частині. У співвідношенні (3.58) індекси n та m в лівій частині рівняння мають зворотний порядок чергування в порівнянні із правою частиною рівняння (3.58).

У відповідності із введеними позначеннями вираз (3.56) набуває вигляду

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_{n,m} \rho_{mn} F_{nm} = \sum_{n,m} F_{mn} \rho_{nm}, \quad (3.59)$$

який можна представити як шпур добутку двох матриць

$$\overline{\langle F \rangle} = \text{Sp}(\rho \mathbf{F}) = \text{Sp}(\mathbf{F} \rho). \quad (3.60)$$

Звернемо увагу на деякі властивості матриці густини. По-перше, це квадратна матриця, розміри якої визначаються кількістю стаціонарних станів атомів в ансамблі (тобто кількістю можливих значень індексів m та n у виразі (3.58)). По-друге, з означення матриці густини (3.58) випливає, що елементи, які розташовані симетрично відносно головної діагоналі матриці, є комплексно спряженими, тобто $\rho_{nm}^* = \rho_{mn}$. Іншими словами, матриця густини – ермітова. Нарешті, з означення (3.58) також випливає, що діагональні елементи матриці густини ρ_{nn} є дійсними величинами.

Можна переконатись, що для матриці густини виконується співвідношення $\text{Sp}(\rho) = 1$. Дійсно, з умови нормування хвильової функції атома випливає

$$\int (\Psi^k)^* \Psi^k d\tau = \int \left(\sum_n a_n^k \phi_n \right)^* \sum_m a_m^k \phi_m d\tau = \sum_n |a_n^k|^2 = 1,$$

звідки отримаємо

$$\text{Sp}(\rho) = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n N^{-1} \sum_k |a_n^k|^2 = N^{-1} \sum_{k=1}^N 1 = 1.$$

При розгляді процесів взаємодії потужних світлових хвиль з речовиною часто обмежуються наближенням дворівневих атомів, тобто беруть до уваги лише ті енергетичні рівні атома, між якими здійснюється перехід за рахунок взаємодії атома із потужною світловою хвилею. В такому наближенні матриця густини набуває вигляду 2×2 матриці. Далі будемо вважати, що стаціонарний стан з номером 1 є основним станом, а стан 2 – збуджений. Матриця густини ансамблю дворівневих атомів має вигляд

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}.$$

Користуючись вказаними наближеннями, наведемо декілька простих прикладів матриці густини.

Нехай всі атоми ансамблю перебувають в основному стані, тобто усі вони характеризуються однією і тією ж функцією φ_1 . В цьому випадку маємо справу з чистим ансамблем атомів, а матриця густини буде мати вигляд

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.61)$$

В випадку, коли всі атоми перебувають в стані φ_2 , також маємо справу з чистим ансамблем атомів, а матриця густини дорівнює

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.62)$$

Якщо 50% атомів знаходяться в стані “1”, а інші 50% – в стані “2”, то такі умови відповідають змішаному ансамблю атомів. В цьому випадку матриця густини буде мати вигляд

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.63)$$

Припустимо, що в деякий момент часу всі атоми ансамблю знаходяться в суперпозиційному стані

$$\Psi^k = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2. \quad (3.64)$$

При виконанні такої умови кожен з атомів знаходиться в змішаному стані, але ансамбль є чистим. В цьому випадку матриця густини набуває наступного вигляду

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Для чистого ансамблю з хвильовими функціями

$$\Psi^k = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 \quad (3.66)$$

маємо матрицю густини

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.67)$$

Нарешті, останній приклад: нехай у змішаному ансамблі половина атомів знаходиться у станах (3.64), а інша половина – у станах (3.66). Легко переконатись, що в такому випадку матриця густини має вигляд (3.63).

Щоб краще зрозуміти фізичний зміст діагональних елементів матриці густини розглянемо такий приклад. Нехай функції φ_n у розкладі (3.53) є власними функціями оператора $\hat{F}$, який відповідає фізичній величині F . В такому разі вираз (3.57) перетвориться на такий

$$F_{mn} = \int \varphi_m^* f_n \varphi_n d\tau = f_n \delta_{mn}, \quad (3.68)$$

де f_n – власні значення оператора $\hat{F}$. З урахуванням (3.68) замість (3.59) отримаємо

$$\overline{\langle F \rangle} = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_n \delta_{mn} = \sum_n f_n \rho_{nn}. \quad (3.69)$$

Звідси видно, що діагональний елемент матриці густини ρ_{nn} визначає імовірність n -го стану в ансамблі, тобто діагональні елементи матриці густини відіграють роль функції розподілу атомів ансамблю по дискретних станах, яким відповідають функції φ_n .

Наприклад, якщо за оператор $\hat{F}$ взяти оператор Гамільтона, то

$$\overline{\langle E \rangle} = \sum_{n,m} \rho_{nm} E_n \delta_{mn} = \sum_n E_n \rho_{nn}.$$

Тут діагональний елемент матриці густини ρ_{nn} буде представляти імовірність того, що при проведенні вимірювання енергії атомів з ансамблю у довільно обраного атома результатом вимірювання буде значення енергії E_n . Іншими словами, ρ_{nn} є імовірність знайти атом в ансамблі на n -му енергетичному рівні.

У спектроскопії важливе місце посідає така фізична величина як дипольний момент. Згідно з (3.60), дипольний момент ансамблю дворівневих атомів визначається таким виразом

$$\overline{\langle p \rangle} = \text{Sp} \left(\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & p_{12} \\ p_{21} & 0 \end{pmatrix} \right) = \rho_{12} p_{21} + \rho_{21} p_{12}. \quad (3.70)$$

З (3.70) можна зробити висновок, що дворівнева фізична система має ненульовий дипольний момент, коли одночасно виконуються дві умови: $p_{12}, p_{21} \neq 0$ та $\rho_{12}, \rho_{21} \neq 0$, тобто одночасно матриця дипольного моменту і матриця густини мають ненульові недіагональні елементи.

Беручи до уваги наведені вище міркування щодо фізичного змісту діагональних елементів матриці густини, можна записати корисне співвідношення

$$n_i = N \rho_{ii}, \quad (3.71)$$

де n_i – населеність i -го енергетичного рівня в ансамблі.

Стосовно недіагональних елементів матриці густини, їх фізичний зміст ми розглянемо в наступних параграфах. Зараз же введемо формальне означення: стан ансамблю називається *когерентним*, якщо недіагональні елементи матриці густини відрізняються від нуля. Нижче буде показано, що саме недіагональні елементи матриці густини визначають незвичні фізичні властивості, які є предметом когерентної лазерної спектроскопії.

Варто звернути увагу на таку обставину. В тих випадках, коли атоми ансамблю знаходяться в чистих (стаціонарних) станах, недіагональні елементи матриці густини завжди дорівнюють нулю. Про це свідчать розглянуті вище приклади ((3.61)–(3.63)). Ненульові недіагональні елементи матриці густини можуть з'явитись у випадках, коли атоми в ансамблі знаходяться у суперпозиційних (змішаних) станах. Як видно з прикладів (3.64)–(3.67), ненульові недіагональні елементи матриці густини з'являються в чистих ансамблях, в яких кожен атом знаходиться в змішаному стані.

Наприкінці зауважимо, що в даному параграфі мова йшла про ансамбль атомів лише для конкретизації ситуації. З таким

самим успіхом можна вести розмову, наприклад, про ансамбль молекул та їхні коливні рівні.

3.5. Суперпозиційні стани

Зважаючи на те, що когерентний стан ансамблю можливий лише у випадках, коли атоми знаходяться в змішаних (суперпозиційних) станах, доцільно розглянути властивості змішаних атомних станів детальніше. Візьмемо за приклад добре вивчений атом водню. Розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера для атома водню однозначно визначаються трьома квантовими числами n, l, m . Знаходячись в одному зі стаціонарних станів, атом не випромінює світла. Цей результат можна узгодити з уявленнями класичної електродинаміки. Згідно із законами класичної електродинаміки потужність електромагнітної хвилі, що випромінюється внаслідок коливань електричного диполя, є пропорційною до квадрату модуля другої похідної за часом від електричного дипольного моменту $|\ddot{\vec{p}}|^2$. Відповідно до цього твердження слід звернути увагу на параметри електронної оболонки атома водню. Розподіл густини електронної хмари в кожному з стаціонарних станів такий, що не тільки $|\ddot{\vec{p}}|^2 = 0$, але й $\vec{p} = 0$, тобто як похідна дипольного моменту, так і сам момент дорівнюють нулю, оскільки електронна хмара симетрична відносно площини xu і будь-якої площини, що містить вісь z . Це справедливо для кожного зі станів, якому відповідає набір трьох квантових чисел n, l, m .

Випромінювання кванта світла супроводжується переходом з одного стаціонарного квантового стану в інший. Під час випромінювання кванта світла атом переходить з високого енергетичного стану в низький, а при поглинанні — навпаки. У процесі переходу з одного стаціонарного стану в інший атом перебуває у проміжному стані, який часто називають суперпозиційним або змішаним станом. Такий стан атома є

нестационарним. Щоб докладніше вивчити властивості атома водню, який перебуває у нестационарному стані, розглянемо конкретний приклад, а саме суперпозицію двох станів: $1s$ і $2p$. Хвильова функція такого стану може бути представлена у вигляді лінійної комбінації хвильових функцій з наборами квантових чисел $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$ і $n_2 = 2, l_2 = 1, m_2 = 0$. З урахуванням частини хвильової функції, що залежить від часу, функцію, яка цікавить нас, можна записати у вигляді

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_1 \phi_{100} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) + a_2 \phi_{210} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right), \quad (3.72)$$

де E_1, E_2 – власні значення енергії для станів $1s$ і $2p$, a_1 і a_2 – величини, що вказують на частку кожної з функцій у загальній функції $\Psi(\vec{r}, t)$. Величини a_1 і a_2 , крім того, повинні мати такі значення, щоб виконувалася умова нормування для хвильової функції $\Psi(\vec{r}, t)$.

Згідно з принципом суперпозиції станів, хвильова функція (3.72), яка відповідає нестационарному стану атома водню, задовольняє нестационарному рівнянню Шредінгера. В цьому можна переконатись, підставивши вираз (3.72) у відповідне рівняння

$$\begin{aligned} E_1 a_1 \phi_{100} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) + E_2 a_2 \phi_{210} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) = \\ a_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) \hat{H} \phi_{100} + a_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) \hat{H} \phi_{210} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Якщо врахувати, що хвильові функції стаціонарних станів задовольняють стаціонарному рівнянню Шредінгера, то вираз (3.73) перетворюється в тотожність. Отже, функція (3.72) є одним із розв'язків нестационарного рівняння Шредінгера.

Проаналізуємо фізичні властивості атома водню, що знаходиться в стані, який описується формулою (3.72). Покажемо, що атом водню в цьому стані має дипольний електричний момент, що осцилює з частотою $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$.

Обмежимося визначенням z компоненти дипольного моменту p_z . Для цього скористаємось відомим виразом

$$p_z = \int \Psi^* e_z \Psi d\tau. \quad (3.74)$$

Підставимо (3.72) у (3.74) і запишемо окремо чотири інтеграли, які містить права частина виразу (3.74)

$$I_1 = \int a_1^* \phi_{100}^* e_z a_1 \phi_{100} d\tau = \int |a_1|^2 |\phi_{100}|^2 e_z d\tau = 0,$$

$$I_2 = \int a_1^* \phi_{100}^* \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) e_z a_2 \phi_{210} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) d\tau = a_1^* a_2 p_{12} e^{-i\omega_0 t},$$

$$I_3 = \int a_2^* \phi_{210}^* \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) e_z a_1 \phi_{100} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) d\tau = a_1 a_2^* p_{21} e^{i\omega_0 t},$$

$$I_4 = \int a_2^* \phi_{210}^* e_z a_2 \phi_{210} d\tau = \int |a_2|^2 |\phi_{210}|^2 e_z d\tau = 0,$$

де введено позначення

$$\begin{aligned} p_{12} &= \int \phi_{100}^* e_z \phi_{210} d\tau \\ p_{21} &= \int \phi_{210}^* e_z \phi_{100} d\tau \end{aligned} \quad (3.75)$$

Перший інтеграл I_1 містить під знаком інтегралу добуток функцій, які при виконанні операції інверсії просторових координат поведуть себе різним чином. Зокрема, функція e_z при такій операції змінює свій знак, а функція $|\phi_{100}|^2$ – не змінює. Отже, операція інверсії просторових координат супроводжується зміною знаку підінтегрального виразу, а внаслідок цього і зміною знаку всього інтегралу.

З іншого погляду, операція інверсії веде лише до того, що змінюється так би мовити “напря” інтегрування, який не впливає на результат інтегрування. Тому інтеграл має залишитися незмінним в результаті виконання операції інверсії.

Одночасно задовольнити обидві вимоги можливо, якщо інтеграл дорівнює нулю. Такі ж самі міркування можна застосувати і до четвертого інтегралу I_4 . Із сказаного випливає, що інтеграл не буде дорівнювати нулю, якщо підінтегральний вираз є парною функцією, тобто не змінює свого значення при виконанні операції інверсії. Інтеграл I_2 не дорівнює нулю, якщо

$p_{12} = p_{21}^* \neq 0$. Це можливо в тому випадку, коли функції ϕ_{100} і

φ_{210} в виразах (3.75) мають різну парність. Для функцій, що розглядаються, ця умова виконується. Парність функцій φ_{100} і φ_{210} залежить від парності орбітального квантового числа. Для функції φ_{100} орбітальне квантове число $l_1 = 0$, отже ця функція є парною, а для функції φ_{210} орбітальне квантове число $l_2 = 1$, отже ця функція є непарною. Звідси випливає, що величина p_{12} , яку називають матричним елементом переходу в електродипольному наближенні, не дорівнює нулю, тобто $p_{12} \neq 0$.

В загальному випадку матричний елемент p_{12} і коефіцієнти a_1 і a_2 можуть бути комплексними числами. Представимо їх у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} a_1 &= |a_1| e^{i\phi_1}, \\ a_2 &= |a_2| e^{i\phi_2}, \\ p_{12} &= |p_{12}| e^{i\phi_3}. \end{aligned}$$

Враховуючи ту обставину, що $p_{12} = p_{21}^*$, інтеграли I_2 і I_3 можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} I_2 &= |a_1| \cdot |a_2| \cdot |p_{12}| \exp(-i\omega_0 t - i\phi) \\ I_3 &= |a_1| \cdot |a_2| \cdot |p_{12}| \exp(i\omega_0 t + i\phi) \end{aligned}$$

де $\phi = \phi_1 - \phi_2 - \phi_3$. В результаті замість (3.74) одержуємо вираз

$$p_z = 2|a_1| \cdot |a_2| \cdot |p_{12}| \cos(\omega_0 t + \phi), \quad (3.76)$$

з якого випливає, що в суперпозиційному стані атом водню має ненульовий дипольний момент, який осцилює з частотою переходу між двома енергетичними рівнями. Якщо, наприклад, $a_1 = 0$ або $a_2 = 0$, тобто стан є стаціонарним, дипольний момент у атома відсутній.

Щоб зробити щойно одержаний висновок більш наочним, розглянемо як приклад розподіл електронної густини для атома водню в суперпозиційному стані. Обчислимо густину електронної хмари для стану (3.72), що визначається з виразу

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |a_1|^2 |\Phi_{100}|^2 + |a_2|^2 |\Phi_{210}|^2 + \\ + a_1^* a_2 \Phi_{100}^* \Phi_{210} e^{-i\omega_0 t} + a_1 a_2^* \Phi_{100} \Phi_{210}^* e^{i\omega_0 t}.$$

Введемо позначення

$$A = \frac{1}{2} \left(|a_1|^2 |\Phi_{100}|^2 + |a_2|^2 |\Phi_{210}|^2 \right), \quad (3.77)$$

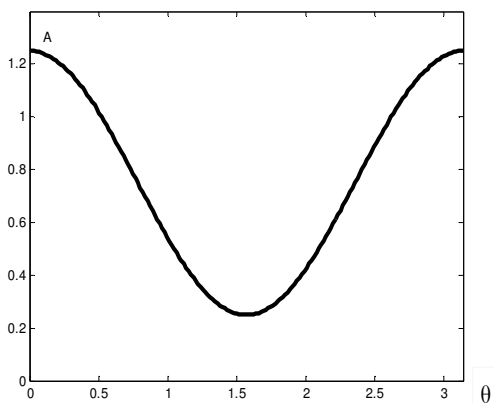
$$2B \cos(\omega_0 t + \phi) = \left| a_1^* a_2 \Phi_{100}^* \Phi_{210} \right| e^{-i\phi} e^{-i\omega_0 t} + \\ + \left| a_1 a_2^* \Phi_{100} \Phi_{210}^* \right| e^{i\phi} e^{i\omega_0 t}. \quad (3.78)$$

З урахуванням зроблених позначень отримаємо

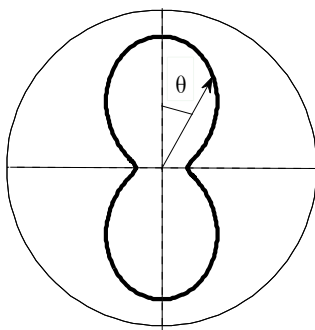
$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = 2 \left[A + B \cos(\omega_0 t + \phi) \right]. \quad (3.79)$$

Розглянемо, як залежать величини A і B від координати θ при $a_1 = a_2$. Згідно з виразом (3.77), розподіл густини електронної хмари, що визначається величиною A , буде симетричний відносно площини xy . Якісно характер розподілу показано на рис.3.1 (а – у прямокутній, б – у полярній системах координат).

Аналогічний графік для величини B представлено на рис.3.2. Потрібно звернути увагу на те, що $B > 0$ при $\theta = 0$ і $B < 0$ при $\theta = \pi$. У результаті розподіл густини електронної хмари $|\Psi(r, t)|^2$ залежно від θ буде мати різний вигляд у моменти часу, які відповідають умовам $\omega_0 t + \phi = 0$ і $\omega_0 t + \phi = \pi$. Цей розподіл показано на рис.3.3. У момент часу $\omega_0 t + \phi = 0$ електронна хмара зміщена вгору відносно площини xy , а в момент часу $\omega_0 t + \phi = \pi$ – вниз. З часом електронна хмара буде коливатись відносно площини xy , з частотою $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$. Це коливання можна розглядати як коливання негативного заряду вздовж осі z , тобто ми маємо по суті, коливання електричного диполя. Зазвичай, коливальний процес тут має більш складний характер, ніж коливання точкового заряду, але для якісного аналізу таке зіставлення цілком допустиме.



(а)



(б)

Рис. 3.1 Графіки кутової залежності величини A (формула (3.77)) в прямокутній (а) та полярній (б) системах координат.

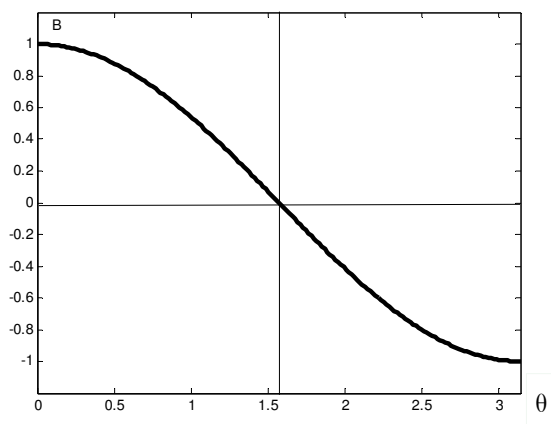
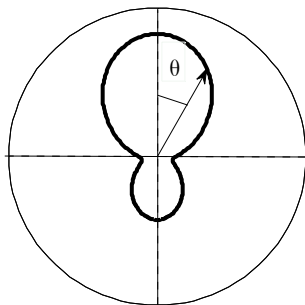


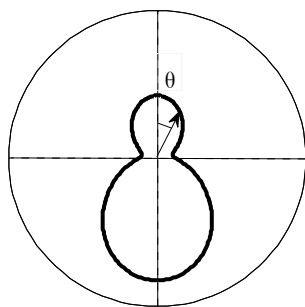
Рис.3.2 Графік кутової залежності величини B (формула (3.78)) в прямокутній системі координат.

Отже, у розглянутому суперпозиційному стані розподіл густини електронного заряду такий, що дипольний електричний момент атома водню не дорівнює тотожно нулю. Дипольний момент не є сталим, він періодично змінюється з частотою ω_0 . Тому розглянутий стан є нестаціонарним, і хвильова функція (3.72) має задовольняти нестаціонарному рівнянню Шредінгера.

Коливання дипольного моменту окремого атому відбуваються із певною початковою фазою ϕ (вираз (3.76)). Якщо початкові фази коливання дипольних моментів різних атомів ансамблю є різними і мають рівномірний розподіл, то сумарний дипольний момент ансамблю дорівнює нулю. Якщо ж утворити такий стан ансамблю, що початкові фази коливання дипольних моментів окремих атомів будуть однакові, то сумарний дипольний момент ансамблю не буде дорівнювати нулю. Такий стан називають *когерентним станом ансамблю*.



(a)



(б)

Рис.3.3 Графіки кутового розподілу електронної густини для суперпозиційного стану в моменти часу, які відповідають умовам $\omega_0 t + \phi = 0$ (a) та $\omega_0 t + \phi = \pi$ (б).

Звернемо увагу ще на одну обставину. Коливання електричного дипольного моменту атома мають супроводжуватися випромінюванням електромагнітного проміння, як це було у випадку класичного електричного диполя. Справді, і в цьому випадку, якщо атом перебуває у стані

(3.72), то він, подібно до класичного осцилятора, буде втрачати енергію за рахунок випромінювання електромагнітного проміння. При цьому величина коефіцієнта a_2 буде зменшуватися, а a_1 – збільшуватися, сума їхніх квадратів модулів залишатиметься постійною.

Однак раніше процес випромінювання нами не враховувався, і значення коефіцієнтів a_1, a_2 ми вважали сталими. Таке припущення, що $a_1 = \text{const}$, $a_2 = \text{const}$, не є грубим і цілком допустимо, тому що за час одного повного коливання коефіцієнти a_1 і a_2 змінюються приблизно на одну мільйонну свого значення. Це означає, що характерний час загасання коефіцієнта a_2 на 6...7 порядків перевищує період коливань дипольного моменту $T = 2\pi/\omega_0$.

Ми розглянули випадок, коли атом, перебуваючи у суперпозиційному стані, втрачає енергію за рахунок випромінювання електромагнітного проміння. Проаналізуємо ситуацію, коли той самий атом знаходиться в змінному електромагнітному полі, частота якого також дорівнює $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$. Зі сторони електромагнітного поля на заряд, що коливається, діє змінна сила, яка, залежно від співвідношення фаз коливань поля і заряду, або збільшує амплітуду коливань заряду, що коливається, або зменшує. У першому випадку атом перейде на більш високий енергетичний стан E_2 і поглине при цьому частково енергію електромагнітного поля. У другому випадку кінцевим станом атома буде стан з енергією E_1 . Запас енергії атома буде переданий електромагнітному полю.

Отже, під дією електромагнітного проміння атом може перейти з нижнього стану E_1 в більш високий стан E_2 . При цьому поглинається один квант світла. Енергія кванта світла переходить в енергію збудженого стану атома. Можливий і зворотний процес: під дією електромагнітного випромінювання атом, який спочатку перебував у стані E_2 , переходить у незбуджений стан E_1 . Наявний в атомі запас енергії

випромінюється у вигляді одного кванта світла. Такий процес називається вимушеним випромінюванням.

Перехід з верхнього рівня E_2 на нижній E_1 може здійснюватися і самотійно, без будь-якого зовнішнього електромагнітного поля. Такий перехід називається спонтанним. У результаті спонтанного переходу також випромінюється квант світла. Спонтанні переходи з нижнього рівня на верхній неможливі, тому що в такому випадку порушувався б закон збереження енергії.

3.6. Динаміка спектроскопічного переходу

Аналіз динаміки спектроскопічного переходу дає змогу отримати співвідношення, що пов'язує феноменологічно введений коефіцієнт Ейнштейна A_{ik} з хвильовими функціями φ_i і φ_k відповідних станів.

Розглянемо динаміку спонтанного переходу зі стану 2 у стан 1 на прикладі атома водню. Нехай хвильова функція суперпозиційного стану має вигляд (3.72). Основні властивості цього стану розглянуті раніше. Запас енергії атома, що перебуває в нестационарному суперпозиційному стані, знайдемо з виразу

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = |a_1|^2 E_1 + |a_2|^2 E_2 \quad (3.80)$$

Якщо ж підставимо вираз для хвильової функції в інтеграл ортонормування, то одержимо співвідношення

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = |a_1|^2 + |a_2|^2 = 1.$$

Для скорочення запису тимчасово введемо позначення $x = |a_1|^2$ і на підставі виразу (3.80) запишемо

$$dE = -(E_2 - E_1)dx = -\hbar\omega_0 dx.$$

З іншого боку, позначивши $\bar{w}$ середню за період коливання потужність, що випромінюється диполем, маємо

$$dE = -\bar{w}dt.$$

З останніх двох виразів випливає

$$\hbar\omega_0 dx = \bar{w} dt .$$

Оцінімо $\bar{w}$, використовуючи формулу Герца (1.3) і вираз для дипольного моменту (3.76). Для суперпозиційного стану отримаємо

$$\bar{w} = \gamma x(1-x) , \quad (3.81)$$

де

$$\gamma = \frac{4\omega_0^4}{3c^3} |\vec{p}_{12}|^2 .$$

В результаті отримаємо рівняння

$$\hbar\omega_0 dx = \gamma(1-x)x dt ,$$

яке можемо переписати в наступному вигляді

$$\frac{dx}{x(1-x)} = \frac{\gamma}{\hbar\omega_0} dt .$$

Розв'язок цього рівняння можна записати в вигляді

$$\ln \frac{x}{1-x} = \frac{\gamma}{\hbar\omega_0} t ,$$

що відповідає умові $x = 1-x$ при $t = 0$.

На підставі одержаного розв'язку можемо записати вирази для коефіцієнтів

$$\begin{aligned} |a_1|^2 &= \left[1 + \exp\left(-\frac{\gamma t}{\hbar\omega_0}\right) \right]^{-1} \\ |a_2|^2 &= \left[1 + \exp\left(\frac{\gamma t}{\hbar\omega_0}\right) \right]^{-1} \end{aligned} , \quad (3.82)$$

Графіки залежності $|a_1|^2$ та $|a_2|^2$ від часу наведені на рис.3.4, який, власне, і ілюструє динаміку спектроскопічного переходу. З плином часу значення коефіцієнту $|a_2|^2$ зменшується з 1 до 0, тоді як значення коефіцієнту $|a_1|^2$ відповідно збільшується. Таким чином з часом відбувається поступове зменшення внеску хвильової функції стаціонарного стану 2 в суперпозиційний

хвильовій функції (3.72) з одночасним збільшенням внеску стаціонарного стану 1.

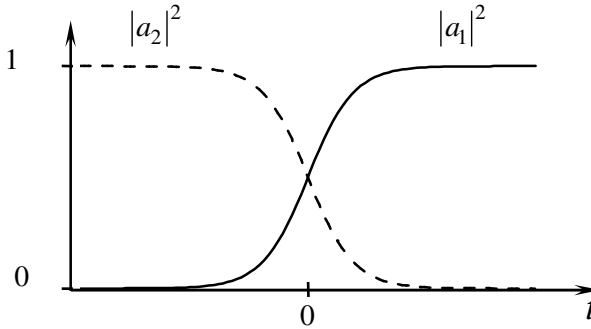


Рис.3.4. Залежність від часу коефіцієнтів $|a_1|^2$ та $|a_2|^2$.

З (3.81) та (3.82) отримаємо вираз для потужності електромагнітної хвилі, що випромінюється внаслідок осциляцій дипольного моменту, який характеризує суперпозиційний стан

$$\bar{w} = \frac{\gamma}{2 \left[1 + \operatorname{ch} \left(\frac{\gamma t}{\hbar \omega_0} \right) \right]}. \quad (3.83)$$

Зазначимо, що у виразах (3.82) та (3.83) моменту $t=0$ відповідає рівність $|a_1|^2 = |a_2|^2$. Графік залежності середньої потужності випромінювання від часу наведено на рис.3.5.

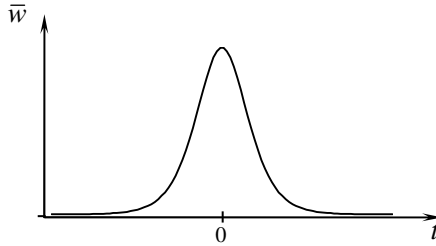


Рис.3.5. Залежність від часу середньої потужності випромінювання $\bar{w}$ (вираз (3.83)).

З рис.3.4 та 3.5 видно, що випромінювання електромагнітної хвилі атомом відбувається саме в той час, коли відбувається зміна значень коефіцієнтів $|a_1|^2$ та $|a_2|^2$.

Повну енергію, яку атом втратить на випромінювання при переході $2 \rightarrow 1$, можна знайти, проінтегрувавши вираз для середньої потужності (3.83). Отримаємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{w} dt = \hbar \omega_0,$$

що узгоджується із законом збереження енергії. При обчисленні враховано, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} (1 + \operatorname{ch} z)^{-1} dz = 2.$$

Тепер проаналізуємо закон загасання світіння атома. Для достатньо великих значень t з (3.83) можна отримати вираз

$$\bar{w} = \gamma \exp\left(-\frac{\gamma t}{\hbar \omega_0}\right), \quad (3.84)$$

тобто швидкість загасання випромінювання сукупності атомів буде залежати від множника при t у показнику експоненти. З іншого боку, відомо, що заселеність верхнього енергетичного рівня 2 в ізолюваній дворівневій системі зменшується з часом відповідно до виразу

$$n_2 = n_2(0) \exp(-A_{21}t).$$

За таким самим законом буде зменшуватися запас енергії системи. Зіставляючи останній вираз і вираз (3.84), одержуємо

$$A_{21} = \frac{\gamma}{\hbar\omega_0},$$

звідки випливає

$$A_{21} = \frac{4\omega_0^3}{3\hbar c^3} |p_{12}|^2,$$

або у загальному вигляді

$$A_{ik} = \frac{4\omega_0^3}{3\hbar c^3} |p_{ik}|^2.$$

Отже, аналіз динаміки спектроскопічного переходу дає змогу пов'язати феноменологічний коефіцієнт Ейнштейна A_{ik} з матричним елементом переходу p_{ik} .

3.7. Рівняння руху матриці густини (рівняння Неймана)

Власні хвильові функції ϕ_n , які є розв'язками рівняння Шредінгера (3.52) і залежать від координат, відповідають стаціонарним станам атомів. На відміну від цього хвильові функції типу (3.53) в загальному випадку відповідають нестаціонарним станам атомів і залежать не лише від координат, а й від часу t . Це зумовлено тим, що в загальному випадку коефіцієнти a_n слід вважати залежними від часу t .

Щоб одержати рівняння руху матриці густини, виконаємо диференціювання по часу виразу (3.58) і запишемо результат в вигляді

$$\dot{\rho}_{nm} = N^{-1} \sum_k \left[\left(\dot{a}_m^k \right)^* a_n^k + \left(a_m^k \right)^* \dot{a}_n^k \right], \quad (3.85)$$

де похідна за часом позначена точкою зверху.

Далі скористаємось нестаціонарним рівнянням Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^k = \hat{H} \Psi^k. \quad (3.86)$$

Підставляючи в (3.86) вираз (3.53) одержимо

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n^k \varphi_n = \hat{\mathbf{H}} \sum_n a_n^k \varphi_n . \quad (3.87)$$

Ліву та праву частини виразу (3.87) помножимо з лівого боку на хвильову функцію φ_j^* і проінтегруємо за просторовими координатами. З врахуванням умови ортонормування хвильових функцій одержимо

$$\dot{a}_j^k = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^k H_{jn} , \quad (3.88)$$

де

$$H_{jn} = \int \varphi_j^* \hat{\mathbf{H}} \varphi_n d\tau . \quad (3.89)$$

Застосувавши заміну позначень індексів j та n , можемо на підставі співвідношення (3.88) записати

$$\dot{a}_n^k = -\frac{i}{\hbar} \sum_j a_j^k H_{nj} , \quad (3.90)$$

$$(\dot{a}_m^k)^* = \frac{i}{\hbar} \sum_j (a_j^k)^* H_{jm} , \quad (3.91)$$

де враховано ермітовість оператора Гамільтона

$$H_{mj}^* = H_{jm} .$$

Вираз (3.85) з врахуванням (3.90) та (3.91) перетвориться на

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{i}{\hbar} \sum_j \left[N^{-1} \sum_k (\dot{a}_j^k)^* a_n^k H_{jm} - N^{-1} \sum_k (a_m^k)^* \dot{a}_j^k H_{nj} \right] .$$

Останній вираз із врахуванням (3.58) запишемо в вигляді

$$i\hbar \dot{\rho}_{nm} = \sum_j (H_{nj} \rho_{jm} - \rho_{nj} H_{jm}) . \quad (3.92)$$

Вираз (3.92) встановлює співвідношення між окремими матричними елементами. Оскільки це співвідношення є справедливим для всіх елементів матриць ρ та $\mathbf{H}$, то можна записати співвідношення між відповідними матрицями

$$i\hbar \dot{\rho} = \mathbf{H}\rho - \rho\mathbf{H} , \quad (3.93)$$

де матриця $\mathbf{H}$ складається з елементів, які визначаються співвідношенням (3.89).

Рівняння (3.93) і є рівнянням руху матриці густини, яке часто називають *рівнянням Неймана* (John von Neumann або Johann von Neumann або Neumann János Lajos). Якщо використати позначення, яке називають квантовими дужками (комутатором), то рівняння Неймана можна записати ще компактніше

$$i\hbar\dot{\rho} = [\mathbf{H}, \rho]. \quad (3.94)$$

З рівняння (3.93) бачимо, що зміни матриці густини з часом визначаються виглядом матриці $\mathbf{H}$, яка по суті представляє собою оператор Гамільтона в матричному представленні. Разом з тим є можливість визначити деякі особливості поведінки матриці густини в залежності від часу без використання відомостей про вигляд матриці $\mathbf{H}$. Ця можливість зумовлена наведеними нижче міркуваннями феноменологічного характеру.

Припустимо, що енергетична відстань $E_2 - E_1$ між станами 2 та 1 дворівневого атома задовольняє умові

$$E_2 - E_1 \gg k_B T, \quad (3.95)$$

яка відповідає оптичному діапазону резонансного випромінювання.

В цьому випадку рівноважному стану ансамблю атомів відповідає матриця густини (3.61). Нехай в деякий початковий момент часу ансамбль атомів знаходиться в стані, якому відповідає матриця густини (3.62). За відсутності зовнішнього впливу всі атоми ансамблю перейдуть з часом в рівноважний стан за рахунок спонтанних переходів $2 \rightarrow 1$. При цьому заселеність збудженого рівня буде зменшуватися з часом за експоненціальним законом. Якщо час життя атомів в збудженому стані позначити T_1 , то для діагонального елемента матриці густини ρ_{22} можна записати рівняння

$$\rho_{22}(t) = \rho_{22}(0) \exp(-t/T_1). \quad (3.96)$$

Оскільки в будь який момент часу $\text{Sp}(\rho) = 1$, маємо $\rho_{22}(t) = 1 - \rho_{11}(t)$, звідки випливає

$$1 - \rho_{11}(t) = [1 - \rho_{11}(0)] \exp(-t/T_1). \quad (3.97)$$

Це означає, що в розглянутому випадку в процесі релаксації обидва діагональні елементи матриці густини з часом змінюються і набувають рівноважних значень. Ці зміни відбуваються за експоненціальним законом із характерним часом T_1 , який називають *часом поздовжньої релаксації*.

Такий самий процес релаксації діагональних елементів матриці густини до рівноважного значення із характерним часом T_1 буде відбуватися і в випадку, коли початкове значення матриці густини визначається, наприклад, виразом (3.65).

Зважаючи на (3.71) зауважимо, що по суті поздовжня релаксація відповідає процесам релаксації населеностей енергетичних рівнів.

Зазначимо, що одночасно з процесом релаксації діагональних елементів матриці густини відбувається процес релаксації і недиагональних елементів до їх рівноважних значень. Виходячи із загальних міркувань можна сказати, що цей процес може відбуватися із іншим характерним часом T_2 , який називають *часом поперечної релаксації*.

Терміни “поздовжня” і “поперечна” релаксація запозичені з теорії магнітного резонансу, де природно розділяють процеси, які призводять до релаксації поздовжньої і поперечної компонент намагніченості середовища. Доцільність застосування термінології магнітного резонансу у випадку оптичних переходів на перший погляд не є очевидною. Тим не менше, такий підхід є загальноприйнятим. Він ґрунтується на формалізмі Фейнмана–Вернона–Хелворса (R.P. Feynman, F.L. Vernon Jr., R.W. Hellwarth) і оптичному рівнянні Блоха (назване на честь Блоха, F. Bloch), які демонструють глибоку аналогію між динамікою оптичних переходів і динамікою перевероту спіну (магнітного моменту) у фізиці магнітного резонансу. Розгляд оптичних рівнянь Блоха буде здійснено у наступних параграфах.

Оскільки рівноважні значення недиагональних елементів матриці густини дорівнюють нулю, то відповідні співвідношення для елементів ρ_{12} та ρ_{21} мають вигляд, аналогічний до (3.96)

$$\rho_{12}(t) = \rho_{12}(0) \exp(-t/T_2), \quad (3.98)$$

$$\rho_{21}(t) = \rho_{21}(0) \exp(-t/T_2). \quad (3.99)$$

Час релаксації елементів ρ_{12} та ρ_{21} має бути однаковим, що випливає із співвідношення $\rho_{nm}^* = \rho_{mn}$.

Якщо обмежитись розглядом лише процесів релаксації, то рівняння руху матриці густини з урахуванням співвідношень (3.96)–(3.99) можна представити в вигляді

$$i\hbar \dot{\rho} = -i\hbar \begin{vmatrix} T_1^{-1}(\rho_{11} - 1) & T_2^{-1}\rho_{12} \\ T_2^{-1}\rho_{21} & T_1^{-1}\rho_{22} \end{vmatrix}. \quad (3.100)$$

Рівняння (3.100) можна об'єднати з рівнянням Неймана (3.93) і узагальнити. По-перше, для врахування можливого зовнішнього впливу доцільно в рівняння (3.100) ввести ту частину гамільтоніану, яка не пов'язана із процесами релаксації. По-друге, можна узагальнити рівняння (3.100) на випадок порушення умови (3.95). З урахуванням щойно наведених міркувань рівняння руху матриці густини набуває вигляду

$$i\hbar \dot{\rho} = [\mathbf{H}, \rho] - i\hbar \begin{vmatrix} T_1^{-1}(\rho_{11} - \rho_{11}^0) & T_2^{-1}\rho_{12} \\ T_2^{-1}\rho_{21} & T_1^{-1}(\rho_{22} - \rho_{22}^0) \end{vmatrix}, \quad (3.101)$$

де верхній індекс “0” позначає відповідні рівноважні значення діагональних елементів матриці густини, значення яких залежать від співвідношення між $E_2 - E_1$ та $k_B T$. Крім того, у виразі (3.101) із оператора Гамільтона $\mathbf{H}$ вилучена та частина, яка відповідає за процеси релаксації матриці густини.

3.8. Формалізм Фейнмана-Вернона-Хелворса (ФВХ-формалізм)

Одержане рівняння руху матриці густини (3.101) застосуємо для розгляду поведінки ансамблю дворівневих атомів під впливом електромагнітної хвилі. Спочатку з'ясуємо вигляд

оператора Гамільтона в випадку взаємодії атомів з електромагнітною хвилею.

Представимо гамільтоніан в вигляді двох доданків

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V},$$

де перший доданок правої частини з врахуванням (3.52) та умови ортонормування хвильових функцій дорівнює

$$\mathbf{H}_0 = \begin{vmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{vmatrix} \quad (3.102)$$

і відповідає випадку відсутності взаємодії дворівневого атома з електромагнітною хвилею, а другий доданок $\mathbf{V}$ враховує взаємодію із електромагнітним полем.

Щоб записати в явному вигляді доданок $\mathbf{V}$ обмежимося розглядом певного наближення. Будемо вважати, що між рівнями 1 та 2 дворівневих атомів дозволений перехід в електродипольному наближенні для z поляризації електромагнітної хвилі. Будемо також вважати, що довжина хвилі світла значно перевищує розміри атома, і тому в межах атома електричне поле електромагнітної хвилі можна вважати однорідним. Електричне поле електромагнітної хвилі з відповідною поляризацією представимо в вигляді

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (3.103)$$

Зауважимо, що за законами класичної фізики енергія взаємодії електричного поля із дипольним моментом $\vec{p}$ може бути представлена як $V = -\vec{p}\vec{\mathcal{E}}$. Беручи до уваги зроблені наближення та зауваження, матрицю $\mathbf{V}$ можемо подати у вигляді

$$\mathbf{V} = -\mathcal{E} \begin{vmatrix} 0 & p_{12} \\ p_{21} & 0 \end{vmatrix}, \quad (3.104)$$

де

$$p_{12} = p_{21}^* = \int \phi_1^* e z \phi_2 d\tau. \quad (3.105)$$

Після підстановки введених за допомогою (3.102)–(3.104) величин в матричне рівняння (3.101) одержимо для елементів матриці густини наступні співвідношення

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{E} (\rho_{12} p_{21} - p_{12} \rho_{21}) - \frac{1}{T_1} (\rho_{11} - \rho_{11}^0), \quad (3.106)$$

$$i\dot{\rho}_{12} = -\omega_0 \rho_{12} - \mathcal{E} \frac{p_{12}}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{21}) - i \frac{p_{12}}{T_2}, \quad (3.107)$$

$$i\dot{\rho}_{21} = -\omega_0 \rho_{21} + \mathcal{E} \frac{p_{21}}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{21}) - i \frac{p_{21}}{T_2}, \quad (3.108)$$

$$\dot{\rho}_{22} = \frac{i}{\hbar} \mathcal{E} (\rho_{12} p_{21} - p_{12} \rho_{21}) - \frac{1}{T_1} (\rho_{22} - \rho_{22}^0), \quad (3.109)$$

де $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$.

На перший погляд складається враження, що чотири диференційні рівняння (3.106)–(3.109) описують поведінку чотирьох незалежних матричних елементів матриці густини. Але при детальному розгляді виявляється, що ці рівняння містять лише три незалежні величини. Цей висновок впливає із співвідношень

$$\begin{aligned} \rho_{12}^* &= \rho_{21} \\ \rho_{11} + \rho_{22} &= 1 \end{aligned}, \quad (3.110)$$

згідно з якими для однозначного визначення чотирьох елементів матриці густини необхідно задати три числа: два для комплексної величини ρ_{12} ($\text{Re} \rho_{12}$ та $\text{Im} \rho_{12}$) і одне, наприклад, ρ_{11} для однозначного визначення обох діагональних елементів матриці густини.

Фейнманом, Верноном та Хелворсом запропоновані такі нові змінні

$$\begin{aligned} R_1 &= \rho_{12} + \rho_{21} \\ R_2 &= i(\rho_{12} - \rho_{21}) \\ R_3 &= \rho_{11} - \rho_{22} \end{aligned} \quad (3.111)$$

Всі три введені у (3.111) величини є дійсними безрозмірними величинами, і в разі необхідності їх можна розглядати як три компоненти деякого вектора $\vec{R}$ в абстрактному тривимірному просторі. Використовуючи введені три величини (3.111), умову (3.95) та рівняння (3.106)–(3.109), одержимо

$$\dot{R}_1 = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} - p_{21}) R_3 + \omega_0 R_2 - \frac{1}{T_2} R_1, \quad (3.112)$$

$$\dot{R}_2 = \frac{1}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} + p_{21}) R_3 - \omega_0 R_1 - \frac{1}{T_2} R_2 \quad (3.113)$$

$$\dot{R}_3 = \frac{i}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} - p_{21}) R_1 - \frac{1}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} + p_{21}) R_2 - \frac{1}{T_1} (R_3 - 1). \quad (3.114)$$

Три скалярні рівняння (3.112)–(3.114) можна розглядати як одне векторне рівняння в абстрактному тривимірному просторі, якщо ввести в цьому просторі новий вектор $\vec{\Omega}'$ із компонентами

$$\Omega'_1 = -\frac{1}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} + p_{21}), \quad (3.115)$$

$$\Omega'_2 = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{E} (p_{12} - p_{21}), \quad (3.116)$$

$$\Omega'_3 = -\omega_0. \quad (3.117)$$

Уведені виразами (3.115)–(3.117) компоненти вектора $\vec{\Omega}'$ мають розмірність кутової швидкості.

Якщо в рівняннях (3.112)–(3.114) знехтувати процесами релаксації і відповідно відкинути доданки, які містять час поперечної та поздовжньої релаксації, то сукупність скалярних рівнянь (3.112)–(3.114) можна записати в вигляді одного векторного рівняння

$$\dot{\vec{R}} = \vec{\Omega}' \times \vec{R}, \quad (3.118)$$

яке за своєю структурою збігається з класичним рівнянням руху точки твердого тіла, що обертається з частотою Ω' .

Рівняння (3.118) називається *оптичним рівнянням Блоха*, а вектор $\vec{R}$ – *вектором Блоха* або *вектором псевдоспіна*.

Історично рівняння Блоха (3.118) було одержано для опису поведінки спіну квантово-механічної системи в магнітному полі. В цьому рівнянні замість вектора $\vec{R}$ виступав вектор спіну. Таке рівняння не лише вдало описувало поведінку квантово-механічної системи, а й давало зручну наочну інтерпретацію. Введення Фейнманом, Верноном та Хелворсом абстрактного

вектору $\vec{R}$ за допомогою співвідношень (3.111) дозволило розширити межі застосування відомого рівняння Блоха. Завдяки ФВХ-формалізму стало можливим застосовувати рівняння Блоха для ансамблю дворівневих атомів, між енергетичними рівнями яких дозволений перехід в електродипольному наближенні.

Згідно з (3.118), якщо припустити, що вектор $\vec{\Omega}'$ має стале значення, то вектор $\vec{R}$ буде рухатись навколо вектора $\vec{\Omega}'$ із сталою кутовою швидкістю по конічній поверхні, як показано на рис.3.6.

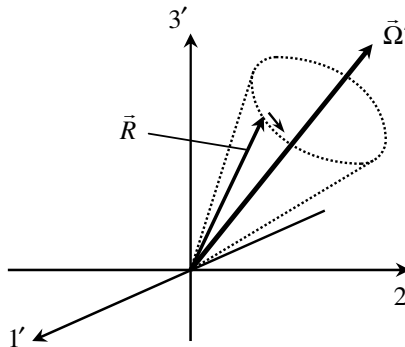


Рис. 3.6. Рух вектора Блоха $\vec{R}$ навколо сталого вектора $\vec{\Omega}'$ у відповідності із рівнянням (3.118).

Рух вектора псевдоспіна $\vec{R}$ відбувається в абстрактному просторі, в якому координатні осі ортогональної прямокутної системи координат позначені як 1', 2', 3'. Ця прямокутна система координат формально не відрізняється від прямокутної декартової системи координат x, y, z , і тому запропонована інтерпретація руху вектора $\vec{R}$ є досить наочною. Тим не менше, такому простому наочному тлумаченню рівняння (3.118) заважає та обставина, що вектор $\vec{\Omega}'$ не можна вважати сталою величиною. Дійсно, згідно із співвідношеннями (3.115) і (3.116) проекція вектора $\vec{\Omega}'$ на площину 1'2' швидко змінюється з

частотою оптичних коливань. Сталою залишається лише проекція вектора $\vec{\Omega}'$ на вісь $3'$.

3.9. Наближення хвилі, що обертається

Щоб отримати можливість наочного тлумачення рівняння (3.118), застосовують наближення, яке називають наближенням хвилі, що обертається (російською: приближение вращающейся волны; англійською: rotating wave approximation). Це наближення на початковому етапі використовує представлення проекції вектора $\vec{\Omega}'$ на площину $1'2'$ у вигляді двох ротаторів, що обертаються в протилежні боки (рис.3.7).

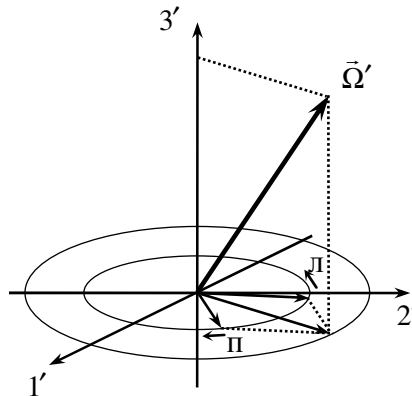


Рис. 3.7. Представлення проекції вектора $\vec{\Omega}'$ на площину $1'2'$ в вигляді двох векторів-ротаторів “п” та “л”, що обертаються у протилежних напрямках.

Частота обертання ротаторів дорівнює частоті коливань електромагнітної хвилі ω . Один з векторів – “п” (правий) – обертається за годинниковою стрілкою, а інший – “л” (лівий) – проти годинникової стрілки.

На наступному етапі вводять рухому систему координат із координатними осями “1”, “2” та “3” таким чином, що вісь “3”

збігається з віссю “3”, а вісь “1” спрямована вздовж вектора “п” і обертається разом з ним навколо осі “3”. Очевидно, в рухомій системі координат “1, 2, 3” вектор “п” залишається нерухомим, а вектор “л” обертається із подвійною частотою 2ω .

Розглянемо математичні операції, які забезпечують перехід від нерухомої системи координат “1’, 2’, 3” до рухомої системи координат “1, 2, 3”.

Рівняння (3.118) описує рух вектора псевдоспіна $\vec{R}$ в нерухомій системі координат. В системі координат, що обертається, компоненти вектора псевдоспіна зміняться. Відповідно, вектор Блоха в рухомій системі координат позначимо $\vec{r}$. Зв’язок між цими двома векторами можна представити в вигляді

$$\vec{R} = \mathbf{C} \vec{r}, \quad (3.119)$$

де ортогональна матриця $\mathbf{C}$ дорівнює

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t & 0 \\ -\sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ортогональність матриці $\mathbf{C}$ забезпечує виконання співвідношень

$$\mathbf{C} \tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{C}} \mathbf{C} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{C}^{-1} = \tilde{\mathbf{C}}, \quad (3.120)$$

де $\mathbf{I}$ – одинична матриця; знаком “тильда” позначена транспонована матриця.

Щоб формалізувати подальші перетворення рівняння (3.118), введемо антисиметричну матрицю $\mathbf{\Omega}'$, яка є дуальною до вектора $\vec{\Omega}'$

$$\mathbf{\Omega}' = \begin{pmatrix} 0 & -\Omega'_3 & \Omega'_2 \\ \Omega'_3 & 0 & -\Omega'_1 \\ -\Omega'_2 & \Omega'_1 & 0 \end{pmatrix},$$

і запишемо рівняння (3.118) в вигляді

$$\dot{\vec{R}} = \mathbf{\Omega}' \vec{R}. \quad (3.121)$$

Враховуючи (3.119) і (3.121) одержимо рівняння

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{C}\vec{r}) = \mathbf{\Omega}'\mathbf{C}\vec{r},$$

яке можна записати в наступному вигляді

$$\dot{\mathbf{C}}\vec{r} + \mathbf{C}\dot{\vec{r}} = \mathbf{\Omega}'\mathbf{C}\vec{r}$$

і представити

$$\dot{\vec{r}} = (\mathbf{C}^{-1}\mathbf{\Omega}'\mathbf{C} - \mathbf{C}^{-1}\dot{\mathbf{C}})\vec{r}. \quad (3.122)$$

Рівняння (3.122) можна спростити, врахувавши ту обставину, що перехід між рівнями “1” і “2” дворівневих атомів відбувається під дією лінійно поляризованої хвилі із z поляризацією. В цьому випадку для квантового числа m згідно з правилами відбору маємо $\Delta m = 0$. При цьому для матричних елементів в випадку електродипольного переходу маємо $p_{12} = p_{21}$. У відповідності з (3.115)–(3.117) проекції вектора $\vec{\Omega}'$ дорівнюють

$$\Omega'_1 = -2 \frac{p_{12}}{\hbar} \varepsilon, \quad (3.123)$$

$$\Omega'_2 = 0, \quad (3.124)$$

$$\Omega'_3 = -\omega_0. \quad (3.125)$$

Для першого доданку в дужках правої частини рівняння (3.122) одержуємо

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{\Omega}'\mathbf{C} = \begin{vmatrix} 0 & \omega_0 & 2\kappa\varepsilon_0 \sin \omega t \cos \omega t \\ -\omega_0 & 0 & 2\kappa\varepsilon_0 \cos^2 \omega t \\ -2\kappa\varepsilon_0 \sin \omega t \cos \omega t & -2\kappa\varepsilon_0 \cos^2 \omega t & 0 \end{vmatrix},$$

де враховані співвідношення (3.123) – (3.125) та (2.15).

У подальшому обмежимося розглядом лише таких процесів, які відбуваються за інтервали часу, що суттєво більші за період оптичного коливання. В такому наближенні візьмемо у щойно одержаній матриці такі значення її елементів, які відповідають їх середньому значенню за період оптичного коливання. Після відповідного усереднення ($\overline{\cos^2 \omega t} = 1/2$, $\overline{\sin \omega t \cos \omega t} = 0$) одержимо

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{\Omega}'\mathbf{C} = \begin{vmatrix} 0 & \omega_0 & 0 \\ -\omega_0 & 0 & \kappa\epsilon_0 \\ 0 & -\kappa\epsilon_0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (3.126)$$

Другий доданок в дужках правої частини рівняння (3.122) дорівнює

$$\mathbf{C}^{-1}\dot{\mathbf{C}} = \begin{vmatrix} 0 & \omega & 0 \\ -\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (3.127)$$

Тепер рівняння (3.122) з врахуванням (3.126)–(3.127) можна представити в вигляді

$$\dot{\vec{r}} = \begin{vmatrix} 0 & -\Omega_3 & \Omega_2 \\ \Omega_3 & 0 & -\Omega_1 \\ -\Omega_2 & \Omega_1 & 0 \end{vmatrix} \vec{r}, \quad (3.128)$$

або

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\Omega} \times \vec{r}, \quad (3.129)$$

де

$$\Omega_1 = -\kappa\epsilon_0, \quad (3.130)$$

$$\Omega_2 = 0, \quad (3.131)$$

$$\Omega_3 = \omega - \omega_0 = \Delta\omega. \quad (3.132)$$

Рівняння (3.129) має такий самий вигляд, як і рівняння (3.118). На відміну від вектора $\vec{\Omega}'$ вектор $\vec{\Omega}$ має сталі значення при сталому значенні амплітуди світлової хвилі.

3.10. Фізичний зміст оптичних рівнянь Блоха

У попередньому параграфі отримано оптичні рівняння Блоха в лабораторній (нерухомій) системі координат (рівняння (3.118)) і в системі координат, що обертається, (рівняння (3.129)). При цьому вектори $\vec{\Omega}'$ та $\vec{\Omega}$ визначаються виразами (3.115)–(3.117) та (3.130)–(3.132) відповідно. Проаналізуємо спочатку основні закономірності руху вектора Блоха.

1. Візьмемо три рівняння (3.128) для компонент вектора Блоха і помножимо на r_1, r_2, r_3 відповідно. Отримаємо

$$\begin{cases} r_1 \dot{r}_1 = -r_1 \Omega_3 r_2 \\ r_2 \dot{r}_2 = r_2 (\Omega_3 r_1 - \Omega_1 r_3) \\ r_3 \dot{r}_3 = r_3 \Omega_1 r_2 \end{cases}.$$

Просумуємо ліві і праві частини

$$r_1 \dot{r}_1 + r_2 \dot{r}_2 + r_3 \dot{r}_3 = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2) = 0,$$

звідки випливає

$$|\vec{r}| = \text{const}, \quad (3.133)$$

тобто вектор Блоха, рухаючись в абстрактному просторі, зберігає свою довжину.

2. Аналогічно щойно розглянутому прикладу, з рівняння (3.118) отримаємо

$$|\vec{R}| = \text{const} \quad (3.134)$$

3. Візьмемо векторне співвідношення (3.119), підведемо до квадрату кожне з трьох рівнянь і просумуємо ліві і праві частини. Отримаємо

$$R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2,$$

тобто довжина вектора Блоха однакова в обох розглянутих вище системах координат

$$|\vec{R}| = |\vec{r}|. \quad (3.135)$$

4. Розглянемо ансамбль дворівневих атомів у рівновазі, коли всі атоми знаходяться в основному стані (на рівні 1). Матриця густини такого ансамблю визначається (3.61) і має лише один ненульовий елемент $\rho_{11}^0 = 1$. Звідси згідно з (3.111) випливає $|\vec{R}| = 1$, а отже і $|\vec{r}| = 1$. Таким чином, вектор Блоха має одиничну довжину.

5. Якщо в ансамблі дворівневих атомів всі атоми знаходяться в основному стані (на рівні 1), вектор Блоха спрямований вгору вздовж осі “3”.

6. Якщо в ансамблі дворівневих атомів всі атоми знаходяться в збудженому стані (на рівні 2), вектор Блоха спрямований вниз, протилежно напрямку осі “3”.

7. Якщо ансамбль дворівневих атомів опромінюють резонансним оптичним випромінюванням, частота якого збігається з частотою атомного переходу, тобто $\Delta\omega = 0$, вектор $\vec{\Omega}$ буде спрямований у напрямку, протилежному напрямку осі “1” рухомої системи координат. При цьому вектор Блоха $\vec{r}$ буде рухатись в площині “2,3” з кутовою частотою $|\vec{\Omega}|$, яка пропорційна амплітуді світлової хвилі (рис.3.8).

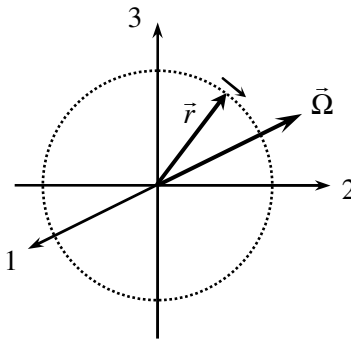


Рис. 3.8. Рух вектора Блоха $\vec{r}$ у випадку резонансного ($\Delta\omega=0$) оптичного випромінювання. Вісь 1 та вектор $\vec{\Omega}$ спрямовані перпендикулярно до площини рисунку.

Порівнюючи вирази для компонент вектора $\vec{\Omega}$ (3.130)–(3.132) з уведеним раніше означенням частоти Рабі Ω_R (вираз (2.23)), легко побачити, що частота Рабі збігається з довжиною вектора $\vec{\Omega}$

$$\Omega_R = \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2 + \Omega_3^2} = \sqrt{\kappa^2 \mathcal{E}_0^2 + \Delta\omega^2} = |\vec{\Omega}|.$$

Для резонансного випромінювання ($\Delta\omega=0$) кут повороту $\Theta(t)$ вектора Блоха $\vec{r}$ за інтервал часу $(t-t_0)$, де t_0 – момент

ввімкнення оптичного випромінювання, визначається як інтеграл від частоти Рабі за часом, тобто

$$\Theta(t) = \int_{t_0}^t \kappa \varepsilon_0(t') dt'. \quad (3.136)$$

В тих випадках, коли мова іде про застосування рівняння Блоха і, зокрема, використовується наближення хвилі, що обертається, кут повороту $\Theta(t)$ вектора $\vec{r}$ прийнято називати *площею світлового імпульсу*. Уведена співвідношенням (3.136) площа імпульсу є безрозмірною величиною, яку часто вимірюють в радіанах. Наприклад, можна казати, що імпульс має площу π , $\pi/2$, 2π і т.д.

Слід зауважити, що інколи використання терміну “площа світлового імпульсу” може призводити до непорозуміння, бо в деяких інших галузях оптичних досліджень площа світлового імпульсу вважається пропорційною до енергії світлового імпульсу. Зазначимо, що в даному посібнику при використанні терміну “площа імпульсу” завжди мається на увазі означення (3.136).

Відмітимо також, що означення (3.136) є справедливим і в тих випадках, коли амплітуда світлової хвилі змінюється з часом. Зокрема, можливі такі випадки, коли $\Theta = 0$, але енергія імпульсу не дорівнює нулю.

Тепер, після аналізу основних закономірностей руху вектора Блоха, розглянемо більш детально фізичний зміст його компонент (проекцій на координатні осі).

Спочатку розглянемо фізичний зміст компонент R_3 та r_3 . З виразу (3.71) стає зрозумілим, що значення діагональних елементів матриці густини ρ_{11} і ρ_{22} визначають відносну заселеність $n_{1,2}/N$ відповідних енергетичних рівнів 1 та 2. Зважаючи на це, з означення (3.111) випливає, що R_3 визначає різницю між відотною заселеністю рівнів “1” та “2”, тобто

$$R_3 = N^{-1}(n_1 - n_2). \quad (3.137)$$

Якщо $R_3 < 0$, то це відповідає інверсній заселеності рівнів енергії, тобто $n_2 > n_1$. Такий самий зміст має величина r_3 , оскільки $r_3 = R_3$ згідно з (3.119).

Подальші міркування стосуються фізичного змісту проекцій вектора Блоха R_1, R_2 та r_1, r_2 , які визначаються недіагональними елементами матриці густини.

Як впливає з отриманого раніше виразу (3.70), дипольний момент фізичної системи (ансамблю дворівневих атомів) визначається недіагональними елементами матриці густини ρ_{12}, ρ_{21} . Зважаючи на це, з означення компонент вектора Блоха (3.111) можна зрозуміти, що компоненти R_1 та R_2 представляють середній дипольний момент (поляризацію) ансамблю дворівневих атомів (в одиницях p_{12}). При цьому важливо, що дипольний момент в оптичному рівнянні Блоха представлений двома компонентами. Щоб з'ясувати фізичний зміст цих двох компонент, розглянемо наступні міркування.

Візьмемо ансамбль дворівневих атомів у рівновазі і подіємо на нього лазерним імпульсом площею $\pi/2$. Після закінчення дії лазерного імпульсу рух компонент матриці густини без урахування релаксації описується рівнянням Неймана

$$i\hbar\dot{\rho} = \mathbf{H}_0\rho - \rho\mathbf{H}_0 = \begin{Bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{Bmatrix}.$$

Звідси знайдемо вирази для недіагональних елементів матриці густини

$$\rho_{12} = \rho_{12}(0) \exp(i\omega_0 t),$$

$$\rho_{21} = \rho_{21}(0) \exp(-i\omega_0 t).$$

Початкові значення $\rho_{21}(0)$ та $\rho_{12}(0)$ представимо як комплексні числа

$$\rho_{12}(0) = |\rho_{12}(0)| e^{i\phi},$$

$$\rho_{21}(0) = |\rho_{12}(0)| e^{-i\phi}.$$

Тут враховано ермітовість матриці густини $\rho_{21} = \rho_{12}^*$.

Таким чином, недіагональні елементи матриці густини ізольованого ансамблю дворівневих атомів, які не взаємодіють один з одним, можна представити

$$\rho_{12} = |\rho_{12}(0)| \exp[i(\omega_0 t + \phi)] \quad (3.138)$$

$$\rho_{21} = |\rho_{12}(0)| \exp[-i(\omega_0 t + \phi)] \quad (3.139)$$

Підставимо останні вирази в означення компонент R_1, R_2 вектора Блоха (3.111)

$$R_1 = \rho_{12} + \rho_{21} = 2|\rho_{12}(0)| \cos(\omega_0 t + \phi)$$

$$R_2 = i(\rho_{12} - \rho_{21}) = -2|\rho_{12}(0)| \sin(\omega_0 t + \phi)$$

Таким чином, дві компоненти вектора Блоха R_1 та R_2 осцилюють на атомній частоті із зсувом по фазі на $\pi/2$.

У класичній фізиці взаємодію електромагнітного випромінювання з речовиною часто представляють як вимушені коливання зарядів (наприклад, електронів) під дією синусоїдальної кулонівської сили. Розв'язок класичної задачі про вимушені коливання осцилятора у граничному випадку $t \gg \gamma^{-1}$, де γ – швидкість загасання коливань осцилятора, представляє усталені коливання на частоті зовнішньої сили ω . При цьому вимушені коливання системи відбуваються із зсувом по фазі по відношенню до зовнішньої сили. Важливо, що цей фазовий зсув залежить від співвідношення частот зовнішньої сили ω і власних коливань ω_0 .

У класичній оптиці усталені вимушені коливання зарядів (електронів) описують процеси дисперсії і поглинання світла. У випадку резонансу $\omega = \omega_0$ основний внесок дають процеси поглинання. При цьому зсув по фазі між коливаннями поляризації і коливаннями напруженості поля світлової хвилі складає $-\pi/2$.

У випадку, коли частота світла значно відрізняється від власної частоти середовища (атомів, молекул, тощо), основний внесок дають процеси дисперсії. При цьому зсув по фазі між коливаннями поляризації і коливаннями напруженості поля світлової хвилі складає $-\pi$ при $\omega \gg \omega_0$ або 0 при $\omega \ll \omega_0$.

Таким чином, у класичній оптиці коливання поляризації (дипольного моменту) системи у випадку поглинання і дисперсії відрізняються по фазі на $\pi/2$. Зважаючи на це, повертаючись до компонент вектора Блоха R_1 та R_2 , можна зрозуміти, що одна з цих компонент відповідає за процеси дисперсії, а інша – за процеси поглинання світла ансамблем дворівневих атомів. Залишається з'ясувати, котра з цих компонент буде називатись дисперсійною, а котра – абсорбційною.

Щоб дати відповідь на сформульоване вище запитання, розглянемо рівняння (3.118), з якого випливає наступне рівняння для компоненти вектора Блоха R_3

$$\dot{R}_3 = \Omega'_1 R_2 - \Omega'_2 R_1.$$

Якщо врахувати, що $\Omega'_2 = 0$, отримаємо рівняння

$$\dot{R}_3 = \Omega'_1 R_2,$$

яке описує поведінку компоненти R_3 . Нагадаємо, що компонента R_3 зв'язана з населеностями енергетичних рівнів атомів ансамблю. З останнього рівняння випливає, що компонента R_3 (а отже і населеності в ансамблі) змінюються у випадку $R_2 \neq 0$. Очевидно, зміна населеностей відбувається внаслідок процесів поглинання світла, а не дисперсії. Звідси приходимо до висновку, що компонента R_2 , яка визначає зміну R_3 , і є абсорбційною компонентою. Відповідно, дисперсійною компонентою буде R_1 .

Стосовно компонент вектора Блоха r_1 та r_2 , зі співвідношення (3.119) випливає, що вони представляють собою амплітуди осцилюючих дипольних моментів, представлених компонентами R_1 та R_2 відповідно.

Таким чином, підсумуємо отримані висновки стосовно фізичного змісту компонент вектора Блоха:

R_1	Представляє осцилюючий дипольний момент, який відповідає за процеси дисперсії світла.
-------	---

R_2	Представляє осцилюючий дипольний момент, який відповідає за процеси поглинання світла.
R_3	Представляє різницю населеностей рівнів 1 та 2 згідно зі співвідношенням $R_3 = \frac{n_1 - n_2}{N}$
r_1	Представляє амплітуду осцилюючого дипольного моменту, який відповідає за процеси дисперсії світла.
r_2	Представляє амплітуду осцилюючого дипольного моменту, який відповідає за процеси поглинання світла.
r_3	$r_3 = R_3$

Наведемо ще декілька міркувань стосовно дипольного моменту (поляризації) ансамблю дворівневих атомів. Із (3.70) та (3.119) одержуємо

$$\langle p \rangle = (r_1 \cos \omega t + r_2 \sin \omega t) p_{12}. \quad (3.140)$$

Якщо обмежитись розглядом резонансного випадку, коли $\omega = \omega_0$ і вектор Блоха рухається в площині “2,3”, то для середнього по ансамблю значення дипольного моменту одного атома будемо мати

$$\langle p \rangle = p_{12} r_2 \sin \omega_0 t, \quad (3.141)$$

а дипольний момент ансамблю з N атомів буде відповідно дорівнювати

$$p = N p_{12} r_2 \sin \omega_0 t. \quad (3.142)$$

В зв'язку зі щойно одержаним результатом слід звернути увагу на таку обставину. Ненульовий дипольний момент макроскопічного ансамблю атомів може виникнути при умові, що коливання окремих атомарних моментів відбуваються синхронно. Якщо така ситуація реалізована, то кажуть, що відповідний ансамбль атомів знаходиться в *когерентному стані*. Якщо в процесі релаксації між фазами коливань окремих атомарних моментів виникне хаотичний зсув фази, то результуючий момент ансамблю буде дорівнювати нулю. З цього можна бачити, що час поперечної релаксації T_2 характеризує час життя ансамблю в когерентному стані.

З виразу (3.142) видно, що амплітуда дипольного моменту ансамблю дорівнює

$$p_0 = Np_{12}r_2. \quad (3.143)$$

Врахувавши (3.143), можна переписати вираз (3.142) у вигляді

$$p = p_0 \sin \omega_0 t. \quad (3.144)$$

Оскільки в резонансному випадку з рис.3.8 впливає співвідношення $r_2 = |\vec{r}| \sin \Theta$, то, враховуючи (3.143), можемо записати

$$p_0 = Np_{12} \sin \Theta. \quad (3.145)$$

З виразу (3.145) можна бачити, що при повороті вектора Блоха $\vec{r}$ на кут $\Theta = \pi/2$ від рівноважного положення амплітуда дипольного моменту ансамблю атомів досягає максимального значення Np_{12} .

3.11. Оптична нутація

В даному параграфі буде розглянуто явище оптичної нутації, яке проявляється для квантово-механічних систем, що перебувають в когерентному стані.

Сам термін “нутація” бере своє походження з розділу класичної механіки, в якому розглядається обертальний рух твердого тіла. На перший погляд запозичення терміна з механіки твердого тіла здається несподіваним та недоречним, оскільки мова йде про оптичну нутацію, коли розглядається взаємодія оптичного випромінювання із квантово-механічною системою. Обґрунтування такого запозичення засновано на рівнянні Блоха (3.129), яке, як вже зазначалося, формально є схожим із рівнянням руху точки твердого тіла, що обертається.

В зв'язку з цим варто розглянути деякі особливості обертального руху твердого тіла і термінологію, яка використовується при цьому.

Розглянемо рис.3.9, на якому представлений гіроскоп, або важка дзига, обертальний рух якої характеризується наявністю нерухомої точки (точка О на рисунку).

Вектор кутової швидкості $\vec{\omega}_1$ (рис.3.9) характеризує швидкість обертання гіроскопа навколо власної осі симетрії z . В багатьох випадках обертальний рух гіроскопа навколо нерухомої точки O відбувається таким чином, що вектор $\vec{\omega}_1$ рухається по конічній поверхні навколо осі ζ із кутовою швидкістю $\vec{\omega}_2$. Цей рух називають прецесією; швидкість прецесії характеризує вектор $\vec{\omega}_2$. Кут нутації θ – це кут між векторами $\vec{\omega}_1$ та $\vec{\omega}_2$. В загальному випадку цей кут не залишається сталим і може змінюватися під час обертального руху гіроскопа. Коли відбуваються зміни кута θ , то кажуть, що має місце нутація. Отже нутація – це такий рух гіроскопа, який пов'язаний із зміною кута нутації θ .

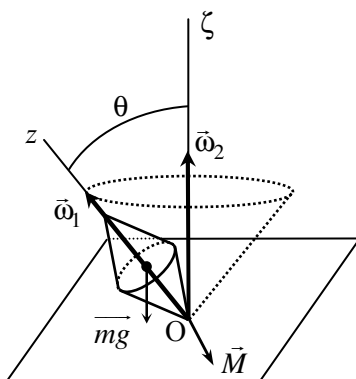


Рис.3.9. Обертальний рух гіроскопа навколо нерухомої точки O . Тут $\vec{mg}$ – сила тяжіння, яка прикладена до центру мас гіроскопа, $\vec{M}$ – момент сили тяжіння, $\vec{\omega}_1$ – кутова швидкість обертання гіроскопа навколо власної осі симетрії z , $\vec{\omega}_2$ – кутова швидкість прецесії вектора $\vec{\omega}_1$ навколо осі ζ , θ – кут нутації.

Коли мова йде про оптичну нутацію, то мають на увазі рух вектора Блоха $\vec{r}$ навколо вектора $\vec{\Omega}$. В загальному випадку такий рух відбувається по поверхні конуса, вісь якого збігається

з вектором $\vec{\Omega}$. В резонансному випадку, коли вектор $\vec{\Omega}$ спрямований антипаралельно осі “1”, рух вектора Блоха $\vec{r}$ відбувається в координатній площині “3,2”, тобто конус “розкривається” таким чином, що перетворюється в площину. Саме такий випадок показаний на рис.3.8.

3.11.1. Спостереження оптичної нутації при проходженні лазерного імпульсу крізь резонансно-поглинальне середовище.

Розглянемо поширення імпульсного лазерного випромінювання крізь шар резонансно-поглинального середовища (через ансамбль дворівневих атомів). Нехай в початковий момент часу (безпосередньо перед приходом лазерного імпульсу) ансамбль знаходиться в рівноважному стані. При цьому заселеним є стан з енергією E_1 , що відповідає спрямуванню вектора $\vec{r}$ вгору вздовж осі “3” (рис.3.8). В момент ввімкнення оптичного випромінювання, якому відповідає вектор $\vec{\Omega}$, вектор Блоха $\vec{r}$ почне рухатись в площині “2,3” з кутовою частотою, яка дорівнює частоті Рабі $|\vec{\Omega}| = \Omega_R$ і пропорційна амплітуді напруженості електричного поля світлової хвилі. Припустимо, що тривалість лазерного імпульсу суттєво перевищує період осциляцій Рабі. В процесі повороту вектора $\vec{r}$ збільшується заселеність рівня енергії E_2 . Це означає, що енергія світлової хвилі передається речовині, тобто ансамблю дворівневих атомів. Передача енергії від світлової хвилі до речовини буде проявлятися на експерименті як зменшення інтенсивності світлового потоку на виході з середовища.

Зменшення енергії світлового потоку на виході з речовини., яке супроводжує процес повороту вектора Блоха, буде відбуватися до того моменту, поки кут повороту вектора Блоха не досягне значення π . При цьому вектор Блоха буде спрямований вниз вздовж осі “3”, що відповідає інверсній заселеності ансамблю дворівневих атомів.

Якщо інтенсивність світла, що падає на речовину, залишається незмінною, після проходження положення $\theta = \pi$

рух вектора Блоха буде продовжуватись з незмінною кутовою швидкістю відповідно до рівняння (3.129). Але тепер збільшення кута повороту понад π буде супроводжуватись передачею енергії від речовини до світлової хвилі. Передача енергії від речовини до світлової хвилі буде проявлятись як збільшення інтенсивності світлового потоку на виході з середовища.

Спрощена блок-схема експерименту для спостереження оптичної нутації при поширенні імпульсного лазерного випромінювання крізь речовину наведена на рис.3.10. Випромінювання імпульсного лазера 1 з частотою $\omega = \omega_0$ проходить крізь кювету 2, наповнену газом, і потрапляє на фотоприймач 3. Сигнал з фотоприймача поступає на осцилограф 4. На рисунку наведено дві осцилограми, одна з яких (осцилограма “а”) відповідає пустій кюветі, а друга (осцилограма “б”) – кюветі, наповненій газом. Оптична нутація проявляється на другій осцилограмі як осциляції на верхівці лазерного імпульсу.

Таким чином, під дією світлової хвилі відбувається обертання вектора Блоха в відповідності з рівнянням (3.129), і це обертання, яке називають оптичною нутацією, супроводжується періодичними змінами (осциляціями) інтенсивності світла на виході із шару речовини. Наявність осциляцій в інтенсивності світла, що проходить крізь шар речовини, є проявом явища оптичної нутації.

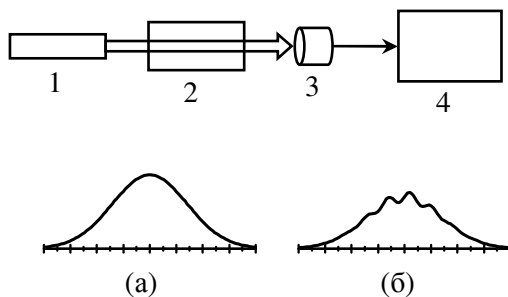


Рис.3.10. Схема експерименту для спостереження оптичної нутації при проходженні лазерного імпульсу крізь речовину.

В випадку резонансу рух вектора Блоха в рухомій системі координат відбувається в площині “3-2” так, що кінець вектора Блоха описує коло. Якщо ж цю траєкторію розглядати в нерухомій системі координат, то траєкторія його руху буде схожою на спіраль, яку представлено на рис.3.11. Це нагадує поведінку вектора кутової швидкості твердого тіла, в тому випадку, коли одночасно спостерігається як прецесія, так і нутація. На підставі розглянутої аналогії і застосовується термін “оптична нутація”.

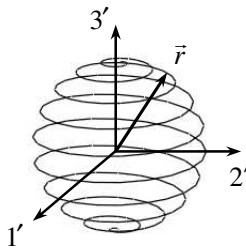


Рис.3.11. Траєкторія руху кінця вектора Блоха в нерухомій системі координат.

Розглянутий метод спостереження оптичної нутації був уперше застосований Хокером і Тангом (G.B. Hocker, C.L. Tang) у 1969 році для спостереження оптичної нутації у газі SF_6 з використанням імпульсного лазера на молекулах CO_2 .

3.11.2. Спостереження оптичної нутації при збудженні резонансної люмінесценції.

Спостерігати оптичну нутацію можна також на експерименті з імпульсним лазерним збудженням резонансної люмінесценції. Спрощену блок-схему експерименту наведено на рис.3.12.

Випромінювання імпульсного лазера 1 збуджує резонансну люмінесценцію атомного ансамблю, який міститься в кюветі 2. Фотоприймач 3 реєструє інтенсивність люмінесценції $I_{\text{Л}}$, а фотоприймач 4 – інтенсивність лазерного збудження I_0 . Досліджується залежність інтенсивності люмінесценції від площі імпульсів лазерного збудження Θ . Площу імпульсу Θ розраховують за даними вимірювань I_0 . Типові результати експерименту наведені на рис.3.13. Осциляції, які спостерігаються на початковій ділянці залежності $I_{\text{Л}}(\theta)$, є проявом оптичної нутації. При обертанні вектора Блоха в площині “3-2” (за умови $\omega = \omega_0$) населеність збудженого стану 2 періодично змінюється від нуля до максимуму (див. рис.2.1), що призводить до відповідних осциляцій в залежності $I_{\text{Л}}$ від Θ (рис.3.13). Ненульові значення $I_{\text{Л}}$ при $\Theta = 2\pi, 4\pi, \dots$ на рис.3.13 зумовлені процесами релаксації, які не були враховані в моделі, але завжди присутні в реальних експериментах.

Оптичну нутацію у резонансній люмінесценції уперше спостерігав Гіббс (Н.М. Gibbs) у 1973 році з використанням пучка атомів рубідію.

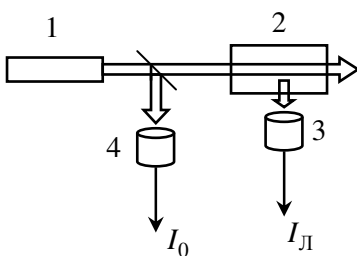


Рис.3.12. Блок-схема експерименту з імпульсним лазерним збудженням резонансної люмінесценції для спостереження оптичної нутації. 1 – імпульсний лазер, 2 – ансамбль дворівневих атомів, 3, 4 – фотоприймачі.

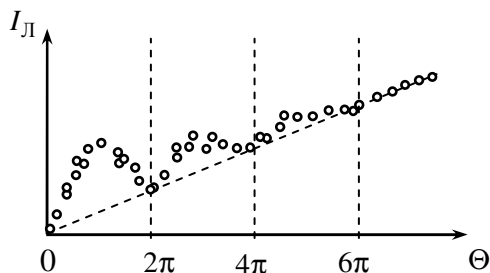


Рис.3.13. Типова залежність інтенсивності резонансної люмінесценції від площі імпульсів лазерного збудження.

3.11.3. Штарківська техніка спостереження оптичної нутації.

Рівняння Блоха (3.129) отримане з використанням певних наближень. Зокрема, при його отриманні було знехтувано процесами поздовжньої і поперечної релаксації. Якби ці процеси дійсно були повністю відсутні в реальних системах, то осциляції в інтенсивності світла на виході з резонансно-поглинального середовища можна було б спостерігати як завгодно довго. В реальності ж завдяки наявності процесів релаксації зазначені осциляції інтенсивності світла можна спостерігати лише протягом інтервалу часу, який не перевищує часу поперечної релаксації T_2 . Внаслідок існування релаксацийних процесів амплітуда осциляцій буде зменшуватись з часом і зникати приблизно за час T_2 . Через наявність процесів релаксації в реальних системах доводиться накладати певні вимоги на умови проведення експериментів по спостереженню оптичної нутації при проходженні світла крізь резонансно-поглинальне середовище. А саме, в таких експериментах бажано використовувати практично прямокутні світлові імпульси,

тривалість переднього фронту яких має бути значно меншою, ніж величина T_2 .

Оскільки формування прямокутних лазерних імпульсів з коротким фронтом є непростю технічною задачею для багатьох типів лазерів, перевагу в таких випадках віддають іншому методу спостереження оптичної нутації. Цей метод використовує швидке налаштування в резонанс з оптичним випромінюванням енергетичних рівнів ансамблю атомів. Для експериментального спостереження осциляцій інтенсивності світла зручно застосувати так звану штарківську техніку. Цей термін свідчить про те, що при виконанні експерименту використовується ефект зсуву енергетичних рівнів під дією електричного поля – ефект Штарка.

Використання штарківської техніки дозволяє застосовувати для спостереження явища оптичної нутації лазери неперервної дії. Спрощена блок-схема експерименту для спостереження осциляцій інтенсивності світлового потоку, зумовлених оптичною нутацією, зображена на рис.3.14. Випромінювання лазера неперервної дії 1 поширюється крізь кювету з газом 2 і потрапляє на фотоприймач 4. До електродів 3 подається напруга у вигляді прямокутних імпульсів, внаслідок чого в комірці з досліджуванним газом періодично вмикається і вимикається електричне поле. Реєструється осцилограма сигналу фотоприймача 4.

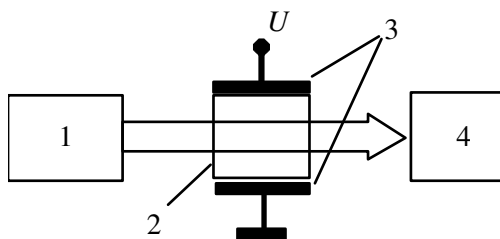


Рис.3.14. Блок-схема експерименту для спостереження оптичної нутації з використанням штарківської техніки. 1 – лазер неперервної дії, 2 – комірka з газом, 3 – електроди для накладання зовнішнього електричного поля, 4 – фотоприймач.

Припустимо, досліджуваний газ містить дві групи атомів, енергетичні рівні яких відповідають рис.3.15. У лівій частині рис.3.15 зображено розташування енергетичних рівнів за відсутності зовнішнього електричного поля. При цьому в резонансі з оптичним випромінюванням знаходиться енергетичний інтервал “0-1”, який відповідає атомам першої групи. Енергетичний рівень 2 відповідає атомам другої групи. При накладанні штарківського електричного поля відбувається зсув енергетичних рівнів. Енергетичний інтервал “0-1”, який відповідає першій групі атомів, виходить з резонансу. Величина напруженості штарківського електричного поля $\mathcal{E}_0$ обирається такою, що умова резонансу виконується для енергетичного інтервалу “0-2”, який відповідає другій групі атомів в ансамблі (рис.3.15).

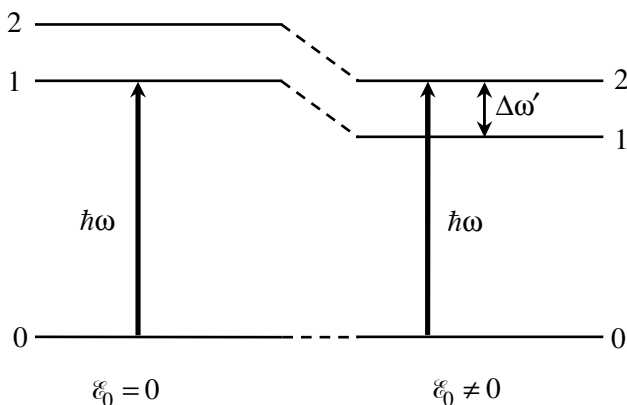


Рис.3.15. Розташування енергетичних рівнів при відсутності ($\mathcal{E}_0 = 0$), та наявності ($\mathcal{E}_0 \neq 0$) штарківського поля.

Типові експериментальні результати представлено на рис.3.16. На нижній кривій рис.3.16 представлена залежність від часу напруженості електричного поля, яке зумовлює штарківський зсув енергетичних рівнів. На верхній кривій представлено залежність інтенсивності лазерного променя, який

пройшов через кювету з газом, від часу. Наявність осциляцій інтенсивності лазерного променя часто називають сигналом оптичної нутації.

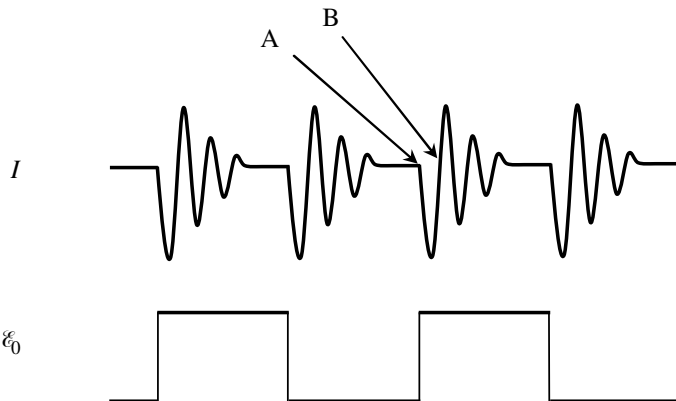


Рис.3.16. Осцилограми сигналів спостереження оптичної нутації з використанням штарківської техніки.

Виникнення осциляцій на осцилограмі I (рис.3.16) зумовлено такими процесами. В момент ввімкнення електричного поля енергетичний інтервал “0-2” (рис.3.15), який відповідає атомам другої групи, попадає в резонанс з оптичною хвилею. При цьому атоми першої групи виходять з резонансу. Вектор Блоха другої групи атомів починає обертатись (рис.3.8). Поворот вектора Блоха в межах від 0 до π супроводжується поглинанням лазерного випромінювання. Енергія від лазерного променя передається атомам другої групи. Подальший поворот вектора Блоха в межах від π до 2π супроводжується появою випромінювання за рахунок зменшення енергії, яку запасли атоми другої групи. Це випромінювання додається до лазерного випромінювання. Внаслідок таких процесів виникають осциляції інтенсивності пучка, що пройшов крізь кювету з газом. Амплітуда осциляцій загасає з часом завдяки процесам релаксації. В момент часу, коли штарківське поле вимикається, енергетичний інтервал “0-2” (рис.3.15) виходить з резонансу з

оптичною хвилею лазера, а енергетичний інтервал “0-1” (рис.3.15) потрапляє в резонанс. Тепер все повторюється, але для вектора Блоха першої групи атомів, яким відповідає енергетичний інтервал “0-1”.

Щойно розглянутий метод був уперше запропонований Бруе та Шумейкером (R.G. Brewer, R.L. Shoemaker) для дослідження газів. Пізніше цей метод з успіхом було застосовано і для твердих тіл (R.M. Shelby, R.M. Macfarlane).

Наприкінці зазначимо, що оптична нутація посідає важливе місце в арсеналі методів лазерної спектроскопії. Зокрема, нутаційний ефект використовується для вимірювання дипольних моментів коливально-обертальних переходів в молекулярних газах.

3.12. Стаціонарний розв’язок рівняння Блоха з урахуванням релаксації

У попередніх параграфах при отриманні рівняння Блоха в нерухомій системі координат (3.118) з рівнянь (3.112)–(3.114) були відкинуті доданки, які описують процеси релаксації. Отримана таким чином модель є справедливою лише за умови, коли у досліджуваній системі можна нехтувати релаксаційними процесами. Наприклад, рівнянням Блоха (3.129) можна користуватись протягом інтервалу часу, який не перевищує час релаксації, тобто $\Delta t \ll T_1, T_2$.

Зараз проаналізуємо випадок, коли релаксацією в системі нехтувати не можна. Виходячи з рівнянь (3.112)–(3.114), можна отримати рівняння Блоха в нерухомій системі координат з урахуванням релаксації у такому вигляді

$$\dot{\vec{R}} = \vec{\Omega}' \times \vec{R} - \mathbf{T}^{-1} \vec{R} + \vec{T}, \quad (3.146)$$

де для компактності запису релаксаційних доданків введено матрицю

$$\mathbf{T}^{-1} = \begin{vmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{vmatrix} \quad (3.147)$$

і вектор

$$\vec{T} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ T_1^{-1} \end{vmatrix}. \quad (3.148)$$

Виходячи з рівняння Блоха (3.146), здійснимо перехід до системи координат, що обертається. Перетворення першого доданку в правій частині рівняння (3.146) було розглянуто вище. Залишається розглянути перетворення другого і третього доданків. Щоб виконати для цих доданків процедуру переходу до системи координат, що обертається, нагадаємо, що перетворення векторів відбувається згідно з формулою (3.119) або

$$\vec{r} = \mathbf{C}^{-1} \vec{R}. \quad (3.149)$$

За загальним правилом перетворення матриць здійснюється шляхом множення відповідної матриці на матрицю перетворення з лівого боку та на обернену матрицю – з правого боку. Можна переконатись, що матриця $\mathbf{T}^{-1}$ комутує з матрицею $\mathbf{C}$, звідки отримаємо

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{T}^{-1} \mathbf{C} = \mathbf{T}^{-1}$$

Крім того, легко побачити, що вектор $\vec{T}$ також залишається незмінним при перетворенні типу (3.149), тобто

$$\mathbf{C}^{-1} \vec{T} = \vec{T}.$$

Таким чином, замість рівняння (3.146) отримаємо рівняння Блоха в рухомій системі координат з урахуванням релаксації

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\Omega} \times \vec{r} - \mathbf{T}^{-1} \vec{r} + \vec{T}. \quad (3.150)$$

Записуючи два останні доданки в явному вигляді, можемо представити рівняння (3.150) в такій формі

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\Omega} \times \vec{r} - \begin{bmatrix} T_2^{-1} r_1 \\ T_2^{-1} r_2 \\ T_1^{-1} (r_3 - 1) \end{bmatrix}. \quad (3.151)$$

Запишемо рівняння руху для окремих компонент вектора Блоха з урахуванням процесів релаксації

$$\dot{r}_1 = -\Omega_3 r_2 - \frac{r_1}{T_2} = -\Delta\omega r_2 - \frac{r_1}{T_2}, \quad (3.152)$$

$$\dot{r}_2 = -\Omega_1 r_3 + \Omega_3 r_1 - \frac{r_2}{T_2} = \kappa\epsilon_0 r_3 + \Delta\omega r_1 - \frac{r_2}{T_2}, \quad (3.153)$$

$$\dot{r}_3 = \Omega_1 r_2 - \frac{r_3 - 1}{T_1} = -\kappa\epsilon_0 r_2 - \frac{r_3 - 1}{T_1}. \quad (3.154)$$

В випадку достатньо тривалої дії оптичного випромінювання сталої інтенсивності доцільно розглянути стаціонарні розв'язки системи рівнянь (3.152)–(3.154), яким відповідає умова

$$\dot{r}_i = 0. \quad (3.155)$$

При виконанні умови (3.155) систему рівнянь (3.152)–(3.154) можна записати в матричному вигляді

$$\begin{bmatrix} -T_2^{-1} & -\Delta\omega & 0 \\ \Delta\omega & -T_2^{-1} & \kappa\epsilon_0 \\ 0 & -\kappa\epsilon_0 & -T_1^{-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -T_1^{-1} \end{bmatrix}. \quad (3.156)$$

Розв'язки цього рівняння мають вигляд

$$r_1 = -\frac{\Delta\omega\kappa\epsilon_0 T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2}, \quad (3.157)$$

$$r_2 = \frac{\kappa\epsilon_0 T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2}, \quad (3.158)$$

$$r_3 = \frac{1 + \Delta\omega^2 T_2^2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2}. \quad (3.159)$$

Співвідношення (3.157)–(3.159) дозволяють зробити висновок, що під дією стаціонарного лазерного випромінювання

в загальному випадку всі три компоненти вектора Блоха набувають відмінного від нуля значення. У конкретному випадку резонансного лазерного випромінювання (за умови $\Delta\omega = 0$) дисперсійна компонента вектора Блоха $r_1 = 0$, а дві інші компоненти не дорівнюють нулю.

3.13. Загасання вільної поляризації

З явищем оптичної нутації тісно пов'язане явище *загасання вільної поляризації* (англійською – free induction decay, FID). В даному випадку під терміном “поляризація” мається на увазі дипольний момент одиниці об'єму середовища. Під дією лазерного випромінювання в середовищі виникає поляризація, яка є сумою дипольних моментів окремих атомів. Після припинення дії лазерного збудження, загасання поляризації відбувається вільно, тобто без зовнішніх впливів і без взаємодії між окремими атомами. Цю обставину – вільне загасання – варто додатково підкреслити, оскільки невиконання цієї умови може призвести до виникнення нових нестационарних ефектів типу надвипромінювання Діке (Dicke R.H.).

Проаналізуємо ефект загасання вільної поляризації, виходячи зі співвідношень (3.157)–(3.159). Оскільки $r_2 \neq 0$, дипольний момент ансамблю, що складається з N атомів, визначається (3.142). Таким чином, у макроскопічного ансамблю атомів є ненульовий макроскопічний дипольний момент, який здійснює коливання з частотою лазерного випромінювання $\omega = \omega_0$. Наявність осцилюючого дипольного моменту призведе до випромінювання ансамблем електромагнітної хвилі з такою ж частотою. При більш докладному розгляді такий макроскопічний випромінювач можна розглядати як сфазований випромінювач з гостро спрямованим випромінюванням. Напрямок поширення хвилі, що випромінюється цим випромінювачем, збігається з напрямком поширення лазерного променя, яким і зумовлена поява макроскопічного дипольного моменту.

При загасанні вільної поляризації ситуація нагадує роботу антен типу сфазованої решітки, які використовуються в деяких радіолокаційних станціях. Такі антени мають певну кількість дипольних випромінювачів, розташованих, наприклад, на площині з фіксованим кроком один від одного. Живлення цих випромінювачів відбувається із заданим зсувом по фазі. Завдяки цьому формується потрібна діаграма спрямованості без застосування великогабаритних антенних дзеркал у вигляді тарілок.

В ролі дипольних випромінювачів в атомному ансамблі при загасанні вільної поляризації протягом часу порядку T_2 виступають окремі атоми, фаза випромінювання яких була задана лазерним випромінюванням у попередні моменти часу. Завдяки цьому формується діаграма спрямованості випромінювання вільної поляризації, подібна до діаграми спрямованості лазерного пучка, який створив цю поляризацію.

Повернемось до розглянутих вище дослідів, в яких спостерігалась оптична нутація з використанням штарківської техніки (рис.3.16). Згідно з рівнянням (3.158), в моменти часу перед перемиканням штарківського поля в атомному ансамблі існує макроскопічна поляризація, зумовлена випромінюванням лазера. Ця поляризація осцилює на частоті ω . В момент вмикання штарківського поля енергетичний рівень 1 (рис.3.15) зсувається в бік менших значень енергії. Внаслідок цього зменшиться до значення $(\omega - \Delta\omega')$ частота електромагнітної хвилі, що випромінюється першою групою атомів ансамблю, для яких $r_2 \neq 0$. Величина $\Delta\omega'$ відповідає зсуву рівня 1 внаслідок вмикання штарківського поля. Макроскопічний дипольний момент, який існує деякий час після вмикання штарківського поля, і є вільною поляризацією.

Одразу після перемикання штарківського поля в досліді, якому відповідає рис.3.16, одночасно з лазерною хвилею з частотою ω існує також хвиля, яку випромінюють атоми, які щойно вийшли з резонансу. Наявність двох електромагнітних хвиль з близькими частотами призведе до появи биття на різницевій частоті $\Delta\omega'$. Це биття проявляється

експериментально як осциляції інтенсивності лазерної хвилі з частотою $\Delta\omega'$ одночасно з осциляціями, які обумовлені оптичною нутацією.

Типовий сигнал загасання вільної поляризації представлено на рис.3.17. На рисунку представлено в розгорнутому вигляді ту частину залежності інтенсивності лазерного випромінювання від часу, яку на рис.3.16 відмічено точками “А” та “В”.

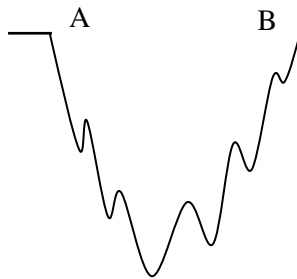


Рис.3.17. Сигнал загасання вільної поляризації. Точки “А” та “В” відповідають точкам “А” та “В” на рис.3.16.

Зазначимо також, що швидке зменшення амплітуди осциляцій в сигналі загасання вільної поляризації обумовлено не лише втратами енергії ансамблю молекул за рахунок випромінювання, а і процесами десинхронізації коливальних окремих осциляторів, що обмежують час життя ансамблю молекул в когерентному стані.

3.14. Насичення поглинання при однорідному розширенні

Явище насичення поглинання при однорідному розширенні було розглянуто вище в главі 1. Тоді для розгляду було застосовано метод кінетичних рівнянь для населеностей енергетичних рівнів в ансамблі дворівневих атомів. Зараз розглянемо явище насичення поглинання, користуючись стаціонарним розв'язком рівняння Блоха з урахуванням релаксації (3.159).

Припустимо, що в ансамблі дворівневих атомів неоднорідне розширення відсутнє, а основний внесок в розширення дає механізм зіткнень. Форму лінії поглинання при зіткнувальному розширенні представимо у вигляді

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}, \quad (3.160)$$

де σ – переріз поглинання, σ_0 – переріз поглинання в максимумі лінії поглинання (без урахування ефекту насичення), T_2 – час поперечної релаксації, який в даному випадку збігається з середнім часом життя атомів між зіткненнями.

Коефіцієнт поглинання представимо як

$$\alpha = \sigma(n_1 - n_2) = \sigma N r_3, \quad (3.161)$$

де враховано (3.137) та (3.119). Підставимо (3.160) та (3.159) у (3.161). Отримаємо

$$\alpha(\omega, \epsilon_0) = \frac{\sigma_0 N}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2}. \quad (3.162)$$

Проаналізуємо отриманий вираз для коефіцієнта поглинання ансамблю дворівневих атомів. Вираз (3.162) дозволяє проаналізувати як спектральну залежність коефіцієнта поглинання, так і залежність його від інтенсивності лазерного світла.

Проаналізуємо залежність коефіцієнта поглинання в максимумі спектральної лінії $\alpha(\omega = \omega_0)$ від інтенсивності світла. З одного боку, користуючись отриманим раніше виразом (1.35), можна отримати вираз для різниці населеностей

$$n_1 - n_2 = \frac{N}{1 + F/F_H},$$

звідки впливає залежність

$$\alpha(\omega_0) = \frac{\sigma_0 N}{1 + F/F_H}. \quad (3.163)$$

З іншого боку, з виразу (3.162) безпосередньо впливає

$$\alpha(\omega_0) = \frac{\sigma_0 N}{1 + \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2}. \quad (3.164)$$

Порівняємо вирази (3.163) та (3.164). В обох цих виразах другий доданок у знаменнику представляє собою безрозмірну інтенсивність лазерного випромінювання, тобто вирази (3.163) та (3.164) збігаються. Таким чином, як рівняння Блоха, так і кінетичні рівняння для населеностей дають однаковий результат для залежності коефіцієнта поглинання ансамблю дворівневих атомів від інтенсивності резонансного лазерного випромінювання.

Тепер проаналізуємо вплив інтенсивності лазерного випромінювання на спектральну залежність коефіцієнта поглинання ансамблю дворівневих атомів. Теорія, побудована на кінетичних рівняннях для населеностей, не дає можливості проаналізувати таку залежність. Скористаємось стаціонарним розв'язком рівняння Блоха з урахуванням релаксації у формі (3.162), яка фактично представляє собою вираз для спектра поглинання ансамблю. Відшукаємо напівширину спектра поглинання (3.162) згідно з умовою (1.8). Отримаємо

$$\Delta\omega_3 = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + I}, \quad (3.165)$$

де $I = \kappa^2 \epsilon_0^2 T_1 T_2$ – безрозмірна інтенсивність лазерного випромінювання.

З виразу (3.165) випливає, що при зіткнувальному розширенні зі зростанням інтенсивності лазерного випромінювання I ширина спектра поглинання $\Delta\omega_3$ збільшується пропорційно $\sqrt{1 + I}$. При малих інтенсивностях лазерного світла $I \ll 1$ вираз (3.165) збігається з отриманим раніше виразом (1.15).

3.15. Отримання рівняння Блоха з рівняння Неймана у представленні взаємодії

Як було показано вище, перехід між представленням Шредінгера і представленням взаємодії здійснюється за допомогою унітарного оператора еволюції (3.47). При цьому хвильові функції перетворюються згідно зі співвідношенням (3.48), оператори перетворюються за правилом (3.51), а рівняння Шредінгера у представленні взаємодії набуває вигляду (3.49).

При зміні представлення змінюється також і вигляд рівняння Неймана (3.94). Користуючись правилом (3.51) для матриці густини і матриць $\mathbf{H}_0$ та $\mathbf{V}$, після нескладних перетворень отримаємо вигляд рівняння Неймана в представленні взаємодії

$$i\hbar\dot{\rho}_{\text{ВЗ}} = [\mathbf{V}_{\text{ВЗ}}, \rho_{\text{ВЗ}}], \quad (3.166)$$

де

$$\rho_{\text{ВЗ}} = \mathbf{S}_0^{-1} \rho \mathbf{S}_0, \quad (3.167)$$

а матриця оператора збурення в представленні взаємодії $\mathbf{V}_{\text{ВЗ}}$ визначається виразом (3.50).

До слова, аналогічно можна переконатись, що в представленні Гейзенберга рівняння Неймана набуває вигляду

$$\dot{\rho}_{\text{Г}} = 0.$$

Зараз скористаємось рівнянням Неймана в представленні взаємодії (3.166) і отримаємо оптичні рівняння Блоха без урахування релаксації.

Матриці оператора еволюції $\mathbf{S}_0$ і оберненого йому оператора $\mathbf{S}_0^{-1}$ мають вигляд

$$\mathbf{S}_0 = \left\| \begin{array}{cc} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) \end{array} \right\|,$$

$$\mathbf{S}_0^{-1} = \left\| \begin{array}{cc} \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_1 t\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_2 t\right) \end{array} \right\|.$$

Згідно з (3.50) та (3.104) матриця оператора збурення в представленні взаємодії $\mathbf{V}_{B3}$ має вигляд

$$\mathbf{V}_{B3} = -\mathcal{E} \left\| \begin{array}{cc} 0 & p_{12} e^{-i\omega_0 t} \\ p_{21} e^{i\omega_0 t} & 0 \end{array} \right\|. \quad (3.168)$$

Потрібно відшукати розв'язки ρ_{mn}^{B3} рівняння Неймана (3.166) з матрицею (3.168). Для елементів матриці густини маємо рівняння

$$i\hbar \dot{\rho}_{11}^{B3} = \mathcal{E} \left(\rho_{12}^{B3} p_{21} e^{i\omega_0 t} - p_{12} \rho_{21}^{B3} e^{-i\omega_0 t} \right)$$

$$i\hbar \dot{\rho}_{12}^{B3} = \mathcal{E} p_{12} \left(\rho_{11}^{B3} - \rho_{22}^{B3} \right) e^{-i\omega_0 t}$$

$$i\hbar \dot{\rho}_{21}^{B3} = -\mathcal{E} p_{21} \left(\rho_{11}^{B3} - \rho_{22}^{B3} \right) e^{i\omega_0 t}$$

$$i\hbar \dot{\rho}_{22}^{B3} = -\mathcal{E} \left(\rho_{12}^{B3} p_{21} e^{i\omega_0 t} - p_{12} \rho_{21}^{B3} e^{-i\omega_0 t} \right)$$

Використаємо заміну змінних (аналогічно (3.111))

$$r_1 = \rho_{12}^{B3} + \rho_{21}^{B3}$$

$$r_2 = i \left(\rho_{12}^{B3} - \rho_{21}^{B3} \right). \quad (3.169)$$

$$r_3 = \rho_{11}^{B3} - \rho_{22}^{B3}$$

Покладемо, як і раніше, $p_{12} = p_{21}$ і шляхом алгебраїчних перетворень отримаємо систему рівнянь

$$\begin{cases} \dot{r}_1 = -(2\kappa \mathcal{E} \sin \omega_0 t) r_3 \\ \dot{r}_2 = (2\kappa \mathcal{E} \cos \omega_0 t) r_3 \\ \dot{r}_3 = (2\kappa \mathcal{E} \sin \omega_0 t) r_1 - (2\kappa \mathcal{E} \cos \omega_0 t) r_2 \end{cases}, \quad (3.170)$$

яку можна представити у компактному вигляді (аналогічно (3.129))

$$\dot{\vec{r}} = \vec{\Omega} \times \vec{r}, \quad (3.171)$$

де вектор $\vec{\Omega}$ має компоненти

$$\Omega_1 = -2\kappa\mathcal{E} \cos \omega_0 t, \quad (3.172)$$

$$\Omega_2 = -2\kappa\mathcal{E} \sin \omega_0 t, \quad (3.173)$$

$$\Omega_3 = 0. \quad (3.174)$$

Отримане рівняння (3.171) є оптичним рівнянням Блоха.

Важливо, що досі не використано явного вигляду залежності напруженості поля $\mathcal{E}$ від часу. Покладемо

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t,$$

підставимо в (3.172), (3.173) і здійснимо усереднення по часу за період світлової хвилі. Отримаємо при умові $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \ll \omega_0$

$$\Omega_1 \approx -\kappa\mathcal{E}_0, \quad (3.175)$$

$$\Omega_2 \approx -\frac{1}{2} \kappa\mathcal{E}_0 \Delta\omega t \quad (3.176)$$

В умовах резонансу $\omega = \omega_0$ можна користуватись співвідношеннями

$$\Omega_1 = -\kappa\mathcal{E}_0,$$

$$\Omega_2 = \Omega_3 = 0,$$

які збігаються з отриманими раніше співвідношеннями (3.130)–(3.132) при $\Delta\omega = 0$.

Таким чином, модель руху вектора Блоха, отримана з рівняння Неймана в представленні взаємодії, практично збігається з відповідною моделлю, отриманою у попередніх параграфах шляхом переходу до системи координат, що обертається.

3.16. Фотонна луна

На рис.3.18-а наведено спрощену блок-схему експерименту по спостереженню фотонної луни. Лазер 1 генерує послідовно два імпульси випромінювання, які спрямовуються на досліджуваний об'єкт 2 (ансамбль дворівневих атомів). Частота лазерного випромінювання збігається з частотою переходу в

атомах ансамблю, тобто має місце поглинання лазерного випромінювання атомами ансамблю. Фотоприймач 3 з осцилографом 4 реєструють лазерне випромінювання, яке проходить крізь досліджуване резонансно-поглинальне середовище.

Припустимо, що в досліджуваному об'єкті поперечна релаксація відбувається як за механізмом зіткнень, так і за механізмом Доплера. Позначимо T_2^* час поперечної релаксації, зумовленої міжатомними зіткненнями. Наближено можна вважати, що величина T_2^* визначається середнім часом вільного пробігу атомів ансамблю.

Ефект Доплера також призводить до поперечної релаксації в ансамблі. Позначимо T_2^D характерний час поперечної релаксації, зумовленої ефектом Доплера. Цей час можна оцінити як величину, обернену до доплерівської ширини відповідної спектральної лінії, тобто $T_2^D \approx 1/\Delta\omega_D$.

Припустимо, в досліджуваному атомному ансамблі доплерівське розширення перевищує розширення внаслідок зіткнень, тобто виконується умова $T_2^D < T_2^*$. Для спостереження фотонної луни в такому атомному ансамблі інтервал часу τ між лазерними імпульсами підбирають таким чином, щоб він не перевищував середній час життя атомів між зіткненнями, але перевищував характерний час доплерівської поперечної релаксації, тобто $T_2^D < \tau < T_2^*$.

Явище, яке одержало назву “фотонної луни”, пояснимо, розглядаючи основні етапи його експериментального спостереження. Ці етапи схематично відображені на рис.3.18-б. На рисунку наведено осцилограми амплітуди напруженості електричного поля світлової хвилі $\mathcal{E}_0(t)$ і амплітуди макроскопічної поляризації ансамблю $\mathcal{P}_0(t)$.

Спочатку на досліджуване середовище спрямовують лазерний імпульс, площа якого дорівнює $\pi/2$, а через час τ –

другий лазерний імпульс, площа якого дорівнює π . На цьому закінчується зовнішній вплив світлового опромінення на кристал. Відгук досліджуваного атомного ансамблю на зовнішнє опромінення показано на рис.3.18-б (осцилограма $\mathcal{R}_0(t)$). Перший лазерний імпульс площею $\pi/2$ переводить атомний ансамбль у когерентний стан. При цьому в ансамблі виникає макроскопічна поляризація, яка зумовлює відповідне випромінювання світла ансамблем протягом часу приблизно T_2^D після закінчення першого лазерного імпульсу. Когерентний стан ансамблю при цьому руйнується.

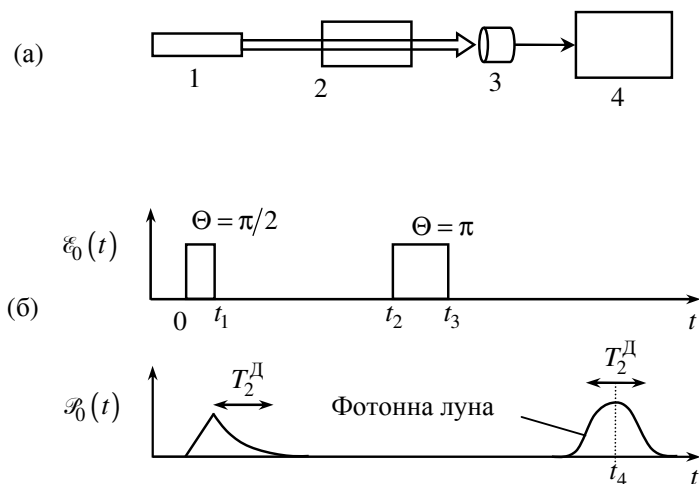


Рис.3.18. Виникнення імпульсу фотонної луни після послідовного опромінення речовини двома лазерними імпульсами: перший – з площею $\pi/2$, другий – з площею π . 1 – імпульсний лазер, 2 – досліджуваний об’єкт, 3 – фотоприймач, 4 – осцилограф.

Через час τ після першого лазерного імпульсу на досліджуване середовище спрямовується другий лазерний імпульс площею π . Цей імпульс не створює когерентного стану

ансамблю і не призводить до виникнення і загасання вільної поляризації.

Через час τ після другого лазерного імпульсу (або через час 2τ після першого лазерного імпульсу) атомний ансамбль “самостійно” випромінює світловий імпульс, який і представляє собою імпульс світлової, або фотонної луни (рис.3.18-б).

Перш ніж перейти до пояснення процесів, які зумовлюють виникнення фотонної луни в атомному ансамблі, зробимо пару зауважень стосовно можливості введення поняття одночастинкової матриці густини і одночастинкового вектора Блоха. У введеному раніше означенні матриці густини (3.58) фігурує величина N – кількість атомів в ансамблі. Оскільки ніяких обмежень на цю величину не накладається, можна формально покласти $N=1$ і з (3.58) отримати

$$\rho_{mm}^{(1)} = (a_n)^* a_m. \quad (3.177)$$

Цей вираз можна розглядати як формальне означення так званої одночастинкової матриці густини. Одночастинкова матриця густини характеризує не ансамбль, а окремий атом.

Користуючись поняттям одночастинкової матриці густини, можна так само формально ввести одночастинковий вектор Блоха $\vec{R}^{(1)}$ за допомогою співвідношень (3.111) і вектор $\vec{r}^{(1)}$ згідно з (3.119). З (3.58), (3.177), (3.111) та (3.119) випливає, що вектор Блоха ансамблю можна представити як суму одночастинкових векторів Блоха окремих атомів

$$\vec{r} = N^{-1} \sum_{k=1}^N \vec{r}^{k(1)}.$$

Таке представлення вектора Блоха ансамблю є досить зручним для інтерпретації явищ фотонної луни, загасання вільної поляризації, тощо. Зокрема, когерентний стан ансамблю атомів можна розглядати як такий, у якого одночастинкові вектори Блоха орієнтовані паралельно один до одного.

Тепер розглянемо фізичні процеси, які відбуваються в досліджуваному атомному ансамблі під дією двох послідовних світлових імпульсів і призводять до виникнення фотонної луни. Для цього скористаємось рис.3.19.

В початковий момент часу (момент $t = 0$ на рис.3.18-б) всі одночастинкові вектори Блоха орієнтовані вгору вздовж осі “3”. Появі першого резонансного світлового лазерного імпульсу із площею $\pi/2$ відповідає вектор $\vec{\Omega}_1$, який орієнтований антипаралельно осі “1”. Під дією цього імпульсу відбувається поворот багаточастинкового вектора Блоха на кут $\pi/2$ (рис.3.19-а).

Одразу після закінчення імпульсу маємо такий стан дворівневих атомів, якому відповідає орієнтація багаточастинкового вектора Блоха вздовж осі “2” (рис.3.19-б).

За наявності неоднорідного розширення спектральної лінії процеси поперечної релаксації для багаточастинкового вектора Блоха дещо відрізняються від аналогічних процесів для одночастинкового вектора. Насправді, наявність неоднорідного розширення спектральної лінії свідчить про те, що резонансна частота для одночастинкових векторів Блоха не є строго фіксованою величиною. Значення резонансної частоти характеризуються певним розподілом, таким самим, як і контур неоднорідно розширеної спектральної лінії. Це призводить до того, що в рухомій системі координат одночастинкові вектори Блоха поведуть себе по-різному.

Ті одночастинкові вектори, для яких резонансна частота збігається із частотою обертання рухомої системи координат, не змінюють з часом своєї орієнтації по відношенню до осі “2”. Ці вектори позначені як вектори “b” на рис.3.19-в. Інші одночастинкові вектори, для яких резонансна частота не дорівнює частоті обертання рухомої системи координат, змінюють з часом свою орієнтацію по відношенню до осі “2”. Вектори із більшою частотою випереджають рух осі “2” рухомої системи координат, це вектори “a” на рис.3.19-в. Вектори із меншою частотою відстають від векторів “b”, вони позначені як вектори “c” на рис.3.19-в. Таким чином, із плином часу одночастинкові вектори Блоха прагнуть рівномірно розподілитись в площині “1, 2”.

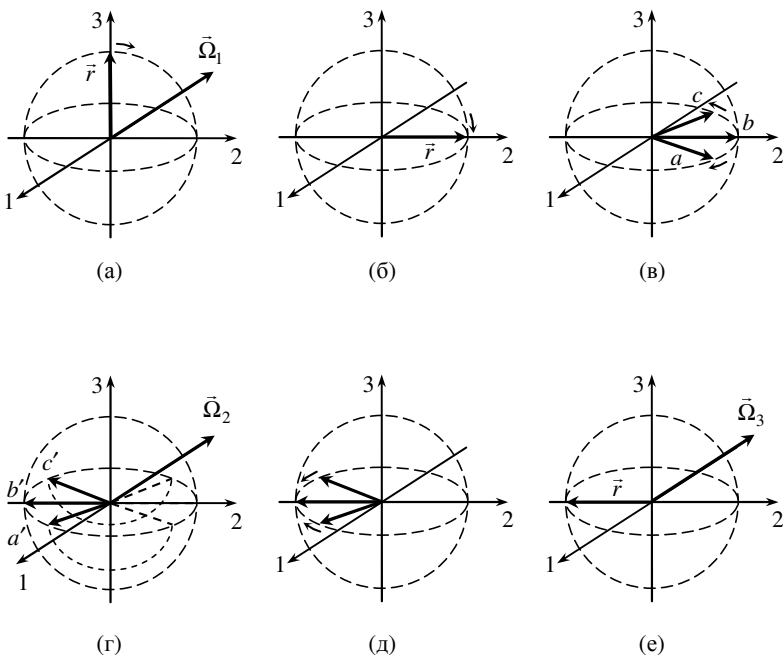


Рис.3.19. Процеси виникнення та загасання вільної поляризації і фотонної луни.

Через часовий інтервал τ після першого імпульсу на ансамбль дворівневих атомів спрямовують другий світловий імпульс із площею π , якому на рис.3.19-г відповідає вектор $\vec{\Omega}_2$. Під дією цього імпульсу кожний одночастинковий вектор Блоха швидко рухається по конічній поверхні так, що кінець вектора описує половину кола. Вектори “a”, “b” і “c” після закінчення дії другого світлового імпульсу, якому відповідає вектор $\vec{\Omega}_2$, займають положення “a’”, “b’” і “c’”, відповідно (рис.3.19-г).

Вектори “a” і “c” до появи другого лазерного імпульсу рухалися в площині “1, 2” по відношенню до вектора “b” за годинниковою та проти годинникової стрілки, відповідно, як показано на рис.3.19-в. Після закінчення дії другого світлового

імпульсу вектори “ a ” і “ c ” продовжують свій рух в площині “1, 2” в тому ж самому напрямку, як показано на рис.3.19-д. Швидкість руху векторів залишається такою, якою вона була до появи другого лазерного імпульсу. За час τ після закінчення дії другого світлового імпульсу вектори “ a ” і “ c ” будуть орієнтовані вздовж вектора “ b ”, тобто всі вектори, які оберталися навколо осі “3” з довільною швидкістю, будуть збігатись з вектором “ b ”.

Для наочності цьому процесу можна поставити в відповідність таку віддалену аналогію із галузі спортивних змагань. Нехай на стартовій лінії кільцевої доріжки стадіону розташувалися спортсмени. Після першого пострілу стартового пістолета стартують всі спортсмени і рухаються в одному напрямку вздовж доріжки кожен із своєю постійною швидкістю. Через деякий час τ в силу різної швидкості руху спортсмени розподіляться практично рівномірно вздовж кільцевої доріжки стадіону, тобто в цей момент система виглядає повністю розупорядкованою. В цей момент лунає другий постріл стартового пістолету. За попередньою домовленістю кожен спортсмен повертається на 180° і продовжує рух в протилежному напрямку, але із тією ж швидкістю. За наступний відрізок часу τ кожен спортсмен подолає такий самий шлях, як і за попередній час τ . Отже через відрізок часу τ після другого пострілу стартового пістолету всі спортсмени незалежно від власної швидкості руху зберуться на стартовій лінії. В цей момент упорядкованість системи відновлюється.

Розглянута спортивна аналогія пояснює процес фазування одночастинкових векторів Блоха в експериментах з оптичною луною. В результаті такого фазування виникає багаточастинковий вектор Блоха, який є антипаралельним щодо осі “2”. Іншими словами, внаслідок розглянутих процесів формується когерентний стан ансамблю атомів, якому відповідає макроскопічний дипольний момент. Завдяки коливанням макроскопічного дипольного моменту виникає імпульс електромагнітного випромінювання, якому на рис.3.19-е відповідає вектор $\vec{\Omega}_3$. Це і є світловий імпульс фотонної луни.

Один з перших експериментів, в якому спостерігалась фотонна луна, був виконаний в 1964 р. із застосуванням імпульсного рубінового лазера (N.A. Kurnit, I.D. Abella, S.R. Hartmann). Для виконання експерименту як об'єкт дослідження використовувався не газ, а кристал рубіну із ваговою концентрацією домішкових іонів Cr^{3+} близько 0.005%. Щоб збільшити час релаксації для іонів хрому в збудженому стані, зразок охолоджувався до температури рідкого гелію. Таке зниження температури зразка супроводжувалося збільшенням ефективного часу релаксації приблизно на три порядки. Проте, разом із збільшенням часу релаксації відбувалося спектральне зміщення спектру поглинання зразка – відомі лінії рубіну R1 і R2 зміщувалися, і умова резонансу із лазерним випромінюванням рубінового лазера не виконувалася.

Подолати цю перешкоду можна було б шляхом охолодження не лише зразка, але й рубінового лазера до температури рідкого гелію. Але забезпечення нормальної роботи рубінового лазера при температурі рідкого гелію виявилось технічно занадто складною задачею. Забезпечити нормальну роботу рубінового лазера вдалося при зниженні його температури до температури рідкого азоту. При цьому виявилось, що спектральне зміщення лінії рубіну R1 майже повністю зумовлено зниженням температури до температури рідкого азоту і є досить незначним при подальшому зниженні температури від рідкого азоту до рідкого гелію. Тому спостерігалось значне перекриття спектру випромінювання лінії R1 рубінового лазера, який був охолоджений до температури рідкого азоту, із спектром поглинання лінії R1 рубінового зразка, який був охолоджений до температури рідкого гелію.

Два імпульси – перший із площею $\pi/2$ і другий із площею π , які необхідні для експерименту, – одержували від рубінового лазера шляхом розщеплення імпульсу генерації на два імпульси з наступною затримкою другого імпульсу за допомогою оптичної лінії затримки.

Фотонну луну вдавалося спостерігати не лише при температурі рідкого гелію, а й при більш високих температурах – до 14°K. При подальшому підвищенні температури фотонна

луна не спостерігалася. Найбільш імовірною причиною цього є хаотичні зсуви фази коливань елементарних дипольних моментів, яким відповідають одночастинкові вектори Блоха. Ці зсуви фази зумовлені взаємодією іонів хрому, які знаходяться в змішаному електронному стані, із коливаннями кристалічної решітки рубіну.

Під час експериментальної ресстрації імпульсу фотонної луни виникає певна проблема. Якщо напрямок поширення імпульсу π (хвильовий вектор $\vec{k}_2$) збігається із напрямком поширення імпульсу $\pi/2$ (хвильовий вектор $\vec{k}_1$), то напрямок поширення $\vec{k}_\phi$ імпульсу фотонної луни також збігається з вказаними двома векторами. Це призводить до того, що один і той самий фотоприймач має реєструвати як потужні лазерні імпульси із площею $\pi/2$ та π , так і відносно слабкий імпульс фотонної луни. Така ситуація може викликати небажану реакцію з боку фотоприймача.

Щоб усунути вказані перешкоди, слід забезпечити поширення імпульсів $\pi/2$ та π під деяким кутом α , як показано на рис.3.20. В цьому випадку напрямок поширення $\vec{k}_\phi$ імпульсу фотонної луни утворює також кут α з напрямком поширення $\vec{k}_2$ імпульсу π , як показано на рис.3.20. Така постановка експерименту дозволяє реєструвати всі імпульси окремими фотоприймачами. Ця умова була виконана в перших дослідах по спостереженню фотонної луни на рубіні. Кут α був невеликим і складав лише 3° .

Розглянемо більш докладно умови виникнення імпульсу фотонної луни у випадку, коли не збігаються напрямки поширення імпульсів $\pi/2$ та π .

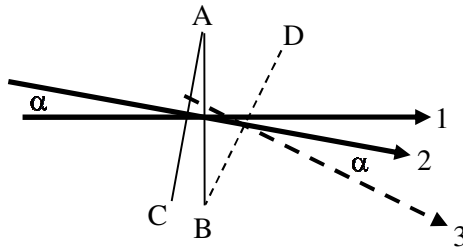


Рис.3.20. Напрямки поширення: 1 - першого імпульсу $\vec{k}_1$ з площею $\pi/2$ і фронтом «AB», 2 – другого імпульсу $\vec{k}_2$ з площею π і фронтом «AC», 3 – імпульсу фотонної луни $\vec{k}_\phi$ з фронтом «BD».

На рис.3.20 позначення «1» та «2» відповідають векторам $\vec{k}_1$ та $\vec{k}_2$, що визначають напрямки поширення імпульсів $\pi/2$ та π . Відрізок «AB», який перпендикулярний до напрямку $\vec{k}_1$, вказує на орієнтацію хвильового фронту імпульсу $\pi/2$. Відрізок «AC», який перпендикулярний до напрямку $\vec{k}_2$, вказує на орієнтацію хвильового фронту імпульсу π .

Будемо вважати, що обидва імпульси мають настільки малу тривалість, що її можна не враховувати. Розглянемо випромінювання імпульсу фотонної луни шаром речовини, який відповідає відрітку «AB» на рис.3.20. В крайні точки A та B шару речовини «AB» фронт імпульсу $\pi/2$ потрапляє в один і той самий момент часу. Починаючи із цього моменту одночастинкові вектори Блоха рухаються, руйнуючи когерентний стан. Будемо вважати, що для точки A часовий інтервал між першим імпульсом з площею $\pi/2$ та другим імпульсом з площею π дорівнює τ . Звідси випливає, що з точки A випромінювання, яке відповідає імпульсу фотонної луни, з'явиться через часовий інтервал τ після дії другого імпульсу на точку A (рис.3.21).

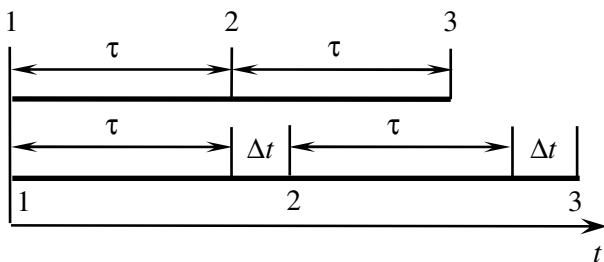


Рис.3.21. «1», «2» - моменти приходу першого та другого імпульсів в точки «А» та «В» (рис.3.20) тонкого шару речовини, відповідно. «3» - момент появи імпульсу фотонної луни з точок «А» та «В».

Для точки В одночастинкові вектори Блоха починають рухатись, руйнуючи когерентний стан, в той же момент часу, що й для точки А. Відмінність від точки А полягає в тому, що в точку В, в порівнянні із точкою А, другий імпульс з площею π приходить із деяким запізненням Δt (рис.3.21). Цей час потрібен другому імпульсу для того, щоб подолати відстань між точками С та В (рис.3.20). Це означає, що для точки В часовий інтервал між першим імпульсом з площею $\pi/2$ та другим імпульсом з площею π дорівнює $(\tau + \Delta t)$ (рис.3.21). Такий самий часовий інтервал потрібен для точки В одночастинковим векторам Блоха після дії другого імпульсу, щоб знову утворити когерентний стан, який забезпечить появу імпульсу фотонної луни (рис.3.21).

Отже випромінювання імпульсу фотонної луни з точки А починається раніше, ніж з точки В (рис.3.21). Часова затримка випромінювання імпульсу фотонної луни з точки В в порівнянні з точкою А дорівнює $2\Delta t$. За цей час із точки А випромінювання, що відповідає імпульсу фотонної луни, подолає відстань AD, яка вдвічі більше відстані СВ (рис.3.20). Відрізок прямої BD відповідає фронту імпульсу фотонної луни.

Його можна побудувати, використовуючи принцип Гюйгенса-Френеля. Вектор «3», перпендикулярний до відрізка прямої BD, відповідає напрямку поширення імпульсу фотонної луни $\vec{k}_\phi$. З умови AD=2CB випливає, що кут між векторами «3» - $\vec{k}_\phi$ і «2» - $\vec{k}_2$ дорівнює куту між векторами «2» - $\vec{k}_2$ і «1» - $\vec{k}_1$, як показано на рис.3.20.

Фотонна луна може спостерігатися не лише в кристалічних зразках, а й в газоподібних.

Для спостереження фотонної луни в газоподібному середовищі в одному з перших експериментів було використано молекули гексафториду сірки SF₆. Необхідні для експерименту імпульси із площею $\pi/2$ та π із довжиною хвилі 10,6°мкм одержували від двох незалежних лазерів на молекулах CO₂. Затримка 2τ між імпульсом $\pi/2$ та імпульсом фотонної луни змінювалась від 3°мкс до 9°мкс. Поступове збільшення часу затримки супроводжувалося експоненціальним зменшенням амплітуди імпульсу фотонної луни.

Явище фотонної луни можна спостерігати із застосуванням штарківської техніки, подібно до того, як це було зроблено в випадку спостереження явища оптичної нутації. Схема експериментальної установки подібна до представленої на рис.3.14.

Розглянемо конкретний приклад. В експерименті використано лазер неперервної дії на молекулах CO₂, який генерує випромінювання із довжиною хвилі 9,5 мкм. Це випромінювання викликає перехід в межах коливальної смуги ν_3 молекули ¹³CH₃F між станами $J, K = 4, 3 \rightarrow J, K = 5, 3$, де квантові числа J та K характеризують обертальний момент імпульсу молекули та його проекцію на вісь симетрії молекули, відповідно.

Переходи, які відбуваються в системі, пояснює рис.3.15. При відсутності штарківського поля лазерне випромінювання викликає переходи між рівнями «0» і «1» (рис.3.15). Наявність штарківського поля забезпечує резонанс між рівнями «0» і «2» (рис.3.15).

Перший імпульс штарківського поля (крива б, рис.3.22) відповідає імпульсу $\pi/2$. Другий імпульс штарківського поля (крива б, рис.3.22), який з'являється через часовий інтервал τ , має вдвічі більшу тривалість і відповідає імпульсу π . Через часовий інтервал τ після другого імпульсу з'являється імпульс фотонної луни, який має на перший погляд дещо незвичний вигляд. Форма імпульсу зумовлена тим, що спостерігається биття між двома хвилями: одна хвиля – це випромінювання лазера неперервної дії, а друга хвиля – це хвиля фотонної луни, яка має дещо іншу частоту. Частотний зсув хвилі фотонної луни відповідає відстані між рівнями “1” і “2” (рис.3.15), що залежить від напруженості штарківського поля. Дійсно, збільшення напруженості штарківського поля від 35 В/см до 60 В/см призводить до збільшення відстані між рівнями “1” і “2” (рис.3.15) і відповідного збільшення частоти биття майже вдвічі (крива в, рис.3.22).

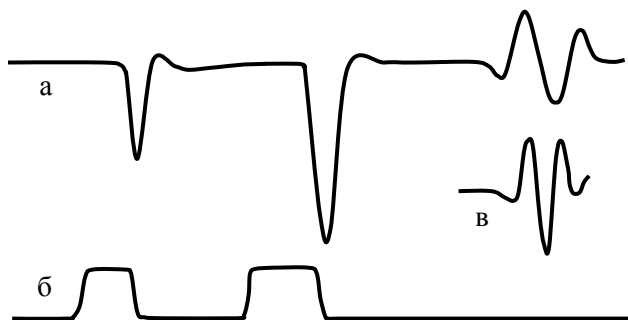


Рис.3.22. Спостереження фотонної луни на молекулах газу із використанням штарківської техніки. Осцилограма “а” відповідає інтенсивності лазерного випромінювання, яке проходить через штарківську комірку. Крива “б” відповідає залежності від часу величини штарківського поля, яке прикладене до штарківської комірки (рис.3.14). Крива “в” відповідає сигналу фотонної луни в випадку підвищеної напруженості штарківського поля.

Вище було вказано, що лазерне випромінювання викликає перехід між станами $J, K = 4, 3 \rightarrow J, K = 5, 3$ в межах коливальної смуги ν_3 молекули $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Природно при відсутності штарківського поля цей перехід зіставити із переходом $"0" \rightarrow "1"$ (рис.3.15). Природним може здаватися також припущення, що перехід $"0" \rightarrow "2"$ (рис.3.15) відповідає якимсь іншим квантовим числам. Насправді обидва переходи – і перехід $"0" \rightarrow "1"$, і перехід $"0" \rightarrow "2"$ (рис.3.15) – відповідають переходу між станами $J, K = 4, 3 \rightarrow J, K = 5, 3$.

Слід врахувати ту обставину, що взаємодія лазерного випромінювання відбувається не з усіма молекулами газу $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, а лише з тими, проекція швидкості яких на напрямок поширення лазерної хвилі забезпечує резонансну взаємодію із вказаним переходом. Під дією штарківського поля виникає зсув енергетичного рівня. В той же час частота лазерного променя залишається незмінною. При наявності енергетичного зсуву, який дорівнює відстані між рівнями $"1"$ і $"2"$, взаємодія лазерного променя відбувається з іншою групою молекул $^{13}\text{CH}_3\text{F}$, яка характеризується іншим значенням проекції швидкості руху на напрямок поширення лазерної хвилі. Можна сказати, що з лазерним променем взаємодіють ті молекули, для яких штарківський зсув рівнів компенсується доплерівським зсувом.

3.17. Надвипромінювання Діке

Вище були розглянуті приклади фізичних явищ, у яких після закінчення імпульсу резонансного лазерного збудження ансамблю дворівневих атомів релаксація когерентного стану відбувається за відсутності взаємодії між окремими атомними дипольними моментами. У таких випадках макроскопічний дипольний момент ансамблю прийнято називати вільною поляризацією. Загасання вільної поляризації за умови відсутності взаємодії між атомними дипольними моментами іноді називають вільнопрецесуючим дефазуванням.

Випромінювання ансамблю, яке виникає в процесі загасання вільної поляризації, має характерні особливості. Розглянемо ансамбль з N атомів у когерентному стані. Позначимо p дипольний момент окремого атома. Оскільки у когерентному стані дипольні моменти атомів в ансамблі осцилюють сфазовано, дипольний момент ансамблю можна представити як $\mathcal{P} = Np$. Згідно з формулою Герца, потужність випромінювання ансамблю дорівнює

$$W = \frac{2}{3c^3} |\ddot{\mathcal{P}}|^2 = \text{const} \cdot N^2. \quad (3.178)$$

Важливо, що потужність випромінювання ансамблю в когерентному стані пропорційна квадрату кількості частинок в ансамблі і не дорівнює сумі потужностей випромінювання окремих атомів.

На відміну від когерентного стану, потужність випромінювання ансамблю несфазованих диполів прямо пропорційна кількості частинок в ансамблі і дорівнює сумі потужностей випромінювання окремих диполів.

Згадана особливість $W \sim N^2$ свідчить про суттєву відмінність випромінювання ансамблю в когерентному стані від випромінювання в некогерентному стані.

Ще більш цікава ситуація виникає тоді, коли в когерентному стані ансамблю має місце суттєва взаємодія між окремими атомними диполями. Цю ситуацію уперше проаналізував Діке (R.H. Dicke) у 1954 р.

Розглянемо ансамбль N атомів, які знаходяться в збуджених стаціонарних станах. Створити такий ансамбль можна, наприклад, за допомогою імпульсу резонансного лазерного випромінювання площею π . Після закінчення імпульсу лазерного збудження ансамбль знаходиться в некогерентному стані і не має макроскопічної поляризації. На експерименті такий ансамбль зазвичай демонструє експоненційне загасання резонансної люмінесценції з характерним часом T_1 . При цьому можна вважати, що потужність випромінювання кожного окремого диполя також релаксує експоненційно з часом T_1 і

потужність люмінесценції ансамблю дорівнює сумі потужностей випромінювання окремих диполів.

Незвична ситуація виникне тоді, коли концентрація атомів в ансамблі достатньо велика і коли атомні диполі взаємодіють один з одним в процесі загасання. Припустимо, атомні диполі взаємодіють один з одним через посередництво поля їх випромінювання. Тоді кожен атом “відчуває” осциляції диполів сусідніх атомів, і за певних умов може скластись така ситуація, коли коливання атомних диполів почнуть сфазовуватись в процесі загасання завдяки взаємодії один з одним. При цьому кажуть про самонаведення кореляцій між моментами переходів у випромінювачах, які розділені у просторі і взаємодіють через посередництво поля випромінювання. Завдяки самонаведенню кореляцій між атомними диполями через певний час після закінчення імпульсу лазерного збудження в ансамблі самочинно (спонтанно) виникне когерентний стан з відповідною макроскопічною поляризацією. Випромінювання, яке супроводжує цей когерентний стан, отримало назву *надвипромінювання Діке*.

Важливо, що встановлення кореляцій між диполями при виникненні надвипромінювання Діке відбувається спонтанно в процесі випромінювання. Цим надвипромінювання Діке суттєво відрізняється від випромінювання при загасанні вільної поляризації, коли сфазування зумовлене зовнішньою накачкою.

Виникнення надвипромінювання Діке – це нестационарний процес. Таке випромінювання виникає, коли час, необхідний для самонаведення кореляцій між атомними диполями, менший за T_2 і T_1 . Крім того, час прольоту фотона через середовище також повинен бути значно меншим за T_2 і T_1 .

Докладний теоретичний опис процесу виникнення надвипромінювання Діке досить громіздкий, тому ми обмежимося лише наведеним вище якісним поясненням. Крім того, можна навести певні міркування, користуючись моделлю оптичного рівняння Блоха. Після закінчення π -імпульсу лазерного збудження вектор Блоха ансамблю спрямований вертикально вниз у системі координат, що обертається. В процесі поздовжньої релаксації атоми випромінюють

резонансну люмінесценцію, в результаті чого в ансамблі виникає електромагнітне поле на резонансній частоті. Згідно з моделлю оптичного рівняння Блоха, за наявності електромагнітного поля виникає відповідний вектор $\vec{\Omega}$, пропорційний амплітуді напруженості електричного поля $\mathcal{E}_0$. Згідно з рівнянням Блоха, вектор $\vec{\Omega}$ стимулює поворот вектора Блоха, що у свою чергу стимулює випромінювання резонансної люмінесценції атомами. Зростання потужності люмінесценції призводить до збільшення вектора $\vec{\Omega}$ і т.д. Процес набуває властивостей лавини, що супроводжується народженням потужного імпульсу надвипромінювання Діке.

Надвипромінювання Діке спостерігається на експерименті як потужний короткий імпульс на фоні загасання некогерентного спонтанного випромінювання (рис.3.23). Пікова інтенсивність випромінювання в імпульсі надвипромінювання Діке на декілька порядків перевищує інтенсивність некогерентного спонтанного світіння. Наприклад, співвідношення цих інтенсивностей може сягати 10^{10} .

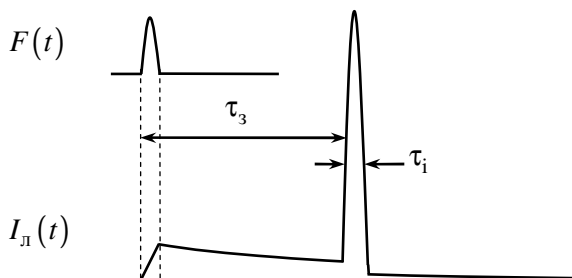


Рис.3.23. Осцилограми надвипромінювання Діке. $F(t)$ – імпульс лазерного збудження площею π ; $I_{\text{л}}(t)$ – загасаюча люмінесценція і імпульс надвипромінювання Діке.

Стосовно тривалості імпульсу надвипромінювання Діке, можна навести такі міркування. Загальний запас енергії ансамблю можна оцінити як $E = N\hbar\omega_0$. Якщо уся ця енергія

випромінюється у вигляді імпульсу надвипромінювання Діке тривалістю τ_i , то потужність випромінювання можна оцінити як

$$W = \frac{N\hbar\omega_0}{\tau_i}.$$

З іншого боку, потужність при когерентному

випромінюванні може бути представлена виразом (3.178). Звідси випливає, що тривалість імпульсу обернено пропорційна кількості частинок в ансамблі, $\tau_i \sim N^{-1}$, що є характерною ознакою надвипромінювання Діке.

Теорія надвипромінювання Діке дозволяє також оцінити час затримки виникнення імпульсу як

$$\tau_3 \sim \tau_i \ln N. \quad (3.179)$$

Таким чином, для надвипромінювання Діке характерна квадратична залежність потужності від кількості частинок в ансамблі, обернено пропорційна залежність тривалості імпульсу від N , і час затримки виникнення імпульсу згідно з (3.179).

Слід також зазначити, що в літературі іноді надвипромінюванням називають не тільки надвипромінювання Діке, але будь-яке випромінювання сфазованих випромінювачів, для яких справедливе співвідношення $W \sim N^2$.

3.18. Теорема площ Мак-Кола - Хана

Розглянемо поширення електромагнітної хвилі в резонансно-поглинальному середовищі. Як основне рівняння для електричної складової електромагнітної хвилі використаємо хвильове рівняння

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2}. \quad (3.180)$$

В подальшому застосуємо декілька спрощень. Оскільки нас цікавить лише хвиля з лінійною поляризацією, то далі будемо записувати рівняння в скалярному вигляді. Обмежимося також розглядом хвилі, яка поширюється вздовж осі x . Крім того,

будемо вважати, що $\mu = 1$. За таких обмежень замість рівняння (3.180) можна використовувати спрощене рівняння

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} + 4\pi \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \right), \quad (3.181)$$

де враховано співвідношення

$$\mathcal{E}\mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi P.$$

Дуже часто для електричної складової $\mathcal{E}$ електромагнітної хвилі і хвилі поляризації використовують співвідношення

$$\mathcal{E} = \text{Re } \mathcal{E}_0 \exp[-i(\omega t - kx)], \quad (3.182)$$

$$P = \text{Re } P_0 \exp[-i(\omega t - kx + \phi)], \quad (3.183)$$

де ϕ – зсув фази хвилі поляризації по відношенню до електромагнітної хвилі. Математичні вирази (3.182) та (3.183) містять комплексні величини. Фізичним величинам $\mathcal{E}$ та P будуть відповідати лише дійсні частини цих виразів. Якщо математичні операції над (3.182) та (3.183) є лінійними, то можливо нехтувати символом Re і виконувати всі операції над комплексними величинами. Дійсна частина в остаточному виразі і буде відповідати шуканій фізичній величині. Якщо ж доводиться мати справу з нелінійними операціями, то треба використовувати дійсні величини і всі операції виконувати над ними.

В зв'язку з цим замість (3.182) та (3.183) можна було б застосувати вирази

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos(\omega t - kx),$$

$$P = P_0 \cos(\omega t - kx + \phi),$$

але використання тригонометричних функцій супроводжується алгебраїчними ускладненнями. Тому часто віддають перевагу виразам

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \{ \mathcal{E}_0 \exp[-i(\omega t - kx)] + \text{к.с.} \}, \quad (3.184)$$

$$P = \frac{1}{2} \{ P_0 \exp[-i(\omega t - kx + \phi)] + \text{к.с.} \}, \quad (3.185)$$

де скорочення “к.с.” означає, що другий доданок в фігурних дужках є комплексно спряженим до першого доданку.

Вирази (3.184) та (3.185) будемо розглядати як можливі розв’язки рівняння (3.181). Знаходячи похідні в загальному випадку слід мати на увазі ту можливість, що амплітуди розглядуваних хвиль залежать як від просторової координати x , так і від часу t . Відповідні похідні мають наступні значення:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x^2} &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial \mathcal{E}_0}{\partial x} - k^2 \mathcal{E}_0 \right) \exp[-i(\omega t - kx)] + \text{к.с.} \right\}, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial t^2} - 2i\omega \frac{\partial \mathcal{E}_0}{\partial t} - \omega^2 \mathcal{E}_0 \right) \exp[-i(\omega t - kx)] + \text{к.с.} \right\}, \\ \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 P_0}{\partial t^2} - 2i\omega \frac{\partial P_0}{\partial t} - \omega^2 P_0 \right) \exp[-i(\omega t - kx + \phi)] + \text{к.с.} \right\}.\end{aligned}$$

Щоб спростити подальші розрахунки, використаємо наступні наближення. Для другої похідної по координаті від амплітуди електромагнітної хвилі приймаємо

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial x^2} \approx 0.$$

Таке наближення еквівалентне припущенню, що на відрізку шляху такого ж порядку, як довжина хвилі, можливі зміни амплітуди електромагнітної хвилі можна апроксимувати лінійним законом.

Наступне наближення відповідає припущенню, згідно з яким зміни амплітуди електромагнітної хвилі за період коливання є значно меншими, ніж амплітуда хвилі. При такому припущенні виконується нерівність

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}_0}{\partial t} \right) \frac{2\pi}{\omega} \ll \mathcal{E}_0,$$

що дозволяє вважати

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial t^2} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}_0}{\partial t} \approx 0.$$

Аналогічні припущення вважаємо справедливими і для хвилі поляризації.

Якщо використати всі зроблені припущення, то рівняння (3.181) буде мати вигляд

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial x} \sin(\omega t - kx) = -2\pi k P_0 \cos(\omega t - kx + \phi), \quad (3.186)$$

в якому використано співвідношення

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3.187)$$

Рівняння (3.187) є справедливим, якщо показник заломлення середовища, в якому поширюється електромагнітна хвиля, задовольняє умові $n=1$. В розглядуваному випадку обговорюється поширення хвилі в резонансно поглинаючому середовищі, тобто $\omega = \omega_0$, частотна ділянка належить до тієї області аномальної дисперсії, де $n=1$.

В випадку резонансу зсув фази для хвилі поляризації має значення $\phi = -\frac{\pi}{2}$, отже рівняння (3.186) набуває вигляду

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial x} = -2\pi k P_0. \quad (3.188)$$

Наступне перетворення рівняння (3.188) пов'язане з тим, що використовується функціональний зв'язок величин ξ_0 та P_0 з площею імпульсу Θ . Скористаємось означенням (3.136) і наближенням прямокутного імпульсу, згідно з яким площу імпульсу можна представити як добуток ефективної тривалості світлового імпульсу τ_i на амплітуду світлового поля ξ_0 . Виходячи з таких міркувань, одержимо

$$\Theta = \kappa \xi_0 \tau_i = \frac{P_{12}}{\hbar} \xi_0 \tau_i, \quad (3.189)$$

тобто

$$\xi_0 = \frac{\Theta \hbar}{\tau_i P_{12}}.$$

Використовуючи вираз (3.189) і рівняння (3.145), представимо диференційне рівняння (3.188) як

$$\frac{d\Theta}{\sin \Theta} = -\frac{1}{2}\alpha dx, \quad (3.190)$$

де

$$\alpha = \frac{4\pi N\omega p_{12}^2}{\hbar c} \tau_i. \quad (3.191)$$

В співвідношення (3.191) входить величина τ_i , яка визначає тривалість лазерного імпульсу. На перший погляд складається враження, що цю величину можна обирати довільною, від дуже малих значень до великих. Насправді є певні обмеження, які обумовлені використаними наближеннями при одержанні даної формули. З боку малих значень обмеження обумовлене періодом оптичних коливань, у відповідності з чим має виконуватися нерівність

$$\tau_i \gg 2\pi/\omega.$$

З боку великих значень також існує обмеження. В даному випадку обмеження пов'язане з використанням наближених рівнянь, в яких не враховуються процеси релаксації. Найбільшим із можливих можна вважати значення T_2 – час життя когерентного стану, тобто час релаксації дипольного моменту до рівноважного нульового значення. Це значення має бути використаним і в тих випадках, коли ансамбль атомів знаходиться під впливом світла постійної інтенсивності, що здебільшого реалізується в експериментах із світловими потоками відносно малої інтенсивності. В цьому випадку в (3.189) має бути зроблена заміна: величину τ_i слід замінити на T_2 . Врахування вказаних обмежень веде до того, що в вираз (3.191) має бути введена корекція, в результаті якої він набуває вигляду

$$\alpha = \frac{4\pi N\omega p_{12}^2}{\hbar c} T_2. \quad (3.192)$$

Наведений досить детальний шлях одержання формули (3.192) дозволяє побачити вплив певних наближень на остаточний вигляд формул.

Розв'язок рівняння (3.190) має вигляд

$$\operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} = \operatorname{tg} \frac{\Theta_0}{2} \exp\left(-\frac{\alpha x}{2}\right), \quad (3.193)$$

де площа імпульсу є функцією від координати, тобто $\Theta = \Theta(x)$, $\Theta_0 = \Theta(0)$ – площа імпульсу на вході у світлопоглинальне середовище при $x = 0$.

Математичний вираз (3.193) найбільш стисло представляє собою *теорему площ Мак-Кола - Хана* (S.L. McCall and E.L. Hahn) і дозволяє визначити зміни площі імпульсу під час його поширення в резонансно-поглинальному середовищі.

3.19. Самоіндукована прозорість

Розглянемо деякі наслідки, які випливають з теореми площ Мак-Кола – Хана згідно з виразом (3.193).

Припустимо, що ансамбль атомів освітлюється світловим потоком малої інтенсивності. Малому значенню амплітуди світлової хвилі згідно з (3.189) відповідає мале значення площі імпульсу Θ . Це означає, що в (3.193) тангенс можна замінити його аргументом. Замість (3.193) одержимо

$$\Theta = \Theta_0 \exp\left(-\frac{\alpha x}{2}\right). \quad (3.194)$$

Якщо обидві частини цього рівняння піднести до квадрату і використати співвідношення (3.189), то одержимо добре відомий закон Бера

$$I = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (3.195)$$

згідно з яким інтенсивність світла, що поширюється в світлопоглинальному середовищі, зменшується за експоненціальним законом. Коефіцієнт поглинання α характеризує швидкість спадання інтенсивності світла при його поширенні в середовищі. Якщо x вимірюється, наприклад, в см, то безрозмірність показника експоненти в (3.195) буде забезпечена, якщо α вимірюється в см^{-1} .

Проаналізуємо випадки, коли значення $\Theta/2$ є настільки великими, що тангенс у (3.193) не можна замінювати його аргументом. Нехай значенню координати $x=0$ відповідають аргумент $\Theta_0/2$ і функція $\text{tg}(\Theta_0/2)$, які позначені точкою “1” на рис.3.24. Із зростанням координати x значення функції $\text{tg}(\Theta/2)$ згідно з рівнянням (3.193) буде поступово зменшуватися. Це зменшення буде супроводжуватися рухом точки “1” вздовж графіку (рис.3.24) в напрямку, вказаному стрілкою біля точки “1”. Коли точка “1” досягне нульового значення функції $\text{tg}(\Theta/2)$, то аргумент $\Theta/2$ функції також буде дорівнювати нулю.

Інша ситуація реалізується в випадку, коли значенню координати $x=0$ відповідають аргумент $\Theta_0/2$ і функція $\text{tg}(\Theta_0/2)$, які позначені точкою “2” на рис.3.24. Із зростанням координати x значення функції $\text{tg}(\Theta/2)$, як і в попередньому випадку, буде зменшуватися. В цьому випадку зменшення буде супроводжуватися рухом точки “2” вздовж графіку в напрямку, вказаному стрілкою біля точки “2”. При цьому, коли точка “2” досягне нульового значення функції $\text{tg}(\Theta/2)$, то аргумент $\Theta/2$ цієї функції вже не буде дорівнювати нулю. В цьому випадку нульовому значенню функції $\text{tg}(\Theta/2)$ відповідає $\Theta=2\pi$. Аналогічна ситуація має місце і для початкових значень функції та аргументу, яким відповідає точка “3” на рис.3.24.

Щойно розглянуту ситуацію можна також пояснити іншим чином. Представимо рівняння (3.193) в вигляді

$$\Theta(x) = 2\arctg[\text{tg}(\Theta/2)\exp(-\alpha x/2)] \quad (3.196)$$

і побудуємо графіки залежності функції $\Theta(x)$ для двох різних початкових значень площі імпульсу Θ_0 при $x=0$, рис.3.25.

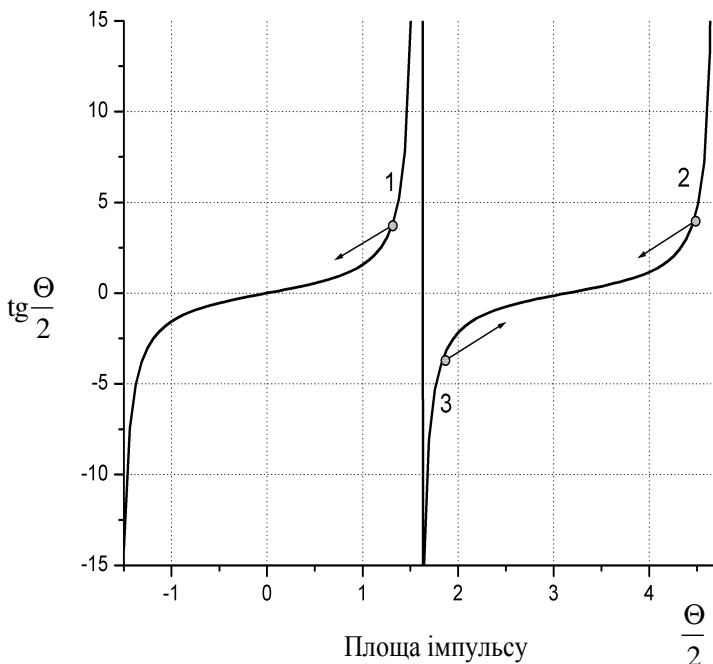


Рис.3.24. Графіки функції $\text{tg}(\Theta/2)$. Точками 1–3 позначені початкові значення функції і її аргументу. Стрілки біля відповідних точок показують “напрямок” змін функції згідно з формулою (3.193) при зростанні координати x в показнику експоненти.

Крива 1 на рис.3.25 відповідає випадку, коли площа імпульсу на вході в резонансно поглинаюче середовище трохи менша від π і дорівнює $\Theta_0 = \pi - 0.1$. При цьому реалізується ситуація, яка відповідає точці “1” на рис.3.24. Поширення імпульсу в середовищі, тобто зростання x , супроводжується зменшенням до нульового значення як функції $\text{tg}(\Theta/2)$, так її аргументу $\Theta/2$.

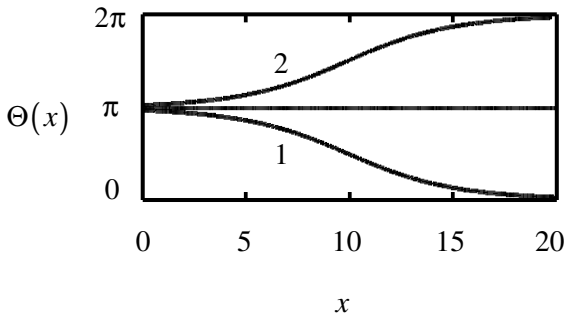


Рис.3.25. Зміна площі імпульсу $\Theta(x)$ при поширенні світла в резонансно-поглинальному середовищі у випадку різних початкових ($x = 0$) значень площі імпульсу: крива (1) – ($\Theta_0 = \pi - 0.1$); крива (2) – ($\Theta_0 = \pi + 0.1$). В обох випадках коефіцієнт поглинання однаковий і дорівнює $\alpha = 0.3$.

Крива 2 на рис.3.25 відповідає випадку, коли площа імпульсу на вході в резонансно поглинаюче середовище трохи більша від π і дорівнює $\Theta_0 = \pi + 0.1$. При цьому реалізується інша ситуація, яка відповідає точці “3” на рис.3.24. Зростання координати x при поширенні імпульсу в середовищі супроводжується в відповідності із (3.193) зменшенням до нульового значення функції $|\operatorname{tg}(\Theta/2)|$, але її аргумент при цьому збільшується до значення, яке відповідає $\Theta = 2\pi$.

На рис.3.26 представлені узагальнені графіки залежності площі імпульсу від координати x при поширенні електромагнітної хвилі в резонансно-поглинальному середовищі. Якщо початкове значення площі імпульсу менше π , то при зростанні x площа імпульсу прямує до нульового значення. Якщо ж початкове значення площі імпульсу більше π , то при зростанні координати x площа імпульсу прямує до найближчого значення $2\pi, 4\pi, 6\pi$ і т.д.

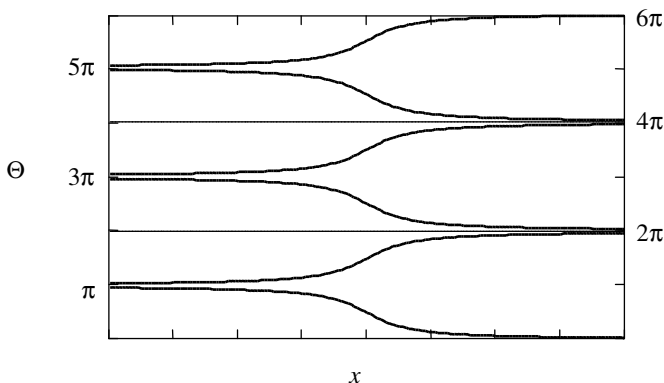


Рис.3.26. Узагальнені графіки залежності площі імпульсу Θ від координати x при поширенні електромагнітної хвилі в резонансно-поглинальному середовищі. Характер змін площі імпульсу із зростанням координати x залежить від початкової площі імпульсу.

Отриманий результат свідчить про те, що існують стійкі імпульси, площа яких є кратною до 2π . Такий імпульс в межах використаних наближень не змінює своєї площі при поширенні в резонансно-поглинальному середовищі. Це явище називають *самоіндукованою прозорістю* (self-induced transparency). Якісно його можна пояснити таким чином. Згідно з рівнянням Блоха під дією резонансного імпульсу із площею π на ансамбль незбуджених атомів вектор Блоха здійснює поворот на 180° . Як вже було зазначено, така орієнтація вектора Блоха відповідає 100% заселенню рівня “2” – збудженого рівня енергії дворівневого атома. В цьому випадку енергія електромагнітного поля переходить в енергію ансамблю атомів. Якщо на такий ансамбль попадає наступний імпульс із площею π , то ансамбль атомів повертається в основний стан за рахунок вимушених переходів, а енергія ансамблю перетворюється в енергію електромагнітного поля і додається до енергії цього імпульсу. Таким чином, енергія першої половини імпульсу із площею 2π витрачається на збудження атомів, а під дією другої половини 2π -імпульсу енергія ансамблю атомів знов перетворюється в

енергію електромагнітного поля за рахунок вимушених переходів.

В межах використаних наближень 2π -імпульс електромагнітної хвилі поширюється в вигляді самотньої хвилі без втрат енергії в резонансно-поглинальному середовищі. Така стійка самотня хвиля має назву “солітон”.

Дані результати одержані в наближенні прямокутного лазерного імпульсу. Використовуючи висновок про формування в середовищі імпульсу в вигляді стійкої самотньої хвилі, можна визначити форму цього імпульсу та швидкість його поширення.

Поширення будь якої хвилі вздовж осі x можна представити в вигляді функції, яка залежить від аргументу u , що має вигляд

$$u = t - x/v,$$

де v – швидкість поширення. Якщо мова йде про поширення хвилі, яка відповідає окремому імпульсу, то v має зміст групової швидкості. Маючи на увазі 2π -імпульс, величину ξ_0 в цьому випадку слід розглядати як огинаючу імпульсу, який характеризується певною формою, тобто

$$\xi_0 = \xi_0(t - x/v) = f(u). \quad (3.197)$$

На підставі (3.197) можна записати

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial x} = \frac{\partial \xi_0}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial \xi_0}{\partial t} = \frac{\partial \xi_0}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (3.198)$$

Враховуючи, що $\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{v}$, $\frac{\partial u}{\partial t} = 1$, одержимо

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial x} = -\frac{1}{v} \frac{\partial \xi_0}{\partial t}. \quad (3.199)$$

Співвідношення (3.199) вказує на те, що одержане раніше рівняння (3.188) потребує уточнення, оскільки при його одержанні використано наближення $\frac{\partial \xi_0}{\partial t} \approx 0$. Врахування співвідношення (3.199) дозволяє одержати замість (3.188) рівняння

$$\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{c} \right) \frac{\partial \xi_0}{\partial t} = \frac{2\pi\omega N}{c} p_{12} \sin \Theta. \quad (3.200)$$

Подальший аналіз дозволяє визначити залежність форми імпульсу від часу для деякого фіксованого значення просторової координати, яке обрано в тій області простору, де встиг сформуватися 2π -імпульс. Уточнений зв'язок між амплітудою електромагнітної хвилі і площею імпульсу знайдемо із (3.136), покладаючи $t_0 \rightarrow -\infty$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{p_{12}}{\hbar} \varepsilon_0. \quad (3.201)$$

Застосувавши операцію диференціювання до рівняння (3.201) та врахувавши (3.200), одержимо диференціальне рівняння, яке запишемо в вигляді

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = \frac{2\pi N \omega v}{c - v} \frac{p_{12}^2}{\hbar} \sin \Theta. \quad (3.202)$$

Це рівняння з точністю до позначень збігається з рівнянням математичного маятника. Дійсно, рівняння математичного маятника має вигляд

$$mL \frac{d^2 \phi}{dt^2} = -mg \sin \phi, \quad (3.203)$$

де зміст використаних позначень пояснює рис.3.27. Зазначимо, що на відміну від фізичного маятника, маса m вважається точковою масою. Довжина підвісу L вважається незмінною величиною, яка не залежить від кута відхилення та від величини натягу.

В випадку коливань математичного маятника з малою амплітудою $\sin \phi \approx \phi$ і рівняння (3.203) набуває вигляду

$$\frac{d^2 \phi}{dt^2} + \omega_0^2 \phi = 0, \quad (3.204)$$

де $\omega_0 = \sqrt{g/L}$ – частота коливань. На відміну від рівняння (3.204), рівняння (3.203) придатне і для коливань з великою амплітудою, при яких точкова маса m може проходити через верхню точку нестійкої рівноваги. До речі, знак “плюс”, яким відрізняється права частина (3.202) від (3.203), свідчить про те, що точка $\Theta = 0$ відповідає верхній точці нестійкої рівноваги. (Формально $\phi = \pi - \Theta$, тому $\ddot{\phi} = -\ddot{\Theta}$).

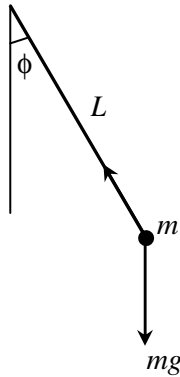


Рис.3.27. Схематичне зображення математичного маятника. ϕ – кут відхилення від положення рівноваги, m – маса, L – довжина підвісу, mg – сила тяжіння.

Наявність аналогії між рівняннями (3.202) та (3.203) дозволяє розглядати множник в правій частині рівняння (3.202) як квадрат “частоти”, для якої використаємо позначення ν

$$\nu^2 = \frac{2\pi N\omega\nu}{(c-\nu)} \frac{p_{12}^2}{\hbar}. \quad (3.205)$$

Подальший аналіз рівнянь (3.200) та (3.201) спирається певною мірою на вказану аналогію з рівнянням для математичного маятника. Змінну t доцільно усунути з рівнянь (3.200) та (3.201), внаслідок чого одержимо рівняння

$$\frac{d\xi_0}{d\Theta} = \frac{2\pi N\hbar\omega\nu}{c-\nu} \frac{\sin \Theta}{\xi_0}, \quad (3.206)$$

яке можна переписати в вигляді

$$\xi_0 d\xi_0 = \frac{2\pi N\hbar\omega\nu}{c-\nu} \sin \Theta d\Theta. \quad (3.207)$$

В розв’язку рівняння (3.207)

$$\frac{\xi_0^2}{2} = C - \frac{2\pi N\hbar\omega\nu}{c-\nu} \cos \Theta,$$

щоб визначити сталу інтегрування C , покладемо $\xi_0^2 = 0$ при $\Theta = 0$. Це відповідає відсутності електромагнітного поля, коли всі атоми ансамблю перебувають в основному стані. Після виконання необхідних перетворень одержимо

$$\xi_0 = 2\sqrt{\frac{2\pi N\hbar\omega\nu}{c-\nu}} \sin \frac{\Theta}{2}. \quad (3.208)$$

Використавши рівняння (3.208), перетворимо диференційне рівняння (3.200) на таке

$$\frac{dq}{dt} = \sqrt{\frac{2\pi N\omega\nu p_{12}^2}{(c-\nu)\hbar}} q\sqrt{1-q^2} = \nu q\sqrt{1-q^2}, \quad (3.209)$$

де

$$q = \frac{\xi_0}{2} \left(\frac{2\pi N\hbar\omega\nu}{c-\nu} \right)^{-1/2}.$$

Враховуючи відоме співвідношення для невизначеного інтегралу

$$\int \frac{dq}{q\sqrt{1-q^2}} = -\ln \left| \frac{1+\sqrt{1-q^2}}{q} \right|,$$

знайдемо розв'язок рівняння (3.209)

$$\frac{1+\sqrt{1-q^2}}{q} = \xi_m \exp(-\nu t).$$

Залежність амплітуди стійкого імпульсу від часу представимо в вигляді відношення ξ_m до гіперболічного косинусу

$$\xi_0 = \frac{\xi_m}{\text{ch}(\nu t)}, \quad (3.210)$$

де ξ_m – амплітуда напруженості поля електромагнітної хвилі в максимумі 2π -імпульсу.

Отже стійкий 2π -імпульс має певну форму. Залежність амплітуди електромагнітної хвилі від часу в певній точці простору, де вже сформувався стійкий імпульс, визначається виразом (3.210).

Зробимо оцінку швидкості поширення 2π -імпульсу в резонансно-поглинальному середовищі, виходячи з таких міркувань. Згідно з означенням (3.136), площа 2π -імпульсу дорівнює

$$\frac{P_{12}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_0 dt = 2\pi. \quad (3.211)$$

Тривалість імпульсу на половині його висоти τ_i за порядком величини дорівнює $\tau_i = 1/\nu$. Це дозволяє інтеграл в (3.211) оцінити як

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}_0 dt \approx \mathcal{E}_m \tau_i = \frac{\mathcal{E}_m}{\nu}. \quad (3.212)$$

На підставі (3.205), (3.211) та (3.212) одержимо

$$\frac{c}{\nu} = 1 + \pi^2 \frac{N\hbar\omega}{\mathcal{E}_m^2/8\pi}. \quad (3.213)$$

Цей вираз придатний для оцінки швидкості поширення 2π -імпульсу. Як вже зазначалось раніше, стійкий імпульс поширюється в вигляді утворення, яке можна наближено розглядати як “суміш” електромагнітного поля із збудженими атомами речовини, в якій поширюється імпульс. При цьому частина енергії імпульсу належить речовині, а інша частина – електромагнітному полю. Чисельник другого доданку в правій частині виразу (3.213) пропорційний енергії, що зосереджена в дворівневих атомах ансамблю, а знаменник пропорційний енергії, що зосереджена в електромагнітній хвилі. Чим більшим буде це відношення, тим меншою буде швидкість поширення 2π -імпульсу. Експериментально вдавалося зафіксувати зменшення швидкості поширення до $\sim c/1000$.

На закінчення розглянемо результати деяких експериментальних досліджень, в яких проявляється явище самоіндукованої прозорості. Один з перших дослідів, спрямованих на експериментальне виявлення даного ефекту, полягав в тому, що на резонансно-поглинальне середовище спрямовувалися імпульси з різним значенням вхідної енергії і досліджувалась енергія імпульсів на виході. В ролі резонансно-

поглинального середовища використовувався кристал рубіну. Було виявлено, що імпульси з малою енергією на вході ослаблювалися приблизно на 4 порядки, в той час як імпульси з великим значенням енергії на вході проходили через кристал практично без ослаблення. Типові результати експериментальних досліджень представлені на рис.3.28.

Аналогічний результат, якісно досить близький до попереднього, було одержано в дослідях, де в ролі резонансно-поглинальної речовини використовувалася пара лужного металу рубідію.

Нарешті розглянемо результати експерименту, який вказує на можливість скорочення тривалості імпульсу за рахунок явища самоіндукованої прозорості. Звернемо увагу на ту обставину, що імпульс, який має на вході в середовище площу 3π , на виході має перетворитися на імпульс із площею 2π . Про це свідчить третій графік на рис.3.26.

Характерною особливістю поширення короткого потужного імпульсу в резонансно-поглинальному середовищі є те, що енергія імпульсу на виході $E_{2\pi}$ практично дорівнює його енергії на вході $E_{3\pi}$ (рис.3.28), тобто $E_{3\pi} \approx E_{2\pi}$. Для цих енергій можна записати відповідні вирази

$$E_{3\pi} \sim \epsilon_{3\pi}^2 \tau_{3\pi},$$

$$E_{2\pi} \sim \epsilon_{2\pi}^2 \tau_{2\pi},$$

де $\tau_{3\pi}$ та $\tau_{2\pi}$ – тривалість 3π імпульсу на вході та тривалість 2π імпульсу на виході з резонансно-поглинального середовища, відповідно.

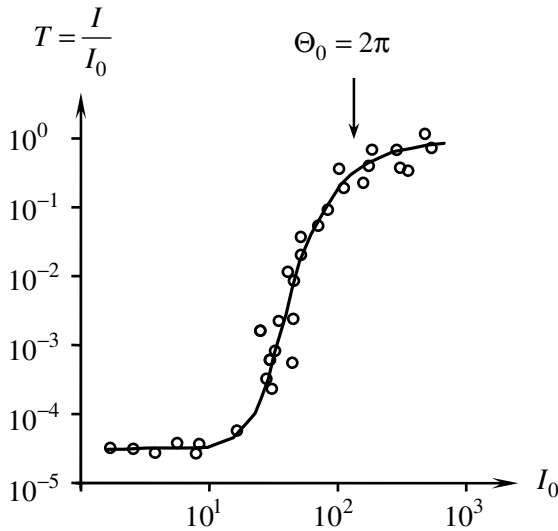


Рис.3.28. Прояв самоіндукованої прозорості як залежність оптичного пропускання від інтенсивності падаючого лазерного випромінювання.

З іншого боку для площ цих двох імпульсів справедливі співвідношення

$$\kappa \mathcal{E}_{2\pi} \tau_{2\pi} = 2\pi,$$

$$\kappa \mathcal{E}_{3\pi} \tau_{3\pi} = 3\pi.$$

Враховуючи зазначену вище рівність енергій імпульсів, з чотирьох останніх співвідношень одержуємо

$$3\pi \mathcal{E}_{3\pi} = 2\pi \mathcal{E}_{2\pi},$$

$$\tau_{2\pi} = \frac{4}{9} \tau_{3\pi}.$$

Таким чином, отримані наближені вирази свідчать, що в порівнянні з параметрами вхідного імпульсу параметри імпульсу на виході з середовища суттєво інші. Зокрема, амплітуда імпульсу на виході в півтора рази більша за амплітуду вхідного імпульсу. Відповідно, інтенсивність випромінювання,

яка пропорційна квадрату амплітуди поля, на виході з середовища буде більше ніж вдвічі більша, ніж на вході. Крім того, тривалість імпульсу на виході майже вдвічі коротша за тривалість на вході. Це підтверджується як більш детальними розрахунками, так і результатами експерименту, як представлено на рис.3.29.

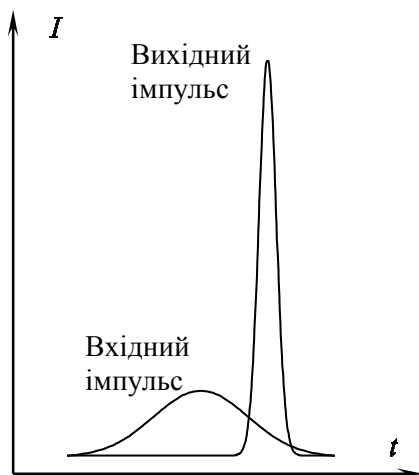


Рис.3.29. Скорочення тривалості та підвищення пікової інтенсивності імпульсу під час поширення його в резонансно-поглинальному середовищі.

Отже, застосування математичного апарату матриці густини та формалізму Фейнмана-Вернона-Хелворса (ФВХ-формалізму) сприяє наочному тлумаченню розглянутих процесів нелінійної взаємодії електромагнітної хвилі із резонансно-поглинальним середовищем. Поширення потужної електромагнітної хвилі в резонансно-поглинальному середовищі супроводжується утворенням стійких 2π -імпульсів – солітонів. Енергія солітону розподілена між речовиною та полем – частина енергії належить збудженим атомам речовини, а частина – електромагнітній

хвилі. Поширення солітонів в середовищі може відбуватися із досить малою швидкістю, яка на декілька порядків менша за швидкість світла в вакуумі.

3.20. Електромагнітно-індукована прозорість та когерентне полонення населеностей

У попередніх параграфах розглядалися нестационарні оптичні явища в ансамблях частинок, які можна описати в рамках дворівневої моделі. При цьому обмеження, зумовлені застосуванням дворівневої моделі, компенсуються простотою відповідних рівнянь з розмірністю матриць 2×2 . Наприкінці даної глави розглянемо приклад взаємодії ансамблю трирівневих частинок з електромагнітним випромінюванням двох лазерів.

Розглянемо ансамбль трирівневих атомів, енергетична структура яких може бути представлена схемою рівнів, наведеною на рис.3.30. Ансамбль одночасно опромінюють двома лазерними пучками, частоти яких, ω_c та ω_p , відповідають переходам між рівнями $2 \leftrightarrow 3$ та $1 \leftrightarrow 3$ відповідно. Припустимо, що переходи $2 \leftrightarrow 3$ та $1 \leftrightarrow 3$ дозволені в дипольному наближенні, тоді як переходи $1 \leftrightarrow 2$ – заборонені. Схему, наведену на рис.3.30, зазвичай називають Λ -схемою.

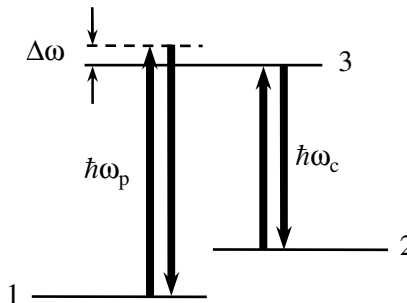


Рис.3.30. Схема рівнів енергії і переходи в трирівневому атомі (Λ -схема).

Припустимо, що частота лазерного випромінювання ω_c відповідає умові резонансу

$$E_3 - E_2 = \hbar\omega_{32} = \hbar\omega_c.$$

Цей лазерний пучок далі будемо називати пучком накачки. Інтенсивність пучка накачки може бути достатньо високою.

Інший лазерний пучок (з частотою ω_p) має невелику інтенсивність. Його ми будемо називати пробним пучком. Частота пробного пучка відрізняється від частоти переходу між рівнями $1 \leftrightarrow 3$ на величину

$$\Delta\omega = \omega_p - \omega_{31}.$$

Частота пробного пучка може змінюватись в межах однорідної ширини спектральної лінії, яка відповідає переходу між рівнями 1 та 3.

Напруженість електричного поля, з яким взаємодіють атоми ансамблю, представимо виразом

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \frac{1}{2} \mathcal{E}_c [\exp(i\omega_c t) + \exp(-i\omega_c t)] + \\ & + \frac{1}{2} \mathcal{E}_p [\exp(i\omega_p t) + \exp(-i\omega_p t)] \end{aligned}, \quad (3.214)$$

де $\mathcal{E}_c, \mathcal{E}_p$ – амплітуда напруженості електричного поля пучка накачки і пробного пучка відповідно.

Для опису взаємодії атомного ансамблю з електромагнітним полем скористаємось рівнянням Неймана (3.93). При цьому матрицю оператора Гамільтона $\mathbf{H}$ представимо у наступному вигляді

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} = \begin{vmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{vmatrix} - \mathcal{E} \begin{vmatrix} 0 & 0 & p_{13} \\ 0 & 0 & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & 0 \end{vmatrix}. \quad (3.215)$$

Тут враховано, що переходи $1 \leftrightarrow 2$ заборонені (тобто відповідні матричні елементи дорівнюють нулю, $p_{12} = p_{21} = 0$). Крім того, згідно з правилом Лапорта, діагональні елементи

матриці дипольного моменту дорівнюють нулю, $p_{11} = p_{22} = p_{33} = 0$.

Підставимо (3.215) у рівняння (3.93). Нас далі будуть цікавити елементи матриці густини $\rho_{12}, \rho_{13}, \rho_{23}$. Для них отримаємо такі рівняння

$$\frac{d}{dt}\rho_{12} = i\omega_{21}\rho_{12} + \frac{i}{\hbar}\mathcal{E}(p_{13}\rho_{32} - p_{32}\rho_{13}), \quad (3.216)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{13} = i\omega_{31}\rho_{13} - \frac{i}{\hbar}\mathcal{E}p_{13}(\rho_{11} - \rho_{33}) - \frac{i}{\hbar}\mathcal{E}p_{23}\rho_{12}, \quad (3.217)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{23} = i\omega_{32}\rho_{23} - \frac{i}{\hbar}\mathcal{E}p_{23}(\rho_{22} - \rho_{33}) - \frac{i}{\hbar}\mathcal{E}p_{13}\rho_{21}. \quad (3.218)$$

Тут частоти $\omega_{21}, \omega_{31}, \omega_{32}$ відповідають відстаням між рівнями енергії $E_2 - E_1, E_3 - E_1, E_3 - E_2$ відповідно.

Застосуємо до рівнянь (3.216)–(3.218) наближення хвилі, що обертається. При цьому зважимо на те, що елементи матриці густини $\rho_{12}, \rho_{13}, \rho_{23}$ є осцилюючими функціями з відповідними частотами $\omega_{21}, \omega_{31}, \omega_{32}$. Ці функції містяться у лівих частинах рівнянь (3.216)–(3.218). У правих же частинах рівнянь (3.216)–(3.218) після підстановки (3.214) утвориться ряд доданків, які будуть осцилювати на різних частотах. Згідно з наближенням хвилі, що обертається, з цих різночастотних доданків треба залишити лише ті, які осцилюють на тих же частотах, на яких осцилюють відповідні функції у лівих частинах рівнянь. Наприклад, у рівнянні (3.216) у правій частині утворюються доданки з осцилюючими множниками $\exp(i\omega_{21}t)$, $\exp(-i(\omega_{32} \pm \omega_c)t)$, $\exp(i(\omega_{31} \pm \omega_c)t)$, $\exp(-i(\omega_{32} \pm \omega_p)t)$, $\exp(i(\omega_{31} \pm \omega_p)t)$. Оскільки ліва частина даного рівняння містить функцію з осцилюючим множником $\exp(i\omega_{21}t)$, у правій частині рівняння слід залишити лише доданки з множниками $\exp(i\omega_{21}t)$, $\exp(i(\omega_{31} - \omega_c)t)$ та $\exp(-i(\omega_{32} - \omega_p)t)$.

Таким чином, рівняння (3.216)–(3.218) у наближенні хвилі, що обертається, набувають такого вигляду

$$\frac{d}{dt}\rho_{12} = i\omega_{21}\rho_{12} - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_c p_{32}\rho_{13} \exp(-i\omega_c t) + \\ + \frac{i}{2\hbar}\epsilon_p p_{13}\rho_{32} \exp(i\omega_p t),$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{13} = i\omega_{31}\rho_{13} - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_c p_{23}\rho_{12} \exp(i\omega_c t) - \\ - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_p p_{13}(\rho_{11} - \rho_{33}) \exp(i\omega_p t),$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{23} = i\omega_{32}\rho_{23} - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_c p_{23}(\rho_{22} - \rho_{33}) \exp(i\omega_c t) - \\ - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_p p_{13}\rho_{21} \exp(i\omega_p t).$$

Припустимо, що за відсутності зовнішнього електромагнітного поля заселеним залишається лише найнижчий енергетичний рівень 1. Оскільки інтенсивність пробного пучка невисока, заселенням рівнів 2 та 3 можна знехтувати порівняно з населеністю стану 1. Значить, у щойно отриманих рівняннях можна покласти $\rho_{11} \approx 1$ та $\rho_{22}, \rho_{33} \ll \rho_{11}$. Крім того, оскільки рівні 2 та 3 не заселені, можна також знехтувати тими елементами матриці густини, які відповідають за існування дипольного моменту переходу $2 \leftrightarrow 3$, тобто можна покласти $\rho_{23} = \rho_{32} = 0$.

Таким чином, отримаємо рівняння

$$\frac{d}{dt}\rho_{12} = i(\omega_{21} - i\gamma_{12})\rho_{12} - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_c p_{32}\rho_{13} \exp(-i\omega_{32}t), \quad (3.219)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{13} = i(\omega_{31} - i\gamma_{13})\rho_{13} - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_c p_{23}\rho_{12} \exp(i\omega_{32}t) - \\ - \frac{i}{2\hbar}\epsilon_p p_{13} \exp(i\omega_p t). \quad (3.220)$$

У щойно отриманих рівняннях врахована та обставина, що частота поля накачки знаходиться у резонансі з частотою

переходу між рівнями 3 та 2, тобто $\omega_c = \omega_{32}$. Крім того, у рівняння (3.219) та (3.220) додатково уведено доданки γ_{12} та γ_{13} , які враховують загасання осциляторів, що відповідають переходам $1 \leftrightarrow 2$ та $1 \leftrightarrow 3$.

Зробимо наступну заміну змінних

$$\rho_{12} = R_{12} \exp(i(\omega_p - \omega_{32})t), \quad (3.221)$$

$$\rho_{13} = R_{13} \exp(i\omega_p t). \quad (3.222)$$

Після підстановки отримаємо

$$\frac{d}{dt} R_{12} = -i(\Delta\omega + i\gamma_{12}) R_{12} - \frac{i}{2\hbar} \epsilon_c p_{32} R_{13},$$

$$\frac{d}{dt} R_{13} = -i(\Delta\omega + i\gamma_{13}) R_{13} - \frac{i}{2\hbar} \epsilon_c p_{23} R_{12} - \frac{i}{2\hbar} \epsilon_p p_{13}.$$

Отриману систему розв'яжемо у стаціонарному наближенні. Після нескладних алгебраїчних перетворень отримаємо

$$R_{12} = \frac{p_{13} p_{32} \epsilon_c \epsilon_p}{4\hbar^2 D_0}, \quad (3.223)$$

$$R_{13} = -\frac{(\Delta\omega + i\gamma_{12}) p_{13} \epsilon_p}{2\hbar D_0}, \quad (3.224)$$

де головний детермінант системи D_0 визначається

$$D_0 = \Delta\omega^2 - \gamma_{12}\gamma_{13} - \frac{p_{23} p_{32} \epsilon_c^2}{4\hbar^2} + i(\gamma_{12} + \gamma_{13})\Delta\omega. \quad (3.225)$$

Згідно з (3.60), дипольний момент переходу $1 \rightarrow 3$, який відповідає за взаємодію атомів з випромінюванням пробного лазерного пучка, може бути представлений

$$\overline{\langle p(\omega_p) \rangle} = p_{13} R_{31} \exp(-i\omega_p t) + p_{31} R_{13} \exp(i\omega_p t) \quad (3.226)$$

Підставимо (3.224) у (3.226). Отримаємо

$$\overline{\langle p(\omega_p) \rangle} = \frac{1}{2} \chi \epsilon_p \exp(i\omega_p t) + \frac{1}{2} \chi^* \epsilon_p \exp(-i\omega_p t),$$

де уведено комплексну функцію χ – поляризованість атома

$$\chi = \text{Re}\chi + i\text{Im}\chi,$$

де

$$\operatorname{Re}\chi = -\frac{p_{13}p_{31}}{\hbar} \cdot \frac{\Delta\omega\left(\Delta\omega^2 + \gamma_{12}^2 - \frac{1}{4}\Omega_c^2\right)}{\left(\Delta\omega^2 - \gamma_{12}\gamma_{13} - \frac{1}{4}\Omega_c^2\right)^2 + (\gamma_{12} + \gamma_{13})^2 \Delta\omega^2}, \quad (3.227)$$

$$\operatorname{Im}\chi = \frac{p_{13}p_{31}}{\hbar} \cdot \frac{\gamma_{13}\Delta\omega^2 + \gamma_{12}\left(\gamma_{12}\gamma_{13} + \frac{1}{4}\Omega_c^2\right)}{\left(\Delta\omega^2 - \gamma_{12}\gamma_{13} - \frac{1}{4}\Omega_c^2\right)^2 + (\gamma_{12} + \gamma_{13})^2 \Delta\omega^2}. \quad (3.228)$$

В останніх виразах уведено частоту Рабі для випромінювання накачки (за умови резонансу)

$$\Omega_c = \frac{p_{32}e_c}{\hbar}.$$

Відомо, що уявна частина поляризованості $\operatorname{Im}\chi$ визначає коефіцієнт поглинання світла даною речовиною, а дійсна частина $\operatorname{Re}\chi$ характеризує дисперсію світла. Проаналізуємо отримані вирази (3.227) та (3.228).

На рис.3.31 наведено графіки функцій $\operatorname{Im}\chi$ та $\operatorname{Re}\chi$. У розрахунку використано параметри $\gamma_{12} = 0.001\gamma_{13}$, $\Omega_c = 0.2\gamma_{13}$.

Як видно з рис.3.31, при $\Delta\omega=0$ у спектрі поглинання пробного пучка $\operatorname{Im}\chi(\Delta\omega)$ виникає вузький провал, ширина якого визначається величиною γ_{12} і частотою Рабі Ω_c . Відповідно, на графіку спектральної залежності дійсної частини поляризованості $\operatorname{Re}\chi(\Delta\omega)$ на фоні звичної ділянки аномальної дисперсії з'являється додаткова ділянка з нормальним ходом дисперсії з великою крутизною (ділянка АВ на графіку $\operatorname{Re}\chi(\Delta\omega)$ на рис.3.31).

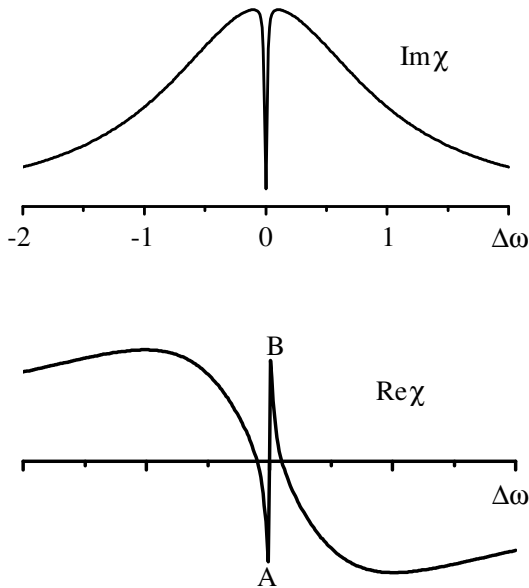


Рис.3.31. Уявна, $\text{Im}\chi$, та дійсна, $\text{Re}\chi$, частини поляризованості як функції частотного розладу $\Delta\omega$ згідно з виразами (3.227) та (3.228).

Наявність щойно згаданих особливостей у спектрах $\text{Im}\chi(\Delta\omega)$ та $\text{Re}\chi(\Delta\omega)$ свідчить про те, що за умови резонансу пучка накачки $\omega_{32} = \omega_c$ і пробного пучка $\omega_p = \omega_{31}$ система перестає поглинати пробне випромінювання. При цьому зникає також і резонансна люмінесценція на переході 1-3. Така властивість отримала назву *когерентного полонення населеностей* (*coherent population trapping, CPT*). Назва відображає ту обставину, що за зазначених умов уся населеність Λ -системи розподіляється між рівнями 1 та 2 (переважно на рівні 1).

За умови резонансу ($\omega_{32} = \omega_c, \omega_p = \omega_{31}$) і достатньої інтенсивності випромінювання накачки, властивості атомів

змінюються так, що рівень 3 неможливо збудити переходом $1 \rightarrow 3$ (рис.3.30). Іноді кажуть, що за таких умов атом перебуває в так званому “темному стані” (*dark state*), в якому він стає непомітним для пробного світлового пучка.

Як об’єкти для спостереження когерентного полонення населеностей часто використовують лужні атоми. При цьому рівні 1 та 2 (рис.3.30) представляють собою компоненти надтонкої структури основного стану атома. Типова відстань між рівнями 1 та 2 відповідає частоті у декілька гігагерц.

Поряд з когерентним полоненням населеностей, в контексті взаємодії тривірневих систем зі світловими полями часто кажуть про так звану *електромагнітно-індуковану прозорість* (*electromagnetically induced transparency, EIT*). Під явищем когерентного полонення населеностей зазвичай розуміють світлоіндуковані зміни оптичних характеристик матеріалу ($\text{Re}\chi$, $\text{Im}\chi$), що проявляється у спектроскопічних експериментах на оптично-тонких зразках. На відміну від когерентного полонення населеностей, явище електромагнітно-індукованої прозорості характерне для оптично-густих середовищ, у яких зазнають змін як атоми, так і поля. Можна вважати, що електромагнітно-індукована прозорість є наслідком когерентного полонення населеностей.

Наявність вузького провалу в спектрі поглинання та люмінесценції при когерентному полоненні населеностей робить це явище перспективним для застосування у лазерній спектроскопії високої роздільної здатності, в оптичних стандартах частоти, тощо. За деякими оцінками ширина резонансу при когерентному полоненні населеностей може сягнути $\Delta\omega/\omega \sim 10^{-14}$.

Таким чином, з розглянутого вище випливає, що в тривірневих системах існують особливі суперпозиційні стани, перебуваючи в яких система не взаємодіє із зовнішніми полями. Ці стани відіграють важливу роль тоді, коли виконуються певні умови, які накладаються на частоти і інтенсивності світлових полів. За таких умов система знаходиться у стані з когерентним полоненням населеності і практично не поглинає світло. Така

поведінка притаманна системам з інтерференцією декількох каналів збудження.

3.21. “Повільне світло”

Як відомо, для характеризування поширення світлових імпульсів в середовищах вводять поняття групової швидкості

$$v_g = \frac{d\omega}{dk},$$

як швидкості поширення обвідної кривої світлового імпульсу.

Для групової швидкості справедливе співвідношення

$$v_g = \frac{c}{n + \omega \frac{dn}{d\omega}} \quad (3.229)$$

де n – дійсна частина показника заломлення. З (3.229) випливає, що в області слабкої дисперсії (коли $\omega \frac{dn}{d\omega} \ll n$) групова швидкість визначається виразом $v_g = c/n$ і збігається з фазовою швидкістю. Якщо ж дисперсія в середовищі настільки сильна, що доданок $\omega \frac{dn}{d\omega}$ дає суттєвий внесок порівняно з показником заломлення у знаменнику співвідношення (3.229), можна очікувати аномально низьких значень групової швидкості.

В області нормальної дисперсії $\left(\frac{dn}{d\omega} > 0 \right)$ поблизу лінії поглинання можуть скластись умови, коли $\omega \frac{dn}{d\omega}$ значно перевищує n . В такому випадку групова швидкість, що визначається виразом (3.229), може бути значно меншою, ніж фазова швидкість. Наприклад, в газах поблизу вузьких інтенсивних ліній поглинання на експерименті спостерігаються групові швидкості $v_g < c$, які відрізняються від c більше ніж на порядок.

Ще менші значення швидкості поширення світлових імпульсів спостерігаються в експериментах з самоіндукованою прозорістю. Стійкі оптичні імпульси (солітони) можуть поширюватись у резонансно-поглинальному середовищі зі швидкістю, яка складає тисячні долі від швидкості світла у вакуумі.

У випадку самоіндукованої прозорості аномально низька швидкість солітонів $v_g/c \sim 10^{-3}$ досягається завдяки нелінійній взаємодії світла з поглинальним середовищем. При цьому потужність світлових імпульсів повинна бути достатньо високою для створення умов виникнення оптичного солітона з площею імпульсу 2π .

Ще більш вражаючого сповільнення світла в середовищі можна досягти, використовуючи явище електромагнітно-індукованої прозорості або когерентного полонення населеностей.

Аналізуючи результати, наведені на рис.3.31, варто звернути увагу на наступну обставину. В області частот $\Delta\omega$, які відповідають вузькому провалу в спектрі $\text{Im}\chi(\Delta\omega)$, тобто в спектральній області електромагнітно-індукованої прозорості (когерентного полонення населеностей), на графіку $\text{Re}\chi(\Delta\omega)$ спостерігається ділянка з нормальним ходом дисперсії (ділянка АВ, рис.3.31). Важливо, що на цій ділянці показник заломлення n сильно залежить від частоти, тобто похідна $\frac{dn}{d\omega}$ може досягти

великих значень. Ця обставина суттєво впливає на групову швидкість поширення світла з частотами в області вищезгаданої ділянки АВ.

На відміну від звичайних сильнодиспергуючих середовищ, в яких область сильної дисперсії межує зі смугами поглинання, в спектральній області електромагнітно-індукованої прозорості (на ділянці АВ на рис.3.31) значна нормальна дисперсія $\frac{dn}{d\omega}$ поєднується з прозорістю середовища, що робить такі об'єкти зручними для застосувань.

Значне зменшення групової швидкості у середовищі з електромагнітно-індукованою прозорістю привертає увагу багатьох дослідників. В літературі навіть з'явився спеціальний термін: *повільне світло* (*slow light*). Численні експерименти з повільним світлом підтвердили основні висновки теорії. На практиці вдалося спостерігати сповільнення світла на багато порядків порівняно зі швидкістю c/n . Особливо вражаючими є результати, отримані в ультраохолоджених газах. У цих об'єктах в умовах електромагнітно-індукованої прозорості досягнуто групові швидкості світла порядку десятків метрів за секунду.

Сучасні досягнення в галузі фізики повільного світла дозволяють говорити навіть про повну зупинку світла і про його відтворення через певний час після зупинки. При цьому під зупинкою світла розуміється його зберігання у колективних метастабільних станах атомних ансамблів. Дослідження в галузі повільного світла відкривають перспективи для можливих практичних застосувань в галузі оптичних комунікацій. Наприклад, явища зупинки і відтворення світла після затримки можуть лягти в основу створення принципово нових пристроїв для зберігання і обробки інформації.

Наостанок варто зазначити, що при поширенні світла в середовищах з аномальною дисперсією може виникнути ситуація, не менш цікава, ніж розглянуте вище повільне світло. Зокрема, згідно з виразом (3.229), в середовищах з сильною аномальною дисперсією $\left(\frac{dn}{d\omega} < 0\right)$ можуть скластись умови, коли групова швидкість перевищує швидкість світла у вакуумі, $v_g > c$. Ця ситуація природно призводить до багатьох питань, розгляд яких виходить за рамки даного посібника.

Контрольні запитання до глави 3.

1. Дайте означення матриці густини.
2. Що таке когерентний стан ансамблю атомів?
3. Поясніть основні властивості матриці густини.
4. Матриця густини і розрахунок середніх значень фізичних величин.
5. Наведіть умову існування дипольного моменту фізичної системи.
6. Що таке чистий/змішаний ансамбль?
7. Запишіть рівняння Неймана в представленні Шредінгера / Гейзенберга / взаємодії.
8. Що таке поздовжня і поперечна релаксація?
9. Запишіть рівняння Неймана для ансамблю дворівневих атомів.
10. Як виглядає матриця густини ансамблю дворівневих атомів у рівновазі?
11. Запишіть оптичне рівняння Блоха у лабораторній системі координат / у системі координат, що обертається.
12. Поясніть фізичний зміст компонент вектора Блоха.
13. За яких наближень справедливе оптичне рівняння Блоха?
14. Що таке оптична нутація?
15. Як оптична нутація проявляється на експерименті?
16. Поясніть фізичний механізм виникнення фотонної луни.
17. Що таке надвипромінювання Дике?
18. Дайте означення площі імпульсу.
19. Сформулюйте теорему площ Мак-Кола – Хана.
20. Що таке стійкі оптичні імпульси?
21. Чим самоіндукована прозорість відрізняється від просвітлення?
22. Поясніть основні властивості оптичних солітонів.

Глава 4. Каскадні процеси

4.1. Насичення поглинання і нелінійна люмінесценція

Розглянемо закономірності фотозбудження люмінесценції молекул в розчинах в умовах насичення поглинання збуджувального лазерного випромінювання. Явище насичення поглинання (просвітлення) було розглянуто раніше з використанням моделі дворівневого атома (рис.1.12). Для аналізу молекулярної люмінесценції скористаємось загальноприйнятою спрощеною схемою переходів за участю електронно-коливальних станів, зображеною на рис.4.1.

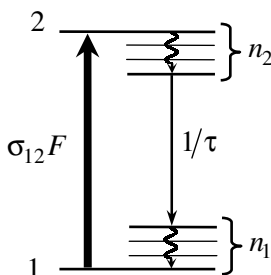


Рис.4.1. Схема електронно-коливальних рівнів і переходів фотозбудження молекулярної люмінесценції.

Населеності основного і люмінесцентного електронно-коливальних станів на рис.4.1 позначено n_1 та n_2 відповідно. Густина потоку фотонів лазерного випромінювання позначено F . На відміну від моделі дворівневих атомів (рис.1.12), у застосованій у даному параграфі моделі молекулярної люмінесценції (рис.4.1) не враховуються вимушені переходи $2 \rightarrow 1$ під дією лазерного випромінювання. Це стає можливим, оскільки «швидкість» (імовірність) переходів безвипромінювальної коливальної релаксації (ці переходи на рис.4.1 позначені хвилястою лінією) зазвичай набагато

перевищує «швидкість» переходів поглинання лазерного випромінювання $\sigma_{12}F$ і «швидкість» (імовірність) переходів спонтанного випромінювання $1/\tau$.

Запишемо систему кінетичних рівнянь для населеностей основного і люмінесцентного станів n_1 та n_2 згідно зі схемою, наведеною на рис.4.1

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} = \sigma_{12}Fn_1 - \frac{n_2}{\tau} , \\ n_1 + n_2 = N \end{cases} \quad (4.1)$$

де N – концентрація молекул. Застосуємо стаціонарне наближення, тобто покладемо $\frac{dn_2}{dt} = 0$. Отримаємо розв'язок

$$n_2 = \frac{N}{1 + F_H/F}, \quad (4.2)$$

де, аналогічно (1.35), уведено інтенсивність насичення F_H

$$F_H = (\sigma_{12}\tau)^{-1}. \quad (4.3)$$

Кількість переходів спонтанного випромінювання $2 \rightarrow 1$, які відбуваються в одиниці об'єму в одиницю часу, можна розрахувати як добуток населеності рівня 2 на імовірність переходу $1/\tau$. Уведемо питому потужність люмінесценції i , як кількість фотонів, що випромінюються в одиниці об'єму в одиницю часу, помножену на енергію фотона, тобто

$$i = \hbar\omega \frac{n_2}{\tau} = \frac{Const}{1 + F_H/F}. \quad (4.4)$$

Таким чином, згідно з (4.4), потужність молекулярної люмінесценції нелінійно залежить від інтенсивності лазерного збудження. Графік залежності $i(F)$, побудований згідно з виразом (4.4), наведено на рис.4.2 суцільною кривою.

Для чисельного характеризування ступеня нелінійності розглядуваної люмінесценції введемо безрозмірний диференціальний параметр γ як відношення відносної зміни

питомої потужності люмінесценції до відносної зміни густини потужності збудження

$$\gamma = \frac{di/i}{dF/F}. \quad (4.5)$$

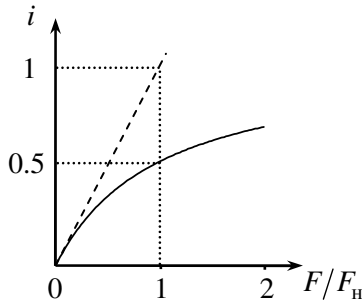


Рис.4.2. Залежність потужності люмінесценції від інтенсивності лазерного збудження за умов насичення (суцільна крива) і без насичення (пунктир).

Уведений таким чином параметр нелінійності γ є зручною безрозмірною характеристикою, яку легко розрахувати за результатами вимірювань незалежно від чутливості фотоприймачів, прозорості оптичних каналів реєстрації випромінювання, геометричного розташування досліджуваного об'єкта відносно приймальної апертури, і т.д. Іншими словами, для того, щоб визначити γ , вимірювані величини i та F можуть бути представлені у будь-яких відносних одиницях. Крім того, зручність застосування параметра γ проявляється при проведенні серії вимірів при різних значеннях інтенсивності збудження, при перемиканні чутливості (напруги живлення) фотопомножувача, тощо. У таких випадках для обчислення γ не виникає необхідності “зшивання” результатів вимірювань.

Якщо залежність $i(F)$ представити графічно у подвійному логарифмічному масштабі, нахил графіку якраз буде дорівнювати параметру γ , тобто

$$\gamma = \frac{d(\lg i)}{d(\lg F)} . \quad (4.6)$$

Очевидно, якщо потужність світіння прямо пропорційно залежить від інтенсивності збудження, отримаємо $\gamma=1$. Якщо, залежність $i(F)$ квадратична, отримаємо $\gamma=2$. На практиці зустрічаються також випадки, коли параметр γ набуває нецілочисельних значень.

Для молекулярної люмінесценції в умовах насичення, коли залежність $i(F)$ визначається виразом (4.4), параметр нелінійності γ визначається таким виразом

$$\gamma = \frac{1}{1 + F/F_n} . \quad (4.7)$$

В даному випадку параметр γ не є сталим, а змінюється зі зміною інтенсивності лазерного збудження. Залежність $\gamma(F)$ згідно з виразом (4.7) наведена на рис.4.3. В даному випадку параметр γ набуває нецілочисельних значень.

Стосовно процесів зі змінними параметрами нелінійності слід зробити наступне зауваження. В реальних експериментах, як правило, вимірюють потужність світіння не з одиниці об'єму, а з усього об'єму, який опромінюється лазерним випромінюванням, тобто вимірюють інтегральну (по об'єму) потужність світіння. В таких експериментах інтенсивність лазерного випромінювання може бути різною в різних точках об'єму досліджуваного об'єкту. Це може бути зумовлено неоднорідністю розподілу інтенсивності по перерізу лазерного пучка, а також ослабленням лазерного випромінювання при поширенні через досліджувану речовину внаслідок поглинання та розсіяння. За таких умов, при порівнянні результатів експериментів з результатами відповідних розрахунків слід враховувати неоднорідність просторового розподілу інтенсивності лазерного випромінювання. Якщо цього не зробити, можуть виникнути значні похибки (іноді до 100%) у визначенні характеристик досліджуваних процесів.

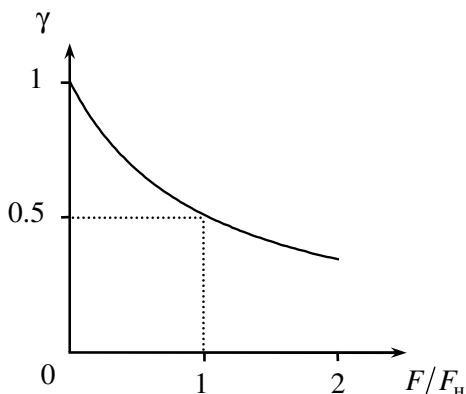


Рис.4.3. Залежність показника нелінійності γ від інтенсивності лазерного збудження для молекулярної люмінесценції за умов насичення.

Розглянемо лазерне збудження гіпотетичного процесу, який супроводжується світінням з нелінійною залежністю потужності світіння від інтенсивності збудження, яку можна апроксимувати степеневою функцією

$$i(F) = \text{const} \cdot F^\gamma. \quad (4.8)$$

Розподіл інтенсивності лазерного випромінювання по перерізу пучка представимо функцією Гауса. Тоді для опису просторового розподілу інтенсивності збудження в досліджуваному об'єкті можна скористатися виразом

$$F = F_0 \exp(-r^2/\Delta^2) \exp(-\alpha z) \quad (4.9)$$

де F_0 – густина потоку фотонів на осі лазерного пучка ($r=0$) на вході у досліджуваний об'єкт ($z=0$), Δ – радіус лазерного пучка, α – коефіцієнт ослаблення лазерного випромінювання, z – координата уздовж осі пучка, r – координата (відстань від осі пучка). Припустимо, що коефіцієнт ослаблення α не залежить від координат і від інтенсивності лазерного випромінювання.

Інтегральну потужність світіння I можна розрахувати шляхом інтегрування питомої потужності світіння i по об'єму лазерного треку в досліджуваному об'єкті

$$I = \int i dV.$$

Звідси, враховуючи (4.9) та (4.8), після нескладних перетворень отримаємо

$$\begin{aligned} I &= \text{const} \int_0^{\infty} 2\pi r dr \int_0^L dz \left[F_0 \exp(-r^2/\Delta^2) \exp(-\alpha z) \right]^\gamma = \\ &= \text{const} \frac{1 - \exp(-\gamma\alpha L)}{\gamma\alpha} \frac{\pi\Delta^2}{\gamma} F_0^\gamma \end{aligned} \quad (4.10)$$

де L – довжина треку. З (4.10) видно, що неоднорідність просторового розподілу F не змінює вигляду степеневій залежності потужності світіння від інтенсивності збудження.

Слід підкреслити, що вираз (4.10) отриманий за умови, коли величина γ є константою, тобто не залежить від інтенсивності лазерного випромінювання. Однак, серед розмаїття нелінійних процесів на практиці зустрічаються процеси зі змінним параметром γ . З одним таким процесом ми щойно зустрілись – це збудження люмінесценції за умов насичення. Оскільки для процесів з $\gamma \neq \text{const}$ вираз (4.10) несправедливий, нехтування неоднорідністю просторового розподілу F при порівнянні результатів експериментів з результатами розрахунків може призвести до значних похибок. Наприклад, у випадку молекулярної люмінесценції за умов насичення при збудженні лазерним пучком з гауссовим розподілом інтенсивності по перерізу замість виразу (4.7) можна отримати вираз

$$\gamma = \frac{F_0/F_n}{(1 + F_0/F_n) \ln(1 + F_0/F_n)}. \quad (4.11)$$

Якщо обробку експериментальних даних проводити з використанням формули (4.7), можна отримати результати, які майже у 2.5 рази відрізняються від результатів, отриманих з використанням більш точної формули (4.11).

До слова, урахування гауссова розподілу інтенсивності лазерного випромінювання по перерізу пучка дозволяє отримати вираз для інтегральної потужності молекулярної люмінесценції за умов насичення

$$I = \text{const} \cdot \ln(1 + F/F_n)$$

замість виразу (4.4).

4.2. Наведене поглинання

Розглянемо ансамбль трирівневих атомів, який опромінюють двома лазерними пучками з різними енергіями фотонів. Відповідну схему переходів наведено на рис.4.4.

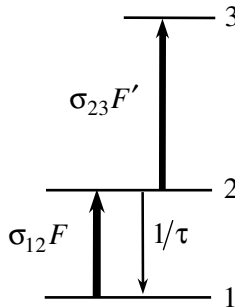


Рис.4.4. Схема переходів наведеного поглинання при опроміненні трирівневого атома двома лазерними пучками.

Припустимо, що енергія фотонів з першого лазерного пучка відповідає відстані між енергетичними рівнями 1 та 2, а енергія фотонів з другого пучка – відстані між рівнями 2 та 3 (рис.4.4). В результаті поглинання випромінювання першого лазера відбувається заселення збудженого стану 2, який має скінченний час життя τ . Якщо інтенсивність випромінювання F першого лазера достатньо висока, населеність n_2 стану 2 збільшиться настільки, що виникнуть умови для спостереження переходів $2 \rightarrow 3$ під дією випромінювання другого лазера. Переходи

$2 \rightarrow 3$ відбуваються з поглинанням фотонів з другого лазерного пучка. Важливо, що це поглинання виникає лише тоді, коли відбувається опромінення розглядуваного атомного ансамблю випромінюванням першого лазера. За відсутності опромінення першим лазерним пучком поглинання другого пучка відсутнє. Таке поглинання $2 \rightarrow 3$ зазвичай називають *наведеним (індукованим) поглинанням* або *поглинанням зі збудженого стану* (*excited state absorption, ESA*).

Введемо коефіцієнт наведеного поглинання як добуток відповідного перерізу переходу на населеність стартового рівня 2, з якого відбуваються переходи наведеного поглинання

$$\alpha' = \sigma_{23} n_2, \quad (4.12)$$

де σ_{23} – переріз переходу $2 \rightarrow 3$. Для населеності n_2 запишемо наближене кінетичне рівняння

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_{12} n_1 F - \frac{n_2}{\tau}, \quad (4.13)$$

де F – густина потоку фотонів у першому лазерному пучку, σ_{12} – переріз поглинання $1 \rightarrow 2$. При написанні рівняння (4.13) зроблено припущення, що інтенсивність випромінювання другого лазера F' настільки мала, що збіднення населеності рівня 2 за рахунок переходів $2 \rightarrow 3$ можна знехтувати. Крім того, знехтуємо населеністю рівня 3 порівняно з населеностями рівнів 1 та 2. За таких умов можна наближено покласти

$$n_1 + n_2 = N, \quad (4.14)$$

де N – концентрація атомів в ансамблі. В стаціонарному наближенні з (4.13) та (4.14) отримаємо

$$n_2 = \frac{\sigma_{12} N F}{\sigma_{12} F + 1/\tau} = \frac{N}{1 + F_H/F}, \quad (4.15)$$

де $F_H = (\sigma_{12} \tau)^{-1}$ – інтенсивність насичення. Підставимо (4.15) в (4.12) і отримаємо залежність коефіцієнта наведеного поглинання від інтенсивності випромінювання першого лазера

$$\alpha' = \sigma_{23} \frac{N}{1 + F_H/F}. \quad (4.16)$$

Відповідний графік залежності $\alpha'(F)$ наведено на рис.4.5. З рисунку видно, що коефіцієнт наведеного поглинання збільшується зі зростанням інтенсивності випромінювання першого лазера F . При $F \rightarrow 0$ наведене поглинання зникає, тобто $\alpha' \rightarrow 0$.

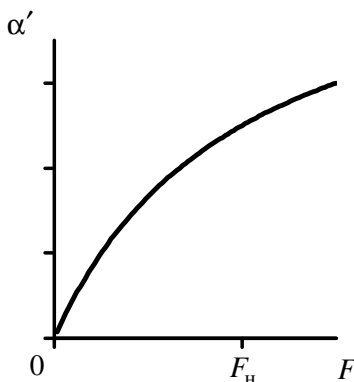


Рис.4.5. Залежність коефіцієнта наведеного поглинання від інтенсивності лазерного опромінення.

Наведене поглинання можна спостерігати на експерименті, як показано на рис.4.6. В ролі лазера 1 зазвичай використовують достатньо потужний імпульсний лазер, а в ролі лазера 2 – лазер невеликої потужності. Лазер 2 часто називають зондувальним. Зондувальний лазер може бути як імпульсним, так і неперервної дії. Згідно зі схемою, наведеною на рис.4.6, для реєстрації наведеного поглинання сигнал фотоприймача 4 реєструють двічі: за відсутності та при наявності випромінювання першого лазера. Відношення показів фотоприймача у цих двох вимірюваннях несе інформацію про коефіцієнт наведеного поглинання.

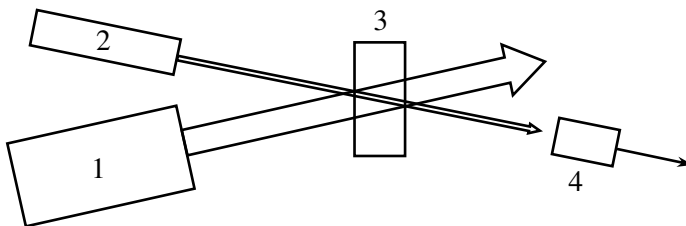


Рис.4.6. Блок-схема експерименту для спостереження наведеного поглинання: 1 – лазер накачки, 2 – зондувальний лазер, 3 – об’єкт, 4 – фотоприймач.

В деяких випадках наведене поглинання можна зареєструвати і без використання потужних лазерних джерел світла. Відповідну схему експерименту наведено на рис.4.7. Тут потужне випромінювання імпульсної газорозрядної лампи (лампа 4 на рис.4.7) або декількох ламп індукує поглинання в досліджуваному об’єкті. Для зондування використовують світло від лампи або лазера невеликої потужності (лампа 1 на рис.4.7). Джерело зондувального світла може бути як імпульсним, так і неперервної дії. Експериментальні методики на зразок зображеної на рис.4.7 почали використовувати ще з 50-х років минулого сторіччя. Такі методики отримали назву *імпульсний фотоліз* або *флеш-фотоліз*. Ці методики широко використовувались при вивченні механізмів фізичних, хімічних та біологічних процесів.

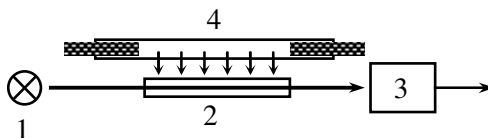


Рис.4.7. Спрощена схема методики флеш-фотолізу для дослідження наведеного поглинання: 1 – джерело зондувального світла, 2 – кювета з досліджуваною речовиною, 3 – фотоприймач, 4 – імпульсна лампа накачки.

Оскільки інтенсивність світла імпульсних ламп не така висока, як інтенсивність світла сучасних лазерних джерел, для підвищення чутливості схеми флеш-фотолізу варто використовувати довгі (10...20 см) об'єкти (кювети з розчинами, стрижні, тощо). Крім того, варто обирати такі об'єкти дослідження, у яких параметр насичення F_n не дуже великий. Цього можна досягти, наприклад, підібравши об'єкт з великим значенням часу життя у збудженому стані, τ . Іншими словами, схема, зображена на рис.4.7, придатна для дослідження наведеного поглинання з метастабільних станів (наприклад, триплетних станів молекул органічних барвників).

В багатьох випадках корисною інформацією про досліджуваний об'єкт є спектральна залежність коефіцієнта наведеного поглинання. Спектр наведеного поглинання може радикально відрізнятись від спектру звичайного поглинання. Як приклад на рис.4.8. наведено типові спектри звичайного і наведеного поглинання комплексів талію, які утворюються у водних розчинах електролітів. В даному випадку переріз наведеного поглинання значно перевищує переріз звичайного поглинання в широкому спектральному діапазоні.

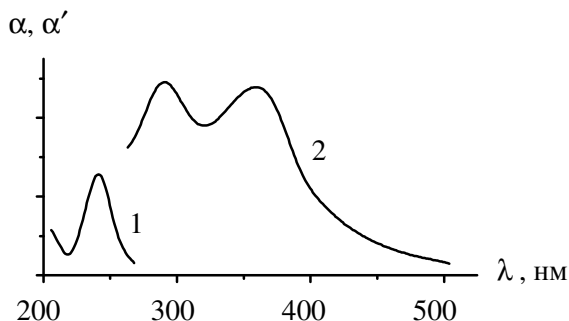


Рис.4.8. Типові спектри звичайного (1) і наведеного (2) поглинання водного розчину LiCl з домішкою Tl^+ .

Спектри наведеного поглинання можуть дати корисну інформацію про енергетичну будову досліджуваних центрів

поглинання в області високих збуджених станів. Наприклад, якщо відстань між енергетичними рівнями 1 та 3 (рис.4.4) відповідає незручній для дослідників області вакуумного ультрафіолетового випромінювання, то для дослідження енергетичної структури в околі рівня 3 можна скористатись методом спектроскопії наведеного поглинання з використанням більш зручних джерел у видимій та ближній ультрафіолетовій ділянках спектру.

Важливу інформацію про будову центрів поглинання дають дослідження наведеного поглинання з розділенням у часі. Наприклад, у схемі, зображеній на рис.4.6, можна використати імпульсні лазери як для збудження, так і для зондування. Змінюючи час затримки між імпульсами, можна дослідити кінетику наведеного поглинання, яка містить інформацію про кінетику населеностей збуджених станів у досліджуваних центрах поглинання.

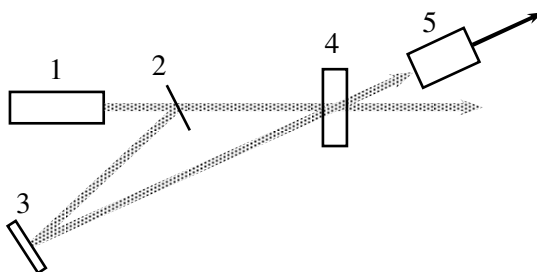


Рис.4.9. Спрощена схема експерименту для дослідження кінетики наведеного поглинання: 1 – імпульсний лазер, 2 – світлоподільна пластинка, 3 – дзеркало, 4 – досліджуваний об’єкт, 5 – фотоприймач.

Іноді в експериментах з кінетики наведеного поглинання використовують схему з одним лазером і оптичною лінією затримки (рис.4.9). Зондувальний пучок у цій схемі утворюють з основного лазерного пучка за допомогою світлоподільної пластинки. Положення дзеркала 3 визначає час затримки між імпульсами. Використання оптичних ліній затримки найбільш ефективно в експериментах з ультракороткими лазерними

імпульсами. Крім того, у схемі, зображеній на рис.4.9, можна використовувати нелінійно-оптичні перетворювачі частоти (генератори другої, третьої оптичної гармоніки, тощо) як у зондувальному пучку, так і у пучку накачки, що значно розширює можливості даної методики.

Наприкінці даного параграфу зазначимо, що ми розглянули лише один фізичний механізм виникнення наведеного (індукованого) поглинання – поглинання зі збудженого стану. Існують і інші фізичні механізми, які призводять до того, що опромінення об'єкта лазерним променем зумовлює зміни його коефіцієнта поглинання. Наприклад, наведене поглинання може відбуватись внаслідок фотохімічних або фотофізичних перетворень в досліджуваній речовині, внаслідок фотоіонізації центрів поглинання (з утворенням нових центрів з іншим значенням перерізу поглинання), тощо.

4.3. Оптичне обмеження

Розглянутий вище випадок наведеного поглинання (рис.4.4) відповідає ситуації, коли енергії фотонів двох лазерних пучків неоднакові. При цьому переходи $2 \rightarrow 3$ відбуваються лише під дією фотонів зондувального пучка і не відбуваються під дією фотонів пучка накачки. На практиці досить часто зустрічаються випадки, коли відстань між рівнями 1-2 близька до відстані між рівнями 2-3. Наприклад, таке трапляється у молекулах з широкими електронно-коливальними смугами поглинання, у домішкових центрах у прозорих широкозонних матрицях, тощо. В такому разі випромінювання одного і того ж лазера здатне здійснювати як переходи $1 \rightarrow 2$, так і переходи $2 \rightarrow 3$ (рис.4.10). Проаналізуємо цю ситуацію.

Розглянемо ансамбль трирівневих атомів з еквідистантними рівнями (рис.4.10). Ансамбль опромінюють лазерним випромінюванням, внаслідок чого відбуваються переходи як звичайного ($1 \rightarrow 2$), так і наведеного ($2 \rightarrow 3$) поглинання.

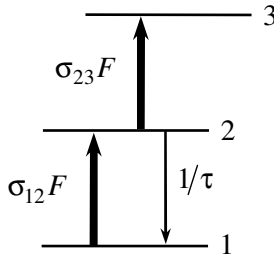


Рис.4.10. Спрощена схема переходів наведеного поглинання при опроміненні трирівневого атома потужним лазерним випромінюванням у випадку, коли відстані між рівнями 1-2 та 2-3 приблизно однакові.

В такому випадку, згідно зі схемою переходів, наведеною на рис.4.10, коефіцієнт поглинання досліджуваного середовища на частоті лазерного випромінювання визначається як переходами $1 \rightarrow 2$, так і переходами $2 \rightarrow 3$, а саме

$$\alpha = \sigma_{12}n_1 + \sigma_{23}n_2.$$

Нехтуючи населеністю рівня 3, отримаємо

$$\alpha = \sigma_{12}N + (\sigma_{23} - \sigma_{12})n_2. \quad (4.17)$$

Позначимо α_0 коефіцієнт поглинання при малій інтенсивності лазерного випромінювання, коли ефектами наведеного поглинання можна знехтувати. Іноді α_0 називають *малосигнальним коефіцієнтом поглинання*. Очевидно

$$\alpha_0 = \sigma_{12}N.$$

Як видно з виразу (4.17), при $n_2 \neq 0$ коефіцієнт поглинання α може відрізнятись від свого малосигнального значення α_0 як у бік збільшення, так і у бік зменшення, залежно від знаку виразу у круглих дужках в (4.17).

Для дослідження наведеного поглинання у випадку, коли відстані між рівнями 1-2 і 2-3 приблизно однакові, можна скористатись схемою, зображеною на рис.4.11. У такій схемі використовується лише один потужний лазер, випромінювання якого одночасно грає роль як випромінювання накачки, так і

зондувального випромінювання. Два фотоприймача (рис.4.11) фіксують інтенсивність лазерного випромінювання до і після кювети з досліджуваним середовищем (відповідно F_0 і F_d). Таким чином вимірюють оптичне пропускання T і коефіцієнт поглинання α досліджуваного середовища при різних інтенсивностях лазерного випромінювання F_0 на вході у середовище.

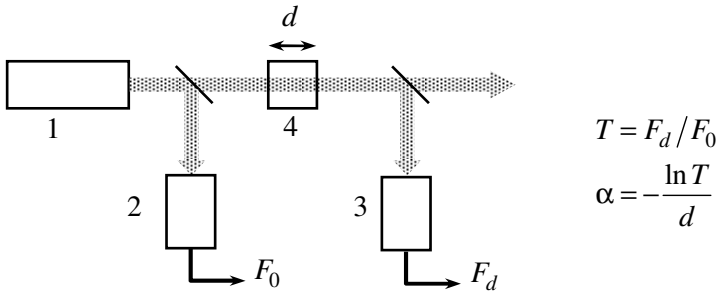


Рис.4.11. Спрощена схема експерименту для дослідження наведеного поглинання у випадку, коли відстані між рівнями 1-2 і 2-3 приблизно однакові. 1 – лазер, 2, 3 – фотоприймачі, 4 – досліджуване середовище товщиною d .

Таким чином, згідно з (4.17), залежність коефіцієнта поглинання досліджуваного середовища α від інтенсивності лазерного випромінювання F може мати вигляд, як наведено, наприклад, на рис.4.12. Якщо переріз переходу наведеного поглинання перевищує переріз звичайного поглинання, $\sigma_{23} > \sigma_{12}$, коефіцієнт поглинання зростає зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, тобто на експерименті спостерігається наведене поглинання. Якщо ж навпаки, $\sigma_{23} < \sigma_{12}$, на експерименті буде спостерігатись просвітлення, незважаючи на те, що в системі при цьому відбуваються переходи $2 \rightarrow 3$.

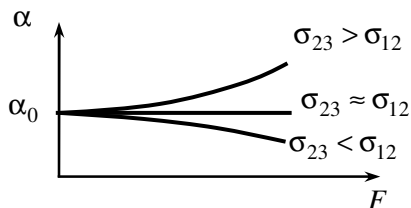


Рис.4.12. Залежність коефіцієнта поглинання α від інтенсивності лазерного випромінювання F для різних співвідношень між перерізами переходів звичайного σ_{12} і наведеного σ_{23} поглинання.

Іноді зустрічаються ситуації, коли перерізи переходів $1 \rightarrow 2$ та $2 \rightarrow 3$ близькі за значеннями, тобто $\sigma_{12} \approx \sigma_{23}$. У таких об'єктів коефіцієнт поглинання і оптичне пропускання практично не залежать від інтенсивності лазерного випромінювання, тобто наведене поглинання не проявляється в експериментах, схеми яких зображені на рис.4.6 та рис.4.11. В таких випадках варто досліджувати не тільки поглинання, але і люмінесценцію досліджуваних об'єктів, оскільки нелінійність залежності інтенсивності люмінесценції від інтенсивності збудження при сталому пропусканні може бути ознакою наявності переходів $2 \rightarrow 3$ у досліджуваному об'єкті.

У випадку, коли переріз наведеного поглинання суттєво перевищує переріз звичайного поглинання, $\sigma_{23} > \sigma_{12}$, на експерименті спостерігається зменшення оптичного пропускання T досліджуваного об'єкта при збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання (рис.4.13-а). Тут малосигнальне пропускання T_0 відповідає малосигнальному коефіцієнту поглинання α_0 , тобто $T_0 = \exp(-\alpha_0 d)$.

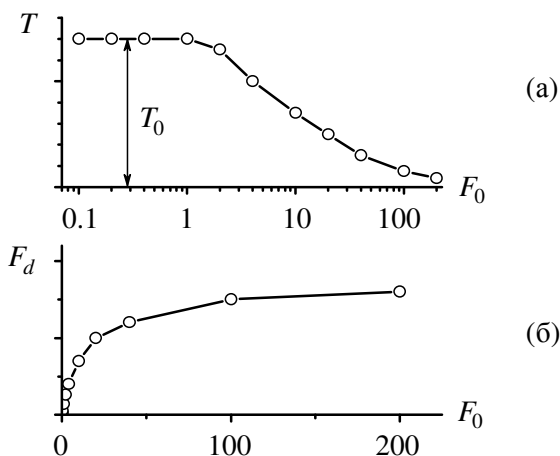


Рис.4.13. Типова залежність оптичного пропускання T і інтенсивності на виході з досліджуваного середовища F_d від інтенсивності падаючого лазерного випромінювання F_0 у випадку наведеного поглинання з $\sigma_{23} > \sigma_{12}$.

Зменшення оптичного пропускання внаслідок наведеного поглинання (рис.4.13-а) призводить до того, що інтенсивність лазерного випромінювання на виході з середовища нелінійно залежить від вхідної інтенсивності (рис.4.13-б). При зростанні інтенсивності падаючого світла F_0 зростання вихідної інтенсивності F_d сповільнюється і відбувається її обмеження на певному рівні. Це явище так і називається: *оптичне обмеження* (*optical limiting*).

Явище оптичного обмеження придатне для практичного застосування: за його допомогою можна будувати пристрої для захисту фотоприймачів чи інших приладів від надмірної інтенсивності лазерного випромінювання або для стабілізації інтенсивності лазерних пучків. Оптичним обмежувачем є пристрій, який пропускає крізь себе без спотворень слабкі оптичні сигнали, а потужні сигнали ослабляє до певного рівня. Робота такого пристрою віддалено нагадує роботу звичайного

параметричного (без зворотного зв'язку) стабілізатора напруги в радіоелектроніці.

Ефективне оптичне обмеження можна реалізувати не тільки у середовищах, здатних до наведеного поглинання, а також, наприклад, у суспензіях світлопоглинальних мікрочастинок. Фізичний механізм оптичного обмеження у суспензіях досить незвичний для традиційної нелінійної оптики: зміна оптичного пропускання (обмеження) відбувається завдяки самоіндукованому розсіянню лазерного випромінювання на парогазових пухирцях, які утворюються навколо розігрітих лазерним випромінюванням мікрочастинок суспензії.

Розглянемо механізм виникнення оптичного обмеження у водній суспензії вуглецевих мікрочастинок. При опроміненні потужним імпульсним лазерним випромінюванням наносекундної тривалості вуглецеві мікрочастинки здатні розігріватись до високих температур. При інтенсивності лазерного випромінювання у декілька десятків мегават на квадратний сантиметр і тривалості імпульсу 10...20 нс вуглецеві мікрочастинки розмірами порядку 100 нм, підвішені у воді, розігріваються до температур у декілька тисяч градусів. Внаслідок випаровування оточуючої води і самої мікрочастинки, а також внаслідок хімічних реакцій вуглецю з водою, в околі мікрочастинки утворюється парогазовий пухирець. Розміри пухирця перевищують розміри мікрочастинки, що призводить до суттєвого зростання розсіяння світла суспензії. Утворення пухирців відбувається за лічені наносекунди, в межах переднього фронту лазерного імпульсу. Як наслідок, спостерігається самонаведене ослаблення (або оптичне обмеження) наносекундних лазерних імпульсів при проходженні крізь суспензії світлопоглинальних мікрочастинок.

Оптичне обмеження у суспензіях світлопоглинальних мікрочастинок супроводжується значною трансформацією форми лазерного імпульсу. Оскільки для створення пухирців потрібний час, індуковане розсіяння світла пухирцями практично не впливає на проходження переднього фронту лазерного імпульсу, тоді як задній фронт інтенсивно розсіюється пухирцями, створеними переднім фронтом

імпульсу. Типові осцилограми лазерних імпульсів, які пройшли крізь суспензію вуглецевих мікрочастинок, наведені на рис.4.14. Кожна з наведених осцилограм нормована на енергію відповідного лазерного імпульсу на вході у досліджуване середовище.

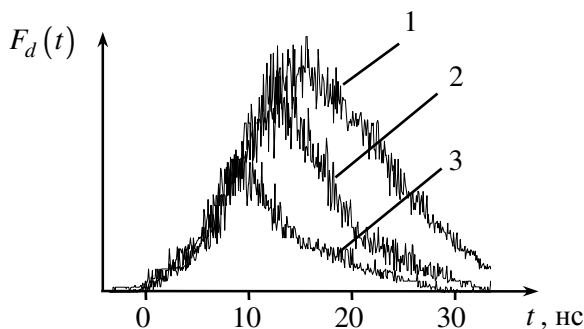


Рис.4.14. Типові осцилограми імпульсів неодимового лазера інтенсивністю 1 (крива 1), 13 (крива 2) та 35 МВт/см² (крива 3) після проходження крізь водну суспензію вуглецевих мікрочастинок.

Корисною перевагою оптичного обмеження у суспензіях вуглецевих мікрочастинок є широкий спектральний діапазон, зумовлений поглинальними властивостями вуглецю. Оптичні обмежувачі на основі вуглецевих суспензій здатні працювати з лазерним випромінюванням у видимому, інфрачервоному та ультрафіолетовому діапазонах частот світлових хвиль.

Варто також зазначити, що оптичне обмеження за механізмом індукованого розсіювання може бути реалізоване не тільки у вуглецевих, але і в інших суспензіях, в яких мікрочастинок іншого хімічного складу здатні поглинати лазерне випромінювання.

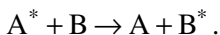
4.4. Світлове гасіння люмінесценції

Світіння, яке виникає в результаті електронного переходу зі збудженого стану атома (молекули) речовини в незбуджений (або менш збуджений) стан, називають люмінесценцією. Із загальних міркувань можна очікувати, що люмінесценція повинна спостерігатись у всіх об'єктів, які мають збуджені стани, а відсутність люмінесценції повинна виглядати винятком з правила. Тим не менше, на практиці спостерігається картина, близька до оберненої: лише незначна кількість речовин є ефективними люмінофорами, тоді як переважна більшість об'єктів за звичайних умов люмінесценцію не демонструють. Чим викликана така ситуація? Виявляється, в природі існує велика кількість різноманітних фізичних процесів, які призводять до гасіння люмінесценції.

Розглянемо кілька прикладів фізичних механізмів гасіння люмінесценції молекул. Процеси гасіння молекулярної люмінесценції традиційно розділяють на дві групи: *гасіння першого і другого роду*. Гасіння першого роду відбувається так, що вихід люмінесценції зменшується внаслідок дії зовнішнього чинника на центри люмінесценції (молекули), що знаходяться в незбудженому стані. Такі процеси не впливають на час життя молекули у збудженому стані. Гасіння першого роду часто називають *статичним гасінням*.

Гасіння другого роду відбувається внаслідок дії зовнішнього чинника на центри люмінесценції (молекули), які перебувають у збудженому стані. В такому разі зовнішня дія скорочує середній час життя молекул у збудженому стані, і таке гасіння називають *динамічним*.

Згадаємо деякі з відомих механізмів гасіння люмінесценції. Наприклад, зустрічається так званий механізм *гасіння сторонніми домішками*, який можна наочно представити наступною схемою



Тут А позначено люмінесцентну молекулу, а В – молекулу сторонньої домішки. Зірочка означає молекулу в збудженому стані. Механізм гасіння люмінесценції сторонніми домішками

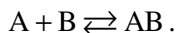
передбачає, що протягом часу життя в збудженому стані молекула А віддає свою енергію збудження молекулі В при зіткненні. В результаті такої зіткнувальної дезактивації відбувається гасіння люмінесценції молекул типу А. При цьому зменшується як вихід люмінесценції молекул А, так і їх середній час життя в збудженому стані, отже, це випадок гасіння другого роду.

Введемо вихід люмінесценції як відношення потужності люмінесценції до потужності збудження. Позначимо η вихід люмінесценції молекул А. За відсутності процесів гасіння позначимо вихід η_0 . Виявляється, гасіння сторонніми домішками відбувається згідно з таким рівнянням

$$\eta_0/\eta = 1 + \text{Const} \cdot n_B, \quad (4.18)$$

де n_B - концентрація молекул В. Рівняння такого типу називають *рівнянням Штерна-Фольмера*. Відношення η_0/η показує, у скільки разів зменшується інтенсивність світіння внаслідок дії механізму гасіння. В даному випадку основним чинником гасіння є концентрація домішки n_B – саме ця фізична величина увійшла у рівняння (4.18). Величина гасіння лінійно залежить від величини n_B .

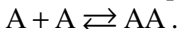
Наступний приклад механізму гасіння – утворення молекулярних комплексів, не здатних до люмінесценції. Цей механізм можна представити схемою



В даному випадку комплекс АВ утворюється з молекул А та В, які перебувають у незбуджених станах, тобто це гасіння відноситься до гасіння першого роду. Внаслідок утворення комплексів зменшується концентрація молекул А, а отже і зменшується інтенсивність люмінесценції об'єкта. На час життя у збудженому стані молекул А такий процес не впливає. Гасіння за механізмом утворення комплексів у незбудженому стані також підкоряється рівнянню Штерна-Фольмера (4.18).

Часто зустрічається випадок так званого *концентраційного гасіння*, коли, наприклад, у концентрованих розчинах органічних барвників вихід люмінесценції зменшується

порівняно з неконцентрованими розчинами. Механізм такого гасіння можна представити схемою



Тут AA – це асоціат (димер), який утворюється з двох однакових молекул. Зазвичай такі асоціати або не люмінесціюють, або демонструють слабку люмінесценцію, зміщену у довгохвильову область спектру по відношенню до спектру люмінесценції неасоційованих (вільних) молекул A .

Нарешті, варто згадати про так зване *температурне гасіння* люмінесценції. При підвищенні температури молекул збільшується імовірність безвипромінювальної (коливальної) релаксації зі збудженого стану в основний. Температурне гасіння люмінесценції часто зустрічається на практиці. Зважаючи на можливість температурного гасіння, у багатьох випадках у пошуках люмінесценції досліджуваного об'єкта дослідники охолоджують його до температури рідкого азоту або гелію.

При дослідженні люмінесценції при інтенсивному лазерному збудженні можуть відбуватись каскадні процеси, які призводять до зменшення інтенсивності люмінесценції внаслідок дії лазерного випромінювання на збуджені центри світіння. Такі процеси зазвичай називають *світловим* (або *лазерно-індукованим*) *гасінням люмінесценції*. Розглянемо типовий приклад світлового гасіння люмінесценції молекул.

На рис.4.15 наведено схему електронно-коливальних переходів у молекулі, яку опромінують одночасно двома лазерними пучками з густинами потоків фотонів F та F' . Випромінювання першого лазерного пучка здійснює збудження люмінесценції завдяки електронно-коливальним переходам $1 \rightarrow 2$ з імовірністю $\sigma_{12}F$. Під час перебування молекули у збудженому стані 2, випромінювання другого лазера здійснює вимушений перехід $2 \rightarrow 1$ з імовірністю $\sigma_{21}F'$. Такі переходи призводять до зменшення населеності n_2 люмінесцентного стану 2, тобто відбувається світлове гасіння люмінесценції за механізмом вимушеного випромінювання.

Згідно зі схемою, наведеною на рис.4.15, можливий і інший механізм спустошення люмінесцентного стану 2 внаслідок дії випромінювання другого лазера: перехід $2 \rightarrow 3$ з імовірністю $\sigma_{23}F'$ з наступною безвипромінювальною релаксацією в основний стан 1. Таким чином відбувається світлове гасіння люмінесценції за механізмом наведеного поглинання.

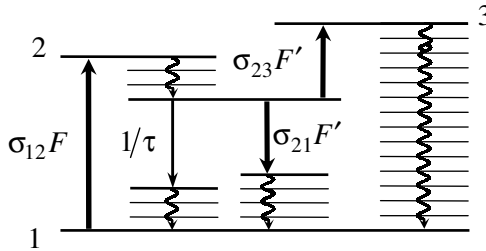


Рис.4.15. Схема переходів світлового (лазерно-індукованого) гасіння молекулярної люмінесценції за механізмами вимушеного випромінювання $\sigma_{21}F'$ і наведеного поглинання $\sigma_{23}F'$.

Для опису світлового гасіння люмінесценції скористаємось кінетичним рівнянням для населеності люмінесцентного стану

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_{12}n_1F - \frac{n_2}{\tau} - \sigma_{21}F'n_2. \quad (4.19)$$

Рівняння (4.19) відповідає світловому гасінню люмінесценції за механізмом вимушеного випромінювання (про це свідчить доданок $\sigma_{21}F'$ у правій частині рівняння). Для світлового гасіння за механізмом наведеного поглинання, відповідне кінетичне рівняння збігається з (4.19), тільки замість σ_{21} слід підставити σ_{23} .

Припустимо, що інтенсивність лазерного збудження F настільки мала, що заселенням станів 2 та 3 можна знехтувати порівняно з населеністю n_1 , тобто $n_2, n_3 \ll n_1$. Підставимо

$n_1 \approx N$ у рівняння (4.19) і скористаємось стаціонарним наближенням. Отримаємо

$$n_2 = \frac{\sigma_{12}FN}{\tau^{-1} + \sigma_{21}F'} \quad (4.20)$$

За відсутності процесів світлового гасіння з (4.20) випливає

$$n_2^0 = \sigma_{12}FN\tau \quad (4.21)$$

Величину світлового гасіння отримаємо, поділивши (4.21) на (4.20)

$$n_2^0/n_2 = 1 + \tau\sigma_{21}F' \quad (4.22)$$

Таким чином, у випадку світлового гасіння люмінесценції величина гасіння є лінійною функцією інтенсивності F' , а нахил цієї залежності визначається добутком перерізу переходу, який призводить до гасіння (σ_{21} або σ_{23}), і часу життя молекули у люмінесцентному стані τ . Очевидно, вираз (4.22) має структуру рівняння Штерна-Фольмера з лазерною інтенсивністю F' в ролі чинника гасіння.

Вимірюючи на експерименті величину світлового гасіння і знаючи час τ (як час загасання люмінесценції), за допомогою рівняння (4.22) можна визначити величину перерізу переходу σ_{21} . Для цього потрібно знати час загасання люмінесценції τ , який може бути визначений за результатами незалежних експериментів з кінетики загасання люмінесценції досліджуваних молекул. Як відомо, цей час визначається сумою ймовірностей випромінювальної і безвипромінювальної дезактивації люмінесцентного стану

$$\tau = (A_{21} + C_{21})^{-1},$$

де C_{21} – імовірність безвипромінювальних переходів $2 \rightarrow 1$, A_{21} – коефіцієнт Ейнштейна для спонтанного випромінювання $2 \rightarrow 1$. Важливо, що величина σ_{21} , виміряна з експериментів зі світлового гасіння люмінесценції, дозволяє розрахувати величину коефіцієнта Ейнштейна B_{21} , що у свою чергу дає

можливість розрахувати коефіцієнт Ейнштейна A_{21} . З іншого боку, квантовий вихід люмінесценції η_K визначається як

$$\eta_K = \frac{A_{21}}{A_{21} + C_{21}} = \frac{A_{21}}{1/\tau}.$$

Таким чином, експериментальні дослідження світлового гасіння люмінесценції відкривають можливість експериментального визначення такої важливої характеристики люмінесценції, як її квантовий вихід.

Типову схему експерименту для дослідження світлового гасіння люмінесценції наведено на рис.4.16. Лазерні пучки збудження і гасіння перетинаються у досліджуваному зразку. Люмінесценцію реєструють фотоприймачем через світлофільтр або монохроматор. Як правило, для гасіння люмінесценції застосовують імпульсний лазер достатньо великої потужності, тоді як для збудження люмінесценції велика потужність не потрібна. Лазер збудження може бути як імпульсний, так і неперервної дії.

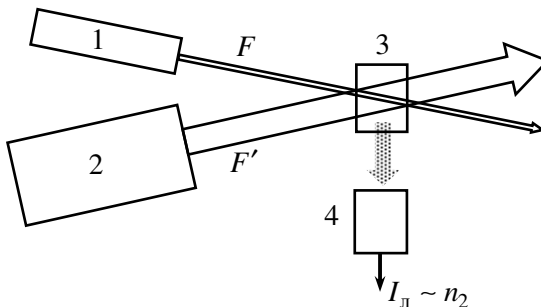


Рис.4.16. Спрощена блок-схема експерименту для дослідження світлового гасіння люмінесценції: 1 – лазер збудження, 2 – лазер гасіння, 3 – досліджуваний об'єкт, 4 – фотоприймач.

Експерименти зі світлового гасіння люмінесценції стають особливо наочними, якщо лазерні імпульси збудження і гасіння подавати на зразок із затримкою. Величина затримки τ_3 не

повинна перевищувати час загасання люмінесценції τ . Типові осцилограми наведені на рис.4.17.

Під час дії лазерного імпульсу гасіння, для населеності люмінесцентного стану справедливе таке кінетичне рівняння

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau} - \sigma_{21}F'n_2.$$

Розв'язком цього рівняння є функція

$$n_2(t) = n_2(0) \exp \left[-(\tau^{-1} + \sigma_{21}F')t \right]. \quad (4.23)$$

Тут початок відліку часу $t=0$ збігається з моментом початку лазерного імпульсу гасіння.

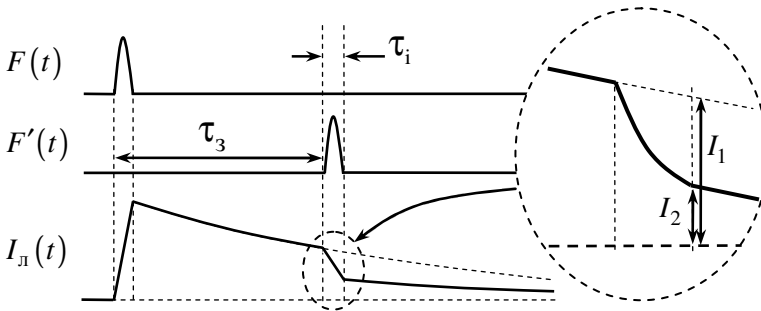


Рис.4.17. Типові осцилограми при спостереженні світлового гасіння люмінесценції. F – інтенсивність пучка лазерного збудження, F' – інтенсивність лазерного пучка, який гасить люмінесценцію, I_L – потужність люмінесценції.

З (4.23) у наближенні прямокутного лазерного імпульсу знаходимо величину світлового гасіння

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_2^0(\tau_i)}{n_2(\tau_i)} = \exp(\sigma_{21}F'\tau_i), \quad (4.24)$$

де τ_i – тривалість лазерного імпульсу, $I_{1,2}$ – потужність люмінесценції в момент закінчення лазерного імпульсу F' за відсутності та при наявності світлового гасіння (див. вставку на

рис.4.17). Вираз (4.24) отриманий у припущенні, що протягом дії лазерного імпульсу $F' = \text{Const}$.

4.5. Люмінесценція при каскадному збудженні

У багатьох люмінофорах каскадні процеси відіграють важливу роль при фотозбудженні із застосуванням інтенсивного імпульсного лазерного випромінювання.

Розглянемо взаємодію ансамблю трирівневих атомів з потужним лазерним випромінюванням. Спрощену схему переходів наведено на рис.4.18. Будемо розглядати ситуацію, коли відстань між рівнями 1-2 близька до відстані між рівнями 2-3, тобто лазерне випромінювання поглинається атомами як за рахунок переходів $1 \rightarrow 2$, так і переходів $2 \rightarrow 3$. Перерізи відповідних переходів позначимо σ_{12} та σ_{23} . Час життя у збуджених станах 2 та 3 позначимо відповідно τ_2 та τ_3 .

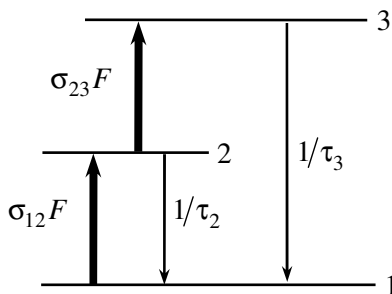


Рис.4.18. Трирівнева модель каскадного збудження люмінесценції.

Для схеми переходів, наведеної на рис.4.18, запишемо систему кінетичних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} = \sigma_{12} F n_1 - \frac{n_2}{\tau_2} - \sigma_{23} F n_2 \\ \frac{dn_3}{dt} = \sigma_{23} F n_2 - \frac{n_3}{\tau_3} \\ n_1 + n_2 + n_3 = N \end{cases}, \quad (4.25)$$

де N – концентрація атомів в ансамблі. У стаціонарному наближенні отримаємо розв’язок

$$n_2 = N \left(1 + \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} + \frac{F_H}{F} + \frac{\sigma_{23} \tau_3}{\sigma_{12} \tau_2} \frac{F}{F_H} \right)^{-1}, \quad (4.26)$$

де $F_H = (\sigma_{12} \tau_2)^{-1}$ – інтенсивність насичення переходу $1 \rightarrow 2$.

Потужність люмінесценції I_{21} з рівня 2 пропорційна населеності n_2 . Залежність потужності люмінесценції I_{21} від інтенсивності лазерного збудження (згідно з (4.26)) представлена на рис.4.19.

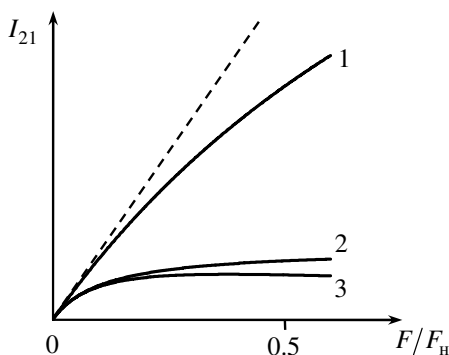


Рис.4.19. Залежність потужності люмінесценції $2 \rightarrow 1$ від інтенсивності збудження: 1 – наведене поглинання відсутнє ($\sigma_{23} = 0$), 2 – переріз наведеного поглинання значно перевищує переріз звичайного поглинання $\sigma_{23} = 10 \cdot \sigma_{12}$, час життя на рівні

3 значно менший за час життя на рівні 2 $\tau_3 \ll \tau_2$, 3 –

$$\sigma_{23} = 10 \cdot \sigma_{12}, \tau_3 = \tau_2.$$

Крива 1 на рис.4.19 відповідає випадку, коли переходи наведеного поглинання $2 \rightarrow 3$ відсутні, тобто $\sigma_{23} = 0$. Як видно з рисунку, крива 1 відрізняється від прямої пропорційної залежності, зображеної на рис.4.19 пунктиром. Ця ситуація відповідає моделі насичення, розглянутій у параграфі 4.1.

Крива 2 на рис.4.19 відповідає випадку, коли переріз наведеного поглинання на порядок перевищує переріз звичайного поглинання $\sigma_{23} = 10 \cdot \sigma_{12}$. При цьому у моделі застосовано додаткову умову $\tau_3 \ll \tau_2$, яка відповідає ситуації, у якій накопичення частинок на рівні 3 не відбувається. В такому випадку, як видно з рис.4.19, залежність потужності люмінесценції I_{21} від інтенсивності лазерного збудження стає ще більш нелінійною, ніж у випадку $\sigma_{23} = 0$. Наявність переходів наведеного поглинання $2 \rightarrow 3$ призводить до того, що потужність люмінесценції в умовах насичення переходу $1 \rightarrow 2$ (крива 2 при $F \gg F_H$) приблизно у $\frac{\sigma_{12} + \sigma_{23}}{\sigma_{12}}$ разів менша, ніж у

випадку $\sigma_{23} = 0$ (крива 1 при $F \gg F_H$).

Крива 3 на рис.4.19 відповідає випадку, коли час життя на рівні 3 такий самий, як на рівні 2, тобто $\tau_3 = \tau_2$. В такому разі в системі відбувається часткове накопичення частинок на рівні 3, що призводить до додаткового зменшення потужності люмінесценції при високих рівнях лазерного збудження (крива 3 на рис.4.19).

Тепер проаналізуємо люмінесценцію з рівня 3 згідно з моделлю, зображеною на рис.4.18. З системи (4.25) у стаціонарному наближенні отримаємо

$$n_3 = \sigma_{23} \tau_3 F n_2, \quad (4.27)$$

де населеність n_2 визначається (4.26).

При відносно невеликих рівнях лазерного збудження ($F < F_n$), коли насичення переходу $1 \rightarrow 2$ не відбувається, наближено можна вважати, що величина населеності рівня 2 прямо пропорційна інтенсивності лазерного збудження, тобто $n_2 \sim F$. В такому разі з (4.27) випливає, що потужність люмінесценції I_{31} з рівня 3 нелінійно (квадратично) залежить від інтенсивності збудження, $n_3 \sim F^2$. Такій залежності відповідає показник нелінійності (4.6) $\gamma = 2$. При збільшенні інтенсивності збудження ($F \geq F_n$) зростання $I_{31}(F)$ сповільнюється, і показник нелінійності зменшується (рис.4.20).

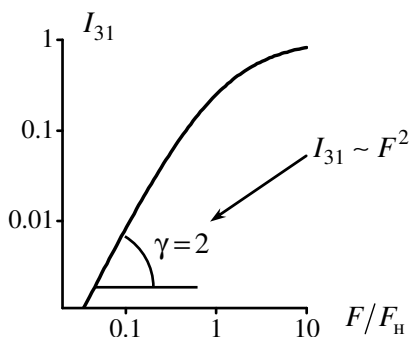


Рис.4.20. Залежність потужності люмінесценції $3 \rightarrow 1$ від інтенсивності збудження (у подвійному логарифмічному масштабі).

Як видно з рис.4.20, розглянутий вище механізм каскадного збудження $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ (рис.4.18) є типовим прикладом процесу зі змінним показником нелінійності $\gamma = \gamma(F)$.

4.6. Антистоксова люмінесценція

4.6.1. Правило Стокса-Ломмеля

Ще в середині XIX сторіччя Стокс (G. Stokes) сформулював правило, згідно з яким світло люмінесценції повинно мати довжину хвилі більшу, ніж довжина хвилі світла збудження. Іншими словами, енергія кванта люмінесценції повинна бути не більшою, ніж енергія кванта збудження. Ця різниця енергій у люмінофорі трансформується у тепло. Люмінофорами зазвичай називають речовини в твердому або рідкому стані, які здатні люмінесцювати під дією різного типу збудження.

Справедливість правила Стокса підтверджується багатьма прикладами люмінофорів, у яких люмінесценція при фотозбудженні демонструє “червоний” (стоксів) зсув. У деяких люмінофорів навіть при збільшенні довжини хвилі збудження спостерігається зміщення спектру люмінесценції в бік довгих хвиль. У той же час у багатьох люмінофорів спектр люмінесценції слабо змінюється при зміні довжини хвилі збудження.

Поряд з численними підтвердженнями справедливості правила Стокса, у багатьох експериментальних дослідженнях спектрів поглинання і люмінесценції виявляються приклади порушення зазначеного правила. Зокрема, у багатьох люмінофорів спостерігається помітне перекриття спектрів поглинання і люмінесценції, як це зображено, наприклад, на рис.4.21. В області перекриття спектрів, підібравши довжину хвилі збудження більшою за довжину хвилі спостереження люмінесценції, можна реалізувати ситуацію, коли правило Стокса буде порушене. При цьому енергія квантів люмінесценції може бути більшою за енергію квантів збудження. Таку люмінесценцію називають *антистоксовою люмінесценцією*.

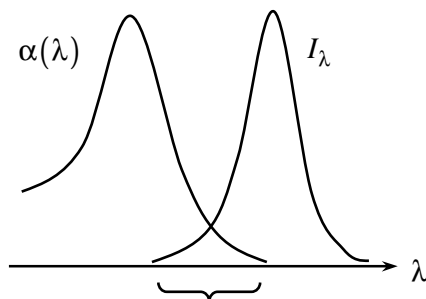


Рис.4.21. Типові спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ і люмінесценції I_λ розчину органічних молекул.

Зважаючи на результати численних експериментів, невдовзі після проголошення правила Стокса, Ломмель (E. Lommel) сформулював його в іншій редакції, відомій зараз як *правило Стокса-Ломмеля*. Згідно з Ломмелем, “спектр випромінювання в цілому і його максимум завжди зсунуті в бік довгих хвиль порівняно зі спектром поглинання і його максимумом”. Існування антистоксової люмінесценції в області перекриття спектрів поглинання і люмінесценції не суперечить правилу Стокса-Ломмеля.

Вищезгадане перекриття спектрів поглинання і люмінесценції (рис.4.21) у переважній більшості випадків незначне. Тим не менше, антистоксова люмінесценція завжди привертала значну увагу дослідників, серед яких були такі відомі фізики, як Л.Д. Ландау, С.І. Вавілов, П. Прингсхейм (P. Pringsheim), Е.І. Адирович, В.Л. Льовшин.

З часом були знайдені нові антистоксові люмінофори і створені такі умови їх збудження, в яких енергія кванта люмінесценції у декілька разів перевищує енергію квантів збудження. З розвитком фізики лазерів антистоксова люмінесценція відкрила нову сторінку своєї багаторічної історії. Тепер мова йде не про декількавідсотковий виграш в енергії фотона в межах області перекриття спектрів, а про трансформацію і навіть помноження частоти світла, про перетворення інфрачервоного світла у видиме, тощо.

4.6.2. Люмінофори з рідкісноземельними елементами

Серед люмінофорів, здатних до антистоксової люмінесценції, важливе місце займають кристали, активовані іонами рідкісноземельних елементів (лантанодів). До лантанодів (як правило) відносять елементи від церія (номер 58 у таблиці Менделєєва) до лютеція (номер 71), іони яких мають електронну конфігурацію $4f^n 5s^2 5p^6$. Для рідкісноземельних іонів характерним є те, що в широкозонних діелектриках ці домішки утворюють складну систему енергетичних рівнів в межах забороненої зони. Ця система енергетичних рівнів утворюється електронами f -оболонки, заекранованими зовнішніми заповненими оболонками $5s^2 5p^6$. Внаслідок екранування, енергетичні рівні домішкових рідкісноземельних іонів в кристалах є досить вузькими, а отже спектри поглинання і люмінесценції таких кристалів містять велику кількість вузьких спектральних ліній у видимій, інфрачервоній і ультрафіолетовій ділянках спектру. При низьких температурах ширина спектральних ліній рідкісноземельних сполук наближається до відповідних значень, характерних для вільних атомів. Наприклад, одним з найбільш вузьких (якщо не найвузжчий) з відомих оптичних резонансів у твердих тілах є перехід ${}^7F_0 - {}^5D_0$ в рідкісноземельному іоні Eu^{3+} у кристалах Y_2SiO_5 . Спектральна ширина зазначеного переходу становить порядку (50...100) Гц.

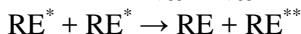
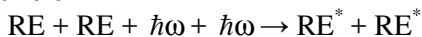
Лантаноді відіграють важливу роль у різних галузях науки і техніки, у тому числі у галузі оптики та оптоелектроніки. Кристали, активовані іонами лантанодів, знайшли широке застосування у квантовій електроніці, у першу чергу як активні речовини твердотільних лазерів. Рідкісноземельні іони відіграють ключову роль у багатьох люмінофорах, які використовуються у люмінесцентних лампах, електронно-променевих приладах, плазмових дисплейних панелях, тощо. Наприклад, кристали з домішками іонів тербію ($\text{Tb}:(\text{La}, \text{Ce}) \text{PO}_4$) є ефективними зеленими люмінофорами для люмінесцентних ламп, кристали $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ використовуються як червоний люмінофор у кінескопах. Широко застосовуються неорганічні сцинтиляційні матеріали з вмістом рідкісноземельних іонів,

наприклад, церія, празеодима, європія та тербія. Рідкісноземельні іони, введені як домішки у широкозонні напівпровідники (наприклад, GaN, ZnS), відкривають нові перспективи у створенні електролюмінесцентних пристроїв, світловопроміньовальних діодів, у тому числі діодів з білим спектром світіння.

Кристали, активовані рідкісноземельними іонами, стали класичними люмінофорами, на яких, крім звичайної люмінесценції, за певних умов спостерігається також антистоксова люмінесценція. Ще в 60–70-х роках минулого сторіччя у деяких кристалах з домішками рідкісноземельних іонів було помічено антистоксову люмінесценцію, тобто слабе світіння у видимій області спектру при опроміненні кристалу інфрачервоним світлом. Важливо відмітити, що ця антистоксова люмінесценція не зв'язана зі звичайним незначним перекриттям спектрів люмінесценції і поглинання в рамках класичного закону Стокса-Ломмеля, а визначається іншими фізичними механізмами, які розглядаються у наступному параграфі.

4.6.3. Додавання енергії збудження (кооперативна люмінесценція)

Одним із механізмів антистоксової люмінесценції у кристалах з домішками рідкісноземельних іонів є механізм додавання енергії збудження, який можна зобразити наступною схемою



Тут “RE” позначає рідкісноземельний іон, зірочкою позначено збуджений (люмінесцентний) стан іону, а двома зірочками позначено збудження центру люмінесценції на більш високі енергетичні рівні. Внаслідок взаємодії двох збуджених рідкісноземельних іонів, розташованих у кристалі недалеко один від одного, відбувається передача енергії збудження від одного іона до іншого. При цьому сумарна енергія збудження двох іонів локалізується на одному з них. В результаті

утворюється іон у високому збудженому стані RE^{**} , який в подальшому випромінює квант люмінесценції з енергією $\hbar\omega_L$, майже вдвічі більшою за енергію кванту збудження $\hbar\omega$.

Як приклад розглянемо виникнення антистоксової люмінесценції у кристалах BaF_2 , активованих іонами Er^{3+} . На рис.4.22 наведено спрощену схему енергетичних рівнів домішкового рідкісноземельного іона Er^{3+} . Значна частина рівнів на схемі не показана. Стан $^4I_{15/2}$ є основним (незбудженим) станом. У даному прикладі довжину хвилі світла, яке використовується для збудження люмінесценції, обрано 980 нм, що відповідає переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в домішкових іонах ербію.

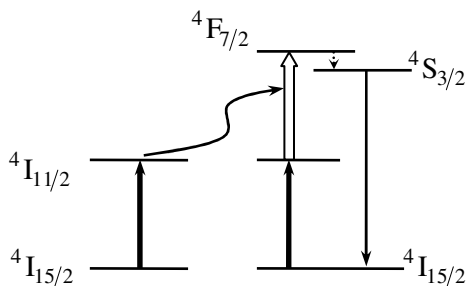


Рис.4.22. Схема збудження кооперативної люмінесценції у кристалі BaF_2-Er^{3+} з додаванням енергії збудження двох іонів-активаторів.

Якщо для збудження люмінесценції не використовувати потужні лазерні джерела, кількість збуджених іонів-активаторів у кристалі значно менша за їх загальну кількість. При цьому збуджені іони розташовуються далеко один від одного і практично не взаємодіють один з одним. Але, якщо концентрація іонів-активаторів у кристалі достатньо велика, збуджені іони ербію здатні передавати енергію свого збудження сусіднім незбудженим іонам ербію. В результаті у кристалі відбувається міграція енергії збудження між домішковими

іонами. В процесі такої міграції збудження по кристалу іноді виникають ситуації, коли поруч опиняються два збуджені іони. Взаємодія між сусідніми збудженими іонами відбувається таким чином, що один з них передає енергію свого збудження іншому, вже збудженому іону. В результаті утворюється іон ербія у високому збудженому стані $^4F_{7/2}$ і виникає антистоксова люмінесценція з довжиною хвилі близько 540 нм за рахунок спонтанного випромінювального переходу з високого збудженого стану (рис.4.22).

Наведений вище механізм антистоксової люмінесценції у кристалах з домішками рідкісноземельних іонів часто називають *механізмом кооперативного збудження*, а відповідну антистоксову люмінесценцію – *кооперативною люмінесценцією*. Такий механізм припускає наявність взаємодії між сусідніми іонами активатора, яка призводить до міграції енергії збудження по домішкових центрах у кристалі і до додавання енергії двох збуджених іонів на одному з них.

Для видимої кооперативної люмінесценції, яка виникає внаслідок додавання енергії двох збуджених іонів-активаторів, характерною є квадратична залежність потужності люмінесценції від інтенсивності інфрачервоного світла збудження, тобто відповідний параметр нелінійності $\gamma = 2$. При цьому для збудження люмінесценції потужні лазерні джерела не використовуються.

У деяких випадках у кристалах, активованих рідкісноземельними іонами, спостерігається додавання енергії більше, ніж двох збуджених активаторних іонів. Наприклад, як показано на рис.4.23, при збудженні іонів Er^{3+} інфрачервоним світлом з довжиною хвилі 1.5 мкм (перехід $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), стає можливим збудження високих збуджених станів за механізмом додавання енергії не двох, а трьох іонів-активаторів. При цьому антистоксова люмінесценція з рівня $^4F_{9/2}$ демонструє кубічну залежність своєї потужності від інтенсивності збудження інфрачервоним світлом 1.5 мкм.

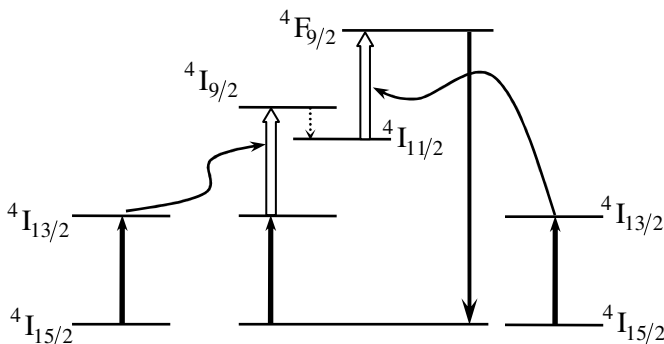
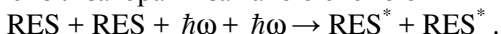


Рис.4.23. Схема збудження кооперативної люмінесценції у кристалі $\text{BaYF}_5\text{-Er}^{3+}$ з додаванням енергії збудження трьох іонів-активаторів.

4.6.4. Сенсibilізоване додавання енергії збудження

Значного розповсюдження набули кристалічні люмінофори, активовані не одним, а декількома рідкісноземельними елементами. У кристалах, активованих спеціально підібраними комбінаціями різних рідкісноземельних іонів, спостерігається антистоксова люмінесценція з механізмом збудження, який отримав назву *механізму сенсibilізованого додавання енергії збудження*. При цьому домішкові рідкісноземельні іони одного типу відіграють роль сенсibilізатора, тобто поглинають енергію збудження і передають її іонам іншого типу, які накопичують отриману енергію і випромінюють кванти антистоксової люмінесценції.

Механізм сенсibilізованого додавання енергії збудження можна представити, наприклад, наступною послідовністю процесів. На першому етапі інфрачервоне збуджувальне випромінювання поглинається рідкісноземельними іонами-сенсibilізаторами за такою схемою



Тут RES позначено рідкісноземельний іон-сенсibilізатор, а зірочка позначає збуджений стан. Потім енергія збудження послідовно передається від двох іонів-сенсibilізаторів до

одного і того ж рідкісноземельного іона RE, який послідовно переходить у збуджений стан RE^* і у високий збуджений стан RE^{**} :



Спонтанні випромінювальні переходи з високих збуджених станів рідкісноземельних іонів призводять до виникнення антистоксової люмінесценції



При цьому кванти антистоксової люмінесценції мають енергію $\hbar\omega_L$, яка майже в два рази перевищує енергію квантів інфрачервоного збудження $\hbar\omega$.

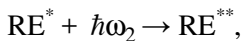
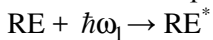
Наприклад, сенсibilізоване додавання енергії збудження спостерігається у кристалах, активованих комбінаціями рідкісноземельних іонів $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$, $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$, тощо.

Антистоксові люмінофори на основі кристалів, активованих рідкісноземельними іонами, придатні для застосування як люмінесцентні трансформатори для інфрачервоного випромінювання, наприклад, у пристроях для візуалізації інфрачервоних лазерних світлових полів. Відомі також спроби використати антистоксові люмінофори для підвищення коефіцієнту корисної дії ламп розжарення, у яких значна частка світлового потоку припадає на інфрачервону область спектра. Тривають дослідження щодо можливості використання рідкісноземельних люмінофорів як люмінесцентних трансформаторів у напівпровідникових сонячних елементах.

4.7. Ап-конверсія

Антистоксова люмінесценція у кристалах, активованих рідкісноземельними іонами, при інфрачервоному збудженні може виникати не тільки за рахунок міграції електронних збуджень між домішковими центрами у кристалах, але і завдяки складним механізмам перетворення енергії збудження в межах одного домішкового центра. Наприклад, антистоксова люмінесценція може виникнути в результаті наступної

послідовності процесів: спочатку відбувається ступінчасте (каскадне) поглинання квантів збудження $\hbar\omega_1$ та $\hbar\omega_2$ одним і тим же домішковим центром, тобто



після чого збуджений центр випромінює фотон антистоксової люмінесценції



При цьому випромінюється фотон антистоксової люмінесценції, $\hbar\omega_L$, частота якого значно перевищує частоту фотонів збудження. По суті, щойно розглянута схема каскадного збудження збігається зі схемою, наведеною на рис.4.18, у якій при каскадному збудженні використовуються фотони одного і того ж джерела.

Спостережувані зміни частоти світла у люмінесцентних трансформаторах з рідкісноземельними іонами настільки великі, що у використанні були введені навіть терміни “люмінесцентний помножувач частоти” та “ап-конверсія” (від англійського терміну “*up-conversion*”, у дослівному перекладі – “конверсія вгору”; тут під конверсією мається на увазі перетворення частоти фотона).

Розглянемо приклад: каскадне збудження люмінесценції домішкових іонів Nd^{3+} в кристалах гранату. Спрощена схема рівнів енергії іонів неодиму в кристалі наведена на рис.4.24. Рівень $^4I_{9/2}$ відповідає основному стану іона Nd^{3+} . Рівні $^4F_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ та $^2F(2)_{5/2}$ є метастабільними з часом життя відповідно 250 мкс, 0.3 мкс та 3 мкс.

Рис.4.24 відповідає ситуації, коли для збудження використовується лазерне випромінювання з довжиною хвилі 532 нм з тривалістю імпульсу порядку 10...30 нс. Таке збудження відповідає переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ у домішковому центрі. При високій інтенсивності лазерного збудження, під дією того ж самого лазерного випромінювання з довжиною

хвилі 532 нм відбувається наведене поглинання з рівня $^4G_{7/2}$, що призводить до заселення стану $^2F(2)_{5/2}$.

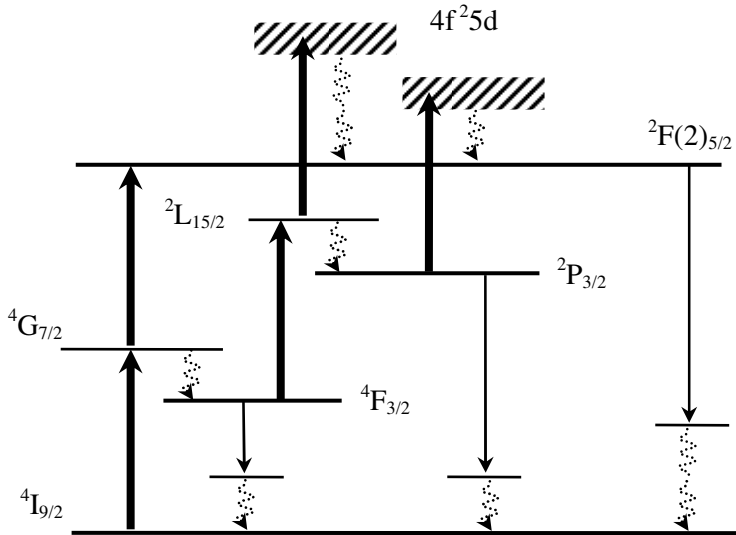


Рис.4.24. Спрощена схема переходів у кристалі гранату, активованому іонами неодиму, при збудженні наносекундними лазерними імпульсами з довжиною хвилі 532 нм.

Люмінесценція, яка виникає завдяки переходам з рівня $^2F(2)_{5/2}$ на розташовані нижче енергетичні рівні, спостерігається при високих інтенсивностях лазерного збудження. Потужність цієї люмінесценції пропорційна квадрату інтенсивності лазерного збудження, а її спектр складається з великої кількості вузьких ліній. Частина з цих ліній має довжину хвилі, меншу за довжину хвилі лазерного випромінювання, тобто формально відповідає умові антистоксовості $\hbar\omega_L > \hbar\omega$. Інші спектральні лінії люмінесценції з рівня $^2F(2)_{5/2}$, для яких енергія кванта люмінесценції менша за енергію кванта збудження $\hbar\omega_L < \hbar\omega$, формально не є

антистоксовими, хоча їх потужність також квадратично залежить від інтенсивності лазерного збудження.

Поряд з наведеним поглинанням ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$ під час дії лазерного імпульсу відбувається безвипромінювальна релаксація з рівня ${}^4G_{7/2}$ на метастабільний рівень ${}^4F_{3/2}$ через послідовність рівнів, які на рис.4.24 не показані. При цьому енергія електронного збудження перетворюється в енергію коливальних кристалічної ґратки. Характерний час безвипромінювальної релаксації складає порядку декількох наносекунд, що помітно менше, ніж тривалість лазерного імпульсу. В даному випадку процеси наведеного поглинання ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$ і безвипромінювальної релаксації ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ є конкуруючими, оскільки мають спільний початковий стан ${}^4G_{7/2}$.

Заселення метастабільного стану ${}^4F_{3/2}$ за рахунок безвипромінювальної релаксації зі стану ${}^4G_{7/2}$ протягом дії лазерного імпульсу створює умови для виникнення наведеного поглинання зі стану ${}^4F_{3/2}$. Під дією збуджувального лазерного випромінювання 532 нм відбуваються переходи (рис.4.24):

$${}^4F_{3/2} + \hbar\omega \rightarrow {}^2L_{15/2} \rightarrow {}^2P_{3/2},$$

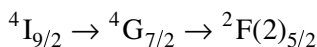
що призводить до заселення другого метастабільного стану ${}^2P_{3/2}$ і до ще більшого збагачення спектру люмінесценції новими спектральними лініями, які виникають завдяки переходам з рівня ${}^2P_{3/2}$ на розташовані нижче енергетичні рівні. Частина з цих спектральних ліній є антистоксовими.

Подальше наведене поглинання з рівнів ${}^2L_{15/2}$ та ${}^2P_{3/2}$ на високо розташовані рівні конфігурації $4f^25d$ (рис.4.24) призводить до ще більшого заселення метастабільного стану ${}^2F(2)_{5/2}$.

Як виглядають спектри люмінесценції кристалів гранату, активованих неодимом, при слабкому і потужному збудженні випромінюванням 532 нм можна побачити на рис.4.25. Якщо при слабкому збудженні спектр люмінесценції складається лише з декількох груп ліній в інфрачервоній області, які відповідають переходам з рівня ${}^4F_{3/2}$ (рис.4.25-а), то при інтенсивному

лазерному збудженні спектр люмінесценції радикально змінюється: у ньому з'являється велика кількість нових спектральних ліній у видимій і ближній ультрафіолетовій області завдяки випромінювальним переходам з метастабільних рівнів $^2P_{3/2}$ та $^2F(2)_{5/2}$ (рис.4.25-б).

Згідно зі схемою, наведеною на рис.4.24, каскадне збудження метастабільного стану $^2F(2)_{5/2}$ іонів неодиму відбувається одночасно двома шляхами: двоступеневим



і триступеневим

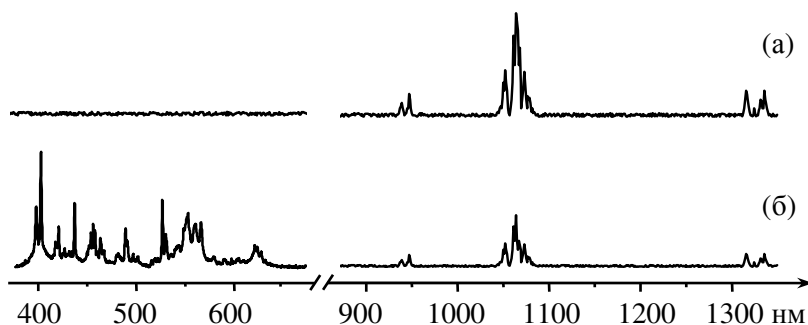
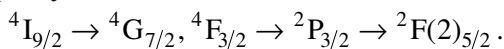


Рис.4.25. Спектри люмінесценції домішкових іонів неодиму в кристалі граната при слабкому (а) і потужному (б) збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм.

Зазначені каскадні процеси є конкуруючими, оскільки мають спільний рівень $^4G_{7/2}$. Зі зростанням інтенсивності лазерного збудження триступеневий процес стає домінуючим. При цьому для потужності люмінесценції з рівня $^2F(2)_{5/2}$ спостерігається кубічна залежність від інтенсивності лазерного збудження, тобто показник нелінійності $\gamma = 3$.

4.8. Квантове різання

Інтерес до вивчення структури та властивостей високих збуджених станів у лантанойдах ($> 50\,000\text{ см}^{-1}$) останнім часом помітно збільшився, що зумовлено значною мірою необхідністю пошуку нових люмінесцентних матеріалів для плазмових дисплейних панелей та газорозрядних люмінесцентних джерел світла.

Відомо, що люмінесцентні освітлювальні лампи на основі газового розряду у парі ртуті мають ряд недоліків, а саме, інерційність ввімкнення (зумовлена часом випаровування рідкої ртуті) та далекий від ідеального коефіцієнт корисної дії, до 30%, що зумовлено великими стоксовими втратами при перетворенні УФ випромінювання ртутного розряду (основна лінія 254 нм) у видиму люмінесценцію та ефективністю самого газового розряду (близько 70%). Не останнє місце серед перелічених недоліків займає також токсичність ртуті.

Технічні характеристики газорозрядних люмінесцентних ламп можна покращити, якщо замість ртутного розряду використати розряд у ксеноні, який має високу ефективність, меншу інерційність і не чинить шкідливого впливу на оточуюче середовище. Однак, застосування ксенонового розряду потребує пошуку нових люмінофорів, здатних працювати при вакуумному ультрафіолетовому збудженні, оскільки випромінювання ксенонового розряду значною мірою зосереджено в області довжин хвиль 172 нм. При цьому, щоб радикально розв'язати щойно згадану проблему стоксових втрат у люмінесцентних трансформаторах, була запропонована ідея так званого “*фотонного розщеплення*”. Крім фотонного розщеплення, в літературі використовують також терміни “*квантове різання*” (*quantum cutting*) та *конверсія частоти вниз* або “*даун-конверсія*” (*down-conversion*). Квантове різання передбачає послідовне випромінювання двох (або більше) фотонів видимого світла після збудження люмінофора у високі збуджені стани в результаті поглинання високоенергетичного фотона. Очевидно, квантовий вихід люмінесценції таких люмінофорів (їх ще називають “*quantum cutters*”, у дослівному перекладі –

“квантові різакі”) може суттєво перевищити одиницю.

Люмінесценція з квантовим виходом більше одиниці давно відома і часто спостерігається при рентгенівському збудженні кристалів, коли величина кванту збудження в багато разів перевищує ширину забороненої зони кристалу. Існують приклади спостереження такої люмінесценції в кристалах при УФ збудженні. Розглядають близько десяти можливих фізичних механізмів люмінесценції з квантовим виходом більше одиниці. Наприклад, в деяких кристалах можливе послідовне випромінювання двох фотонів люмінесценції при каскадних переходах з високих збуджених станів. Іншим прикладом процесів, що можуть призвести до квантової різки, є процеси переносу енергії між різними активаторними центрами в кристалах.

Принцип квантового різання при послідовному випромінюванні двох фотонів люмінесценції одним і тим же центром світіння проілюстровано на рис.4.26-а, на якому зображено гіпотетичну схему переходів у трирівневному центрі люмінесценції. Після поглинання високоенергетичного фотона $\hbar\omega$ (перехід $1 \rightarrow 3$) в центрі люмінесценції відбувається каскад з двох переходів ($3 \rightarrow 2$ та $2 \rightarrow 1$) з послідовним випромінюванням двох фотонів ($\hbar\omega_1$ та $\hbar\omega_2$).

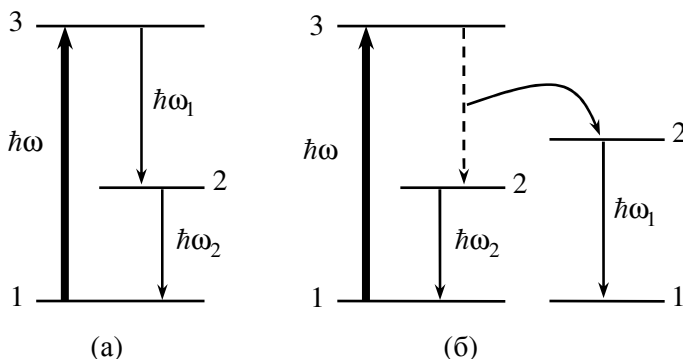


Рис.4.26. Схеми переходів квантового різання: (а) – в межах одного центра люмінесценції; (б) – з переносом енергії збудження між різними центрами.

Інший приклад процесу квантового різання зображено на рис.4.26-б. В процесі беруть участь два центри люмінесценції різних типів. Високоенергетичний фотон $\hbar\omega$ поглинається центром люмінесценції першого типу (перехід $1 \rightarrow 3$). Центри люмінесценції підібрані таким чином, що відстань між рівнями 2-3 першого центру збігається з відстанню між рівнями 1-2 другого центру. Це створює умови для ефективної передачі частини енергії збудження першого центру до другого центру. При цьому перший центр переходить з рівня 3 на рівень 2 без випромінювання, а другий центр отримує енергію і переходить з рівня 1 на рівень 2. Після цього обидва центри опиняються у збуджених станах і випромінюють два фотони люмінесценції: $\hbar\omega_1$ та $\hbar\omega_2$.

У обох прикладах схем квантового різання, зображених на рис.4.26-а,б, стоксові втрати відсутні, тобто $\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$, а квантовий вихід дорівнює 2.

Перспективними матеріалами з точки зору квантового різання є кристали з домішками рідкісноземельних іонів. У цих системах, по-перше, спостерігається люмінесценція з багатьох збуджених станів, у тому числі видима люмінесценція з високо збуджених станів, розташованих на відстані енергії УФ фотона від основного стану. Така особливість енергетичної структури дозволяє реалізувати каскадне випромінювання двох фотонів люмінесценції при високоенергетичному збудженні деяких рідкісноземельних іонів. По-друге, у деяких кристалах, активованих комбінаціями рідкісноземельних іонів (наприклад, $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}-\text{Gd}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$), спостерігається ефективний перенос енергії від високо збудженого іона-активатора до інших іонів.

Для прикладу на рис.4.27 наведено схему переходів квантового різання у кристалі LiGdF_4 , активованому рідкісноземельними іонами Er^{3+} і Tb^{3+} . Високоенергетичний фотон $\hbar\omega$ поглинається іоном Er^{3+} . Частина енергії збудження іона Er^{3+} через посередництво ланцюжка іонів Gd^{3+} передається іону Tb^{3+} , який випромінює фотон люмінесценції

$\hbar\omega_1$. Другий фотон $\hbar\omega_2$ випромінюється іоном Er^{3+} .

Схема, зображена на рис.4.27, за принципом дії схожа на схему рис.4.26-б. На відміну від гіпотетичної схеми, зображеної на рис.4.26-б, квантова ефективність якої складає 200%, у реальних кристалів $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ квантова ефективність складає менше 130%.

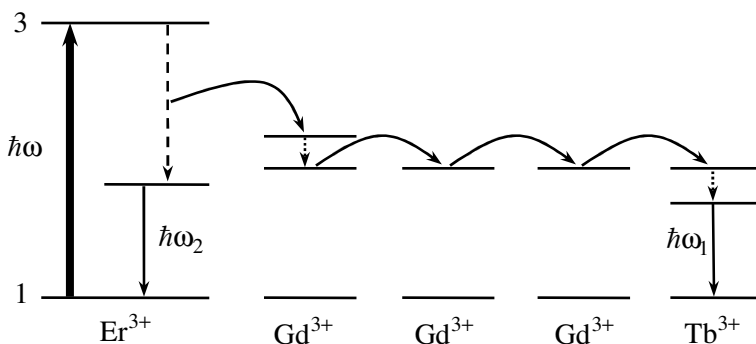


Рис.4.27. Схема переходів квантового різання у кристалі $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tb}^{3+}$.

Як приклад можливого застосування явищ квантового різання та ап-конверсії розглянемо їх роботу у комбінації з напівпровідниковим сонячним елементом. Серед факторів, що впливають на ефективність напівпровідникових сонячних елементів, важливе місце посідають наступні два фізичні механізми. По-перше, якщо енергія фотона значно перевищує ширину забороненої зони застосованого у сонячному елементі напівпровідникового матеріалу, значна частина енергії світла непродуктивно витрачається на нагрівання елемента. По-друге, якщо енергія фотона значно менша за ширину забороненої зони, такі фотони не поглинаються матеріалом, тобто проходять крізь сонячний елемент без взаємодії (для таких фотонів сонячний елемент практично прозорий). Спектр сонячного світла містить значну кількість як ультрафіолетових, так і інфрачервоних променів, для яких якраз і реалізується ситуація неузгодженості

енергії фотона з шириною забороненої зони більшості напівпровідникових матеріалів, які використовуються у сонячних елементах.

На рис.4.28 зображені структури, в яких поєднуються напівпровідникові сонячні елементи з ап-конвертором (а) та квантовим різаком (б). У випадку (а) інфрачервоне сонячне світло проходить крізь сонячний елемент і потрапляє в ап-конвертор, розташований нижче по ходу падаючих світлових променів. В ап-конверторі відбувається перетворення інфрачервоного випромінювання у світло видимого діапазону, яке повертається у сонячний елемент. Для покращення ефективності пристрою, на нижню поверхню ап-конвертора нанесене світловідбивальне покриття.

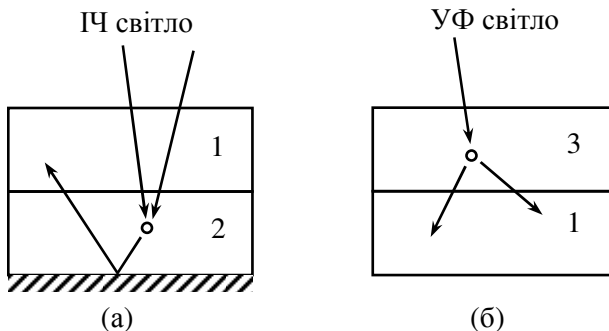


Рис.4.28. Поєднання сонячного елемента з ап-конвертором (а) і квантовим різакм (б): 1 – напівпровідниковий сонячний елемент, 2 – ап-конвертор, 3 – квантовий різак.

У випадку (б) сонячний елемент розташований під шаром матеріалу, який здійснює квантове різання. Видиме світло потрапляє на сонячний елемент без ослаблення, тоді як ультрафіолетове світло поглинається у квантовому різакм і перетворюється на видиме світло.

В обох розглянутих випадках поєднання сонячного елемента з ап-конвертором та квантовим різакм комбіновані пристрої працюють за принципом адаптації спектру сонячного

випромінювання під область спектральної чутливості застосованого сонячного елемента.

Перетворення частоти інфрачервоного випромінювання у видиму область спектру (ап-конверсія) давно привертає увагу дослідників завдяки широким перспективам різноманітних практичних застосувань в галузі оптоелектроніки, оптичної локації, зв'язку, спектроскопії, метрології, тощо.

Розглянуті у даному параграфі приклади реалізації ап-конверсії за механізмом антистоксової люмінесценції є лише одним з можливих підходів до розв'язання цієї важливої практичної задачі. Існують і інші ефективні методи підвищення частоти електромагнітного випромінювання з інфрачервоного діапазону в область видимого і навіть ультрафіолетового світла. Зокрема, значного прогресу в області ап-конверсії досягнуто завдяки застосуванню методів нелінійної оптики, наприклад, методів параметричного перетворення частоти. Розгляд цих методів виходить за рамки даної книги.

Важливою характеристикою перетворювача частоти є його квантова ефективність. Зазвичай вона значно менша за одиницю. Тим не менше, навіть якщо ефективність процесу ап-конверсії є відносно невисокою, це не завадить його застосуванню, наприклад, в галузі оптичного приладобудування. Відомо, що чутливість і часова роздільна здатність фотоприймачів інфрачервоного випромінювання суттєво (іноді на багато порядків) гірші, ніж аналогічні характеристики фотоприймачів видимого діапазону світла. Крім того, інфрачервоні фотоприймачі вимагають охолодження, тоді як фотоприймачі видимого діапазону прекрасно працюють при кімнатній температурі. Таким чином, застосування фотоприймачів видимого діапазону в комбінації з ап-конвертором в деяких випадках може покращити показники апаратури для реєстрації і обробки інфрачервоних сигналів, оскільки невелика ефективність ап-конвертора може бути скомпенсована значним збільшенням чутливості при застосуванні фотоприймача видимого діапазону світла замість інфрачервоного.

4.9. Електронні стани активаторів у кристалічному полі

В попередніх розділах були розглянуті переходи між енергетичними рівнями рідкісноземельних іонів, які є активаторами кристалічних матриць. Звернемо увагу на ту обставину, що звичайні правила відбору, які характерні для систематики Рессела-Саундерса, в більшості випадків не виконуються. Як правило, це зумовлено впливом кристалічного поля, що відбивається і на систематиці електронних станів, і на правилах відбору.

В подальшому стисло розглянемо вплив кристалічного поля на вказані характеристики. В основному будемо спиратися на методи теорії груп.

4.9.1. Випадок цілого J

Будемо виходити з таких положень. Кратність виродження енергетичного рівня вільного іона визначається як $g = 2J + 1$. Цим визначається можлива кількість компонент розщеплення в кристалічному полі. При застосуванні методів теорії груп для стану, який характеризується заданим квантовим числом J , потрібно знайти характер представлення з розмірністю $g = 2J + 1$ певної групи симетрії і потім виконати його розкладання за незвідними представленнями групи.

Щоб розв'язати першу частину сформульованої задачі, розглянемо близьку за змістом задачу, а потім використаємо її розв'язок для досягнення поставленої мети. Вказана близька за змістом задача полягає в тому, щоб скористатися відомими розв'язками рівняння Шредінгера для атома водню.

Розв'язок рівняння Шредінгера для атома водню можна характеризувати за допомогою трьох квантових чисел n , l і m . Представимо хвильову функцію у вигляді добутку трьох функцій

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\phi).$$

Розглянемо перетворення хвильової функції при виконанні операції симетрії, а саме, при виконанні операції повороту

системи координат навколо осі z на деякий кут α . Така операція стосується тільки координати ϕ , оскільки для неї зміщується початок відліку. Решта координат залишаються незмінними. В новій системі координат, яку одержимо після повороту старої системи на кут α , замість функції $\Phi_m(\phi)$ матимемо функцію $\Phi_m(\phi')$, де $\phi' = \phi - \alpha$.

Розглянемо порівняно простий випадок, коли хвильова функція відповідає р-електрону, тобто $l=1$. Заданому квантовому числу $l=1$ відповідає набір трьох функцій $\Phi_m(\phi)$ зі значеннями магнітного квантового числа $m=0, \pm 1$. Цей набір функцій певним чином перетворюється при операції повороту навколо осі z , що можна представити таким чином

$$\begin{pmatrix} e^{i(-1)\phi'} \\ e^{i(0)\phi'} \\ e^{i(+1)\phi'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i(-1)(\phi-\alpha)} \\ e^{i(0)(\phi-\alpha)} \\ e^{i(+1)(\phi-\alpha)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i(-1)\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(0)\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i(+1)\alpha} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{i(-1)\phi} \\ e^{i(0)\phi} \\ e^{i(+1)\phi} \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

В кожному рядку в показнику експоненти в дужках міститься одне з трьох можливих значень квантового числа $m=0, \pm 1$.

Кожній операції власного обертання C_α можна поставити у відповідність матрицю типу квадратної матриці в (4.28). Порядок матриці рівний $2l+1$, а шпур матриці знаходимо за формулою

$$\text{Sp}(C_\alpha) = \frac{\sin[(2l+1)\alpha/2]}{\sin(\alpha/2)}. \quad (4.29)$$

Операцію невластного обертання S_α представимо як добуток двох операцій – власне обертання на кут α і подальше віддзеркалення в площині, яка перпендикулярна до осі повороту

$S_\phi = \sigma_h C_\alpha$. Операцію віддзеркалення σ_h представимо у свою чергу як добуток операції повороту на кут π і операції інверсії, яку позначаємо літерою i . З урахуванням цих зауважень операцію відбивання в площині представимо як $\sigma_h = i C_\pi$. З урахуванням останнього співвідношення одержуємо

$$S_\alpha = i C_\alpha C_\pi = i C_{\pi+\alpha}. \quad (4.30)$$

Дія операції інверсії на хвильову функцію залежить від парності функції: непарну функцію слід помножити на -1 , а парну – на $+1$. Парність функції визначається алгебраїчною сумою чисел l_i . З урахуванням сказаного і формул (4.29), (4.30) одержуємо

$$Sp(S_\alpha) = \frac{\sin[(2l+1)(\alpha+\pi)/2]}{\sin[(\alpha+\pi)/2]} (-1)^{\sum_i l_i}. \quad (4.31)$$

Оскільки замкнені електронні оболонки містять парне число електронів, то можна в (4.31) при підрахунку суми $\sum_i l_i$ обмежитися лише валентними електронами.

Повертаючись до традиційного позначення кута повороту при операції симетрії, а саме, до ϕ замість α , і враховуючи можливість застосування вказаних формул до станів з певним квантовим числом J , одержуємо

$$Sp(C_\phi) = \frac{\sin[(2J+1)\phi/2]}{\sin(\phi/2)}, \quad (4.32)$$

$$Sp(S_\phi) = \frac{\sin[(2J+1)(\phi+\pi)/2]}{\sin[(\phi+\pi)/2]} (-1)^{\sum_i l_i}. \quad (4.33)$$

З метою ілюстрації використання формул (4.32) та (4.33), застосуємо отримані формули до конкретного стану.

Для прикладу розглянемо розщеплення рівнів енергії іона талію $^1S_0 (6s^2)$ і $^3P_2 (6s6p)$ в кристалічному полі з симетрією, яка відповідає точковим групам D_{4h} і D_{2h} . Характери відповідних представлень містяться в таблицях 4.1 і 4.2. Зауважимо, що для невиродженого енергетичного стану

одержуємо незвідне представлення, розмірність якого дорівнює одиниці. Для виродженого енергетичного стану одержуємо звідне представлення, розмірність якого дорівнює кратності виродження. Останнє представлення слід розкласти на незвідні представлення.

В таблиці 4.1 над деякими операціями вказані допоміжні позначки $\oplus$ і $\otimes$. Напрям відрізків прямих ліній в цих позначках дозволяє визначити орієнтацію відповідних осей і площин симетрії по відношенню до діагоналей квадрата в площині xu , за допомогою якого визначається розташування елементів симетрії групи D_{4h} .

Таблиця 4.1. Характери представлень групи D_{4h} , що відповідають станам $^1S_0(6s^2)$ і $^3P_2(6s6p)$ іона талію.

				$\oplus$	$\otimes$	Розкладання на незвідні представлення
D_{4h}	E	2C₄	C₄²	2C₂	2C'₂	
1S_0	1	1	1	1	1	A_{1g}
3P_2	5	-1	1	1	1	$A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + E_u$

		$\oplus$	$\otimes$			Розкладання на незвідні представлення
D_{4h}	σ_h	2σ_v	2σ_d	2S₄	i	
1S_0	1	1	1	1	1	A_{1g}
3P_2	-1	-1	-1	1	-5	$A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + E_u$

Таблиця 4.2. Характери незвідних представлень групи D_{2h} , що відповідають станам $^1S_0(6s^2)$ і $^3P_2(6s6p)$ іона талію.

D_{2h}	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	Розкладання на незвідні представлення
1S_0	1	1	1	1	A_g
3P_2	5	1	1	1	$2A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

D_{2h}	i	σ_x	σ_y	σ_z	Розкладання на незвідні представлення
1S_0	1	1	1	1	A_g
3P_2	-5	-1	-1	-1	$2A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

На рис.4.29 представлені рівні енергії вільного іона талію та іона талію в кристалічних полях різної симетрії. Стрілками показані дозволені переходи в електродипольному наближенні між енергетичними рівнями, які утворилися внаслідок розщеплення виродженого енергетичного рівня. Поруч із стрілками вказано координатні осі, які визначають поляризацію дозволених переходів.

Зазначимо, що використана методика дозволяє визначити кількість компонент розщеплення, але не вказує на відносне розташування компонент та відстань між ними.

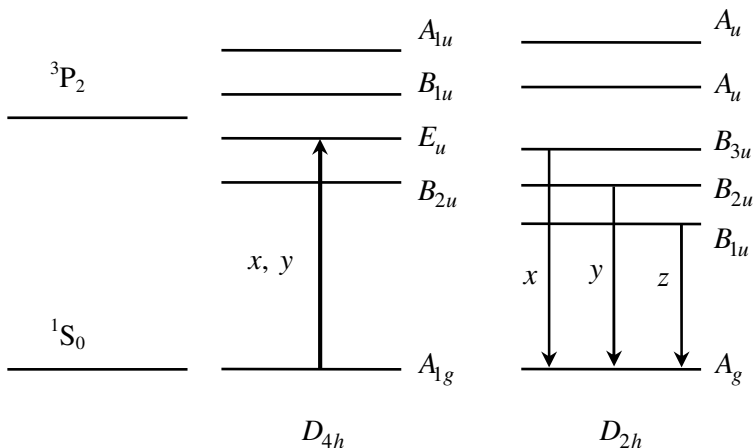


Рис.4.29. Розщеплення рівнів енергії іона талію в кристалічних полях, симетрія яких відповідає точковим групам D_{4h} і D_{2h} , та дозволені в електродипольному наближенні переходи між енергетичними рівнями.

4.9.2. Випадок напівцілого J

Оскільки кратність виродження рівня енергії вільного іона визначається як $g = 2J + 1$, то на відміну від розглянутої вище ситуації з цілим J у разі напівцілого J кратність виродження g є завжди парне число. Нехай, наприклад, $J = 1/2$. Тоді для операції повороту C_α замість (4.28) матимемо

$$\begin{pmatrix} e^{i\frac{\phi'}{2}} \\ e^{-i\frac{\phi'}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{i\frac{\phi}{2}} \\ e^{-i\frac{\phi}{2}} \end{pmatrix}. \quad (4.34)$$

Легко бачити, що шпур квадратної матриці дорівнює $\text{Sp}(C_\alpha) = 2\cos(\alpha/2)$. В трьох окремих випадках при $\alpha = 0$,

$\alpha = 2\pi$, і $\alpha = 4\pi$ маємо $\text{Sp}(\mathbf{C}_0) = 2$, $\text{Sp}(\mathbf{C}_{2\pi}) = -2$ і $\text{Sp}(\mathbf{C}_{4\pi}) = 2$, відповідно. Той факт, що $\text{Sp}(\mathbf{C}_{2\pi}) = -2$ означає, що формально операція повороту на кут $\alpha = 2\pi$ не відповідає тотожній операції, а відповідні хвильові функції при цьому змінюють свій знак.

Якщо використовувати формулу (4.32) при напівцілому J , то отримаємо невизначеність типу $0/0$. Скориставшись правилом Лопітала, перетворимо (4.32) до виразу, який використаємо при $\alpha = 2\pi$ і при $\alpha = 4\pi$

$$\text{Sp}(\mathbf{C}_\phi) = (2J + 1) \frac{\cos[(2J + 1)\phi/2]}{\cos(\phi/2)}. \quad (4.35)$$

З формули (4.35) виходить, що при $\phi = 2\pi$ одержуємо $\text{Sp}(\mathbf{C}_\phi) = (2J + 1)$ у разі цілого J і $\text{Sp}(\mathbf{C}_\phi) = -(2J + 1)$ у разі напівцілого J . При $\phi = 4\pi$ одержуємо $\text{Sp}(\mathbf{C}_\phi) = (2J + 1)$ в обох випадках.

Отриманий результат доцільно зіставити з одним з етапів розв'язання рівняння Шредінгера для атома водню. При визначенні явного вигляду функції $\Phi_m(\phi)$ висновок про те, що квантове число m приймає цілочисельні значення, був зроблений на підставі умови однозначності хвильової функції, тобто умови, згідно з якою $\Phi_m(\phi + 2\pi) = \Phi_m(\phi)$. При напівцілому J вказана умова, тобто умова однозначності, порушується, що і демонструють співвідношення (4.34), (4.35).

Формальний спосіб подолання виниклої проблеми був запропонований Х.А. Бете (H.A. Bethe). Він запропонував розглядати операцію повороту на кут $\phi = 2\pi$ як деяку нову операцію, яку часто позначають як $\bar{\mathbf{E}} \equiv \mathbf{C}_{2\pi}$, а як тотожну операцію слід розглядати операцію повороту на кут $\phi = 4\pi$, яку як і раніше позначають $\mathbf{E}$, що відповідає тотожній операції. Таким чином, формально можна ввести нову групу другого порядку, що складається з двох операцій: $\mathbf{E}$ і $\bar{\mathbf{E}} \equiv \mathbf{C}_{2\pi}$. Здійснюючи множення звичайної точкової групи на нову групу

другого порядку, отримаємо так звану подвійну групу, порядок якої удвічі більше порядку початкової точкової групи. Для позначення подвійної групи часто використовують той самий символ, що і для початкової точкової групи, але з додатковою рискою зверху.

Очевидно, що класифікація станів з напівцілим J повинна здійснюватися за незвідними представленнями подвійних груп.

Як приклад розглянемо розщеплення рівнів енергії іона Nd^{3+} , введеного в кристалічну решітку ітрій-алюмінієвого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Іони Nd^{3+} заміщають іони Y^{3+} в кристалічній решітці. Симетрія поля найближчого оточення іона Nd^{3+} відповідає точковій групі D_2 . Електронна оболонка іона Nd^{3+} містить непарне число електронів. З цієї причини класифікація електронних станів іона Nd^{3+} в кристалічному полі повинна здійснюватися за незвідними представленнями подвійної групи $\bar{D}_2$.

Характери незвідних представлень точкової групи D_2 і подвійної групи $\bar{D}_2$ дано в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3. Характери незвідних представлень груп D_2 і $\bar{D}_2$.

$\bar{D}_2$		E	$2C_2(z)$	$2C_2(y)$	$2C_2(x)$	$\bar{E}$	
	D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
Γ_1	A	1	1	1	1	1	
Γ_2	B_2	1	-1	1	-1	1	y
Γ_3	B_1	1	1	-1	-1	1	z
Γ_4	B_3	1	-1	-1	1	1	x
Γ_5		2	0	0	0	-2	
${}^4F_{3/2}$		4	0	0	0	-4	$2 \Gamma_5$
${}^4I_{11/2}$		12	0	0	0	-12	$6 \Gamma_5$

Робочий випромінювальний перехід лазера на $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ (довжина хвилі 1.06 мкм) здійснюється між рівнями $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, які в кристалічному полі розщеплюються на 2 і 6 компонент, відповідно (рис.4.30).

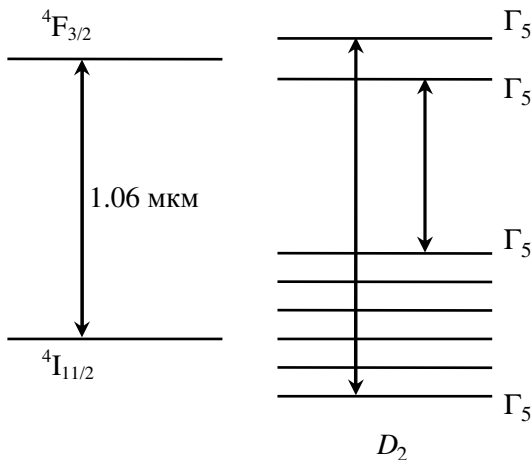


Рис.4.30. Компоненти розщеплення рівнів іона Nd^{3+} в полі кристала $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Відстань між компонентами показано перебільшеною.

Відповідно до теореми Крамерса зберігається двократне виродження: кожній компоненті відповідає незвідне представлення Γ_5 з розмірністю 2. Прямий добуток двох представлень Γ_5 розпадається на незвідні представлення групи таким чином:

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4. \quad (4.36)$$

Оскільки в розкладанні (4.36) містяться згідно з таблицею 4.3 незвідні представлення, що відповідають всім трьом декартовим координатам, то випромінювальні переходи між компонентами розщеплення є поляризаційно ізотропними. Це означає, що

випромінювальний перехід між компонентами розщеплення може здійснюватися з довільною лінійною поляризацією.

4.9.3. *Обернення часу і теорема Крамерса*

Розглянемо насамперед операцію *обернення* часу в класичній фізиці. Грунтуємося на рівнянні руху частинки в електромагнітному полі

$$M \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \vec{\mathcal{E}} + \frac{q}{c} \left[\frac{d\vec{r}}{dt}, \vec{H} \right], \quad (4.37)$$

де M – маса частинки, q – її заряд, $\vec{\mathcal{E}}, \vec{H}, \vec{r}$ – напруженості електричного і магнітного полів і радіус-вектор, відповідно, t – час, c – швидкість світла у вакуумі.

При заміні t на $-t'$, що відповідає *інверсії* часу, отримаємо

$$M \frac{d^2 \vec{r}}{dt'^2} = q \vec{\mathcal{E}}' + \frac{q}{c} \left[-\frac{d\vec{r}}{dt'}, \vec{H}' \right]. \quad (4.38)$$

Зіставлення рівнянь (4.37) і (4.38) показує, що *інверсія* часу приводить до зміни рівняння руху частинки. Щоб *обернення* часу в класичній фізиці супроводжувалося рухом частинки “як в кіно навпаки”, необхідно забезпечити інваріантність, тобто незмінність рівняння руху. З цією метою необхідно покласти

$$\vec{\mathcal{E}}' = \vec{\mathcal{E}}, \quad \vec{H}' = -\vec{H}. \quad (4.39)$$

Це означає, що операція *обернення* часу в класичній фізиці складається ніби з двох елементарних операцій: перша операція – *інверсія* часу, тобто зміна знака перед змінною часу t , і друга операція – *зміна знаку магнітного поля*, тобто зміна магнітного поля на протилежне. Аналогічним чином повинні змінюватися напрями магнітних моментів і механічних моментів кількості руху.

В квантовій механіці вказане положення розповсюджується на орбітальний момент і спин.

Операцію *обернення часу* позначатимемо (згідно з В. Хейне, V. Heine) символом “**T**”. Слід звернути увагу на ту обставину, що дана операція може розглядатися як така, що складається з

двох послідовних операцій: перша з них, як і в класичній фізиці, – операція *інверсії часу*, тобто зміна знака перед змінною t , що позначає час, друга – операція *комплексного спряження* функцій, тобто, зміна знака перед уявною одиницею i .

Така інтерпретація операції обернення часу обумовлена необхідністю забезпечити інваріантність нестационарного рівняння Шредінгера при операції обернення часу. Це впливає з вигляду нестационарного рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi . \quad (4.40)$$

За відсутності магнітного поля просторова частина гамільтоніана інваріантна щодо операції обернення часу.

Тепер звернемо увагу на оператори спіну. Операторам спіну $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ ставлять у відповідність матриці Паулі за правилом

$$\hat{s}_i = \frac{1}{2} \sigma_i . \quad (4.41)$$

Матриці Паулі мають вигляд

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

і характеризуються наведеними нижче властивостями:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\text{Sp}(\sigma_i) = 0,$$

$$\sigma_i^* = \tilde{\sigma}_i .$$

Остання рівність свідчить про те, що матриці Паулі є ермітовими. Для детермінантів матриць справедливі співвідношення

$$\text{Det}(\sigma_x) = \text{Det}(\sigma_y) = \text{Det}(\sigma_z) = -1 .$$

Інверсія часу призводить до зміни знаку проєкцій на координатні осі моменту імпульсу i , зокрема, спіну.

Застосування операції обернення часу до операторів спіну дає

$$\mathbf{T}\hat{s}_x = -\hat{s}_x, \quad \mathbf{T}\hat{s}_y = \hat{s}_y, \quad \mathbf{T}\hat{s}_z = -\hat{s}_z .$$

Як видно з наведених співвідношень, знак оператора $\hat{s}_y$, на відміну від операторів $\hat{s}_x$ і $\hat{s}_z$, не змінився. Це обумовлено тим, що оператору $\hat{s}_y$ відповідає чисто уявна матриця (4.42). При цьому зміна знака за рахунок інверсії часу компенсується зміною знака за рахунок операції комплексного спряження. Така поведінка знаків компонент $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ при операції обернення часу еквівалентна їх поведінці при операції повороту системи координат навколо осі y на кут $\phi = \pi$.

Повторна операція обернення часу еквівалентна повороту системи координат навколо осі y на кут $\phi = 2\pi$. При цьому, як було показано вище, операція повороту на кут $\phi = 2\pi$ супроводжується зміною знака спінової функції.

Враховуючи дану обставину, за допомогою операції T можна побудувати циклічну групу четвертого порядку, яка є ізоморфною до групи C_4 . Сукупність операцій такої групи, для якої використано позначення T , і характери незвідних представлень наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Характери незвідних представлень групи C_4 та ізоморфної групи обернення часу T .

Група C_4	E	C_4	C_4^2	C_4^3	
Група T	E	T	$T^2 = -E$	$T^3 = -T$	
A	1	1	1	1	z, R_z
B	1	-1	1	-1	
ϵ	1	i	-1	- i	$x - iy,$ $R_x - iR_y$
ϵ^*	1	- i	-1	i	$x + iy,$ $R_x + iR_y$

Легко показати, що при виконанні операцій групи C_4 функції $\Phi_m(\phi)$ при $m = \pm 1$ перетворюються за представленнями ε та ε^* . Дійсно, в сферичній системі координат величини $x - iy$ і $x + iy$, які згідно з таблицею 4.4 перетворюються за представленнями ε і ε^* , можуть бути представлені як $x - iy = r \sin \theta e^{-i\phi}$ і $x + iy = r \sin \theta e^{+i\phi}$. Множник $r \sin \theta$ при операціях повороту залишається незмінним. Можливі зміни зумовлені експонентою. Для операції C_4 маємо $\phi = \pi/2$, тому $\exp(\pm i\pi/2) = \pm i$.

За відсутності магнітного поля дві функції, що перетворюються за двома комплексно спряженими представленнями, відповідають одному і тому ж значенню енергії. Як приклад можна вказати на атом водню, де функції $\Phi_m(\phi)$ при $m = \pm 1$ відповідають одному і тому ж рівню енергії. Це справедливо не тільки для вільного атома водню, але і для складніших атомів, оскільки кутова частина хвильової функції в сферично симетричному полі ядра має той же вигляд, що і у атома водню. Крім того, це справедливо і для атома в однорідному електричному полі: при спостереженні ефекту Штарка енергія компонент розщеплювання залежить від величини m^2 , але не залежить від знака m .

Як приклад можна також вказати на той факт, що для молекули, яка відноситься, наприклад, до групи C_3 , лібраційні коливання відносяться до двох комплексно спряжених представлень, які характеризуються однаковою частотою.

З цієї причини часто два комплексно спряжених представлення розглядають як одне представлення подвоєної розмірності.

Таким чином, використання операції обернення часу дозволяє для станів з моментом імпульсу, якому відповідає напівціле квантове число J , побудувати циклічну групу четвертого порядку. Ця група ізоморфна циклічній групі C_4 і

містить два комплексно спряжених представлення, які у відсутності магнітного поля відповідають станам з однією і тією ж енергією, але з протилежною орієнтацією моменту імпульсу.

Теорема Крамерса стверджує, що для систем з непарною кількістю електронів при відсутності магнітного поля зберігається, як мінімум, двократне виродження енергетичних рівнів, яке називають крамерсовим виродженням.

Щоб показати це, розглянемо, як приклад, поведінку функції спіну при виконанні операції обернення часу.

Позначимо через α спінову хвильову функцію, яка відповідає проекції спіну $m_s = +1/2$ на вісь z , а через β спінову хвильову функцію, яка відповідає проекції спіну $m_s = -1/2$ на вісь z . При операції обернення часу T знак проекції спіну на вісь z змінюється на протилежний. Формально це можна представити у вигляді

$$T\alpha = C\beta, \quad T\beta = C\alpha, \quad (4.43)$$

де C – деякий фазовий множник. Необхідність врахування в (4.43) фазового множника зумовлена тим, що розв'язки рівняння Шредінгера визначаються із точністю до фазового множника. Співвідношення (4.43) свідчать про те, що при операції обернення часу проекція спіну змінює свій знак, а відповідна функція множиться на деякий фазовий множник. Повторне застосування операції обернення часу можна представити у вигляді

$$T^2\alpha = CT\beta = C^2\alpha = -\alpha, \quad (4.44)$$

$$T^2\beta = CT\alpha = C^2\beta = -\beta.$$

В співвідношеннях (4.44) враховано, що при повторній операції обернення часу відбувається як повторна зміна проекції спіну, так і зміна знака відповідних функцій, про що було сказано вище. З (4.44) випливає, що $C = i$. На цій підставі застосування операції обернення часу до функцій α і β можна представити у вигляді

$$T \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\beta \\ i\alpha \end{pmatrix}. \quad (4.45)$$

З (4.45) випливає, що операції $\mathbf{T}$ можна поставити у відповідність квадратну матрицю. Кожній операції групи ставимо в відповідність квадратну матрицю згідно із співвідношеннями

$$\begin{aligned}\mathbf{T} &= \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \\ \mathbf{T}^2 &= \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \\ \mathbf{T}^3 &= -\mathbf{T}, \quad \mathbf{T}^4 = \mathbf{E}\end{aligned}\tag{4.46}$$

сукупність яких утворює представлення групи T :

$$\mathbf{T} = \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \mathbf{T}^2 = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \mathbf{T}^3 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{vmatrix}, \quad \mathbf{T}^4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Відповідне представлення позначено як $\Gamma_{\alpha,\beta}$, а матриці цього представлення, які відповідають операціям групи обернення часу, розміщені в таблиці 4.5. В останньому стовпчику міститься вектор, компоненти якого утворюють базисні функції цього представлення.

Таблиця 4.5. Характери незвідних представлень групи обернення часу T , еквівалентні звідні представлення $\Gamma_{\alpha,\beta}$, $\Gamma'_{\alpha,\beta}$ та характер цих представлень.

Група T	$\mathbf{E}$	$\mathbf{T}$	$\mathbf{T}^2 = -\mathbf{E}$	$\mathbf{T}^3 = -\mathbf{T}$	
A	1	1	1	1	z, R_z
B	1	-1	1	-1	
ε	1	i	-1	$-i$	$x - iy, R_x - iR_y$
ε^*	1	$-i$	-1	i	$x + iy, R_x + iR_y$

$\Gamma_{\alpha,\beta}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \alpha \\ \beta \end{vmatrix}$
$\chi(\Gamma_{\alpha,\beta})$	2	0	-2	0	
$\Gamma'_{\alpha,\beta}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{vmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\alpha + \beta) \\ (\alpha - \beta) \end{vmatrix}$

Характер представлення $\chi(\Gamma_{\alpha,\beta})$ – сукупність шпурів матриць – складається з набору чисел 2, 0, -2, 0 і також міститься в таблиці 4.5. Представлення $\Gamma_{\alpha,\beta}$ – звідне представлення. Розкладаючи дане представлення за незвідними представленнями групи, отримаємо два представлення — ϵ і ϵ^* . З наведених співвідношень (4.45) і (4.46) видно, що спінові функції α і β при виконанні операції обернення часу перетворюються друг через друга.

Нагадаємо, що матриці звідного представлення за допомогою перетворення подібності можна перетворити на діагональні матриці. Ці матриці утворюють еквівалентне представлення $\Gamma'_{\alpha,\beta}$. Перетворення подібності, яке перетворює представлення $\Gamma_{\alpha,\beta}$ в представлення $\Gamma'_{\alpha,\beta}$, здійснюється за допомогою матриці $\mathbf{u}$, яка має вигляд

$$\mathbf{u} = \begin{vmatrix} a & a \\ a & -a \end{vmatrix}, \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \mathbf{u}^{-1} = \mathbf{u}.$$

Базисні функції представлення $\Gamma'_{\alpha,\beta}$ знаходимо із співвідношення

$$\begin{vmatrix} a & a \\ a & -a \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \alpha \\ \beta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta) \end{vmatrix}.$$

Оскільки гамільтоніан системи залишається незмінним при операціях групи T , то залишається незмінним і власне значення енергії. З вигляду матриць представлення $\Gamma_{\alpha,\beta}$ можна бачити, що функція α при певних операціях симетрії перетворюється на функцію β . Це є свідченням того, що обидві функції відповідають одному рівню енергії.

Схожа ситуація реалізується у групи D_{4h} . Координати x і y перетворюються за незвідним представленням E_u і утворюють базис даного двовимірного представлення.

Більш наочними є базисні функції представлення $\Gamma'_{\alpha,\beta}$. Кожна з них є лінійною комбінацією функцій α та β . Така ситуація можлива, якщо ці функції відповідають одному і тому ж власному значенню гамільтоніана.

Схожа ситуація реалізується у групи C_4 по відношенню до координат x і y , що можна бачити з таблиці 4.4.

За відсутності магнітного поля функціям α і β відповідає одне значення енергії, тобто такий стан є двократно виродженим. Даному стану відповідають два комплексно спряжених представлення, які об'єднуються в одне представлення удвічі більшої розмірності.

Таким чином, незалежно від точкової групи симетрії введення операції обернення часу дозволяє побудувати для систем з непарною кількістю електронів циклічну групу четвертого порядку, яка містить два комплексно спряжених представлення. Ці представлення за відсутності магнітного поля об'єднуються в одне двовимірне представлення. За даним представленням перетворюються спінові функції системи, що вказує на наявність двократного виродження. Таке виродження називають *кramerсовим виродженням*.

Головний висновок, який можна зробити на підставі розглянутих закономірностей, полягає в тому, що в випадку парної кількості електронів у активатора його стани слід класифікувати за незвідними представленнями звичайної точкової групи симетрії. В випадку непарної кількості

електронів у активатора його стани слід класифікувати за незвідними представленнями подвійної групи симетрії.

На закінчення зазначимо, що при наявності зовнішнього магнітного поля розглянуті міркування застосовувати не можна. Цей висновок зумовлений тим, що операція обернення часу потребує зміни напрямку магнітного поля на протилежний. Така процедура веде до того, що при наявності зовнішнього магнітного поля гамільтоніан не є інваріантним щодо операції обернення часу.

4.9.4. Матриця повороту навколо осі довільної орієнтації

При розгляді операцій симетрії в параграфі 4.9.1 увага зверталася на матриці повороту навколо осі z . В подальшому при розгляді операцій повороту навколо осей іншої орієнтації (таб.4.1) використовувалося мовчазне припущення, що одержані висновки можна поширити і на випадок довільної орієнтації осі повороту. Докладно не розглядалися як вигляд матриці повороту навколо осі довільної орієнтації, так і незалежність шпуру матриці від орієнтації осі повороту. Нижче приділяється увага саме цим питанням.

Введемо вектор одиничної довжини $\vec{e}$ і поставимо йому в відповідність антисиметричну матрицю $\mathbf{e}$ так, як це було зроблено в главі 3 для вектора $\vec{\Omega}$

$$\vec{e} = \begin{bmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e} = \begin{bmatrix} 0 & -e_z & e_y \\ e_z & 0 & -e_x \\ -e_y & e_x & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.47)$$

Користуючись введеними позначеннями введемо матрицю

$$\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi) = \mathbf{I} + \mathbf{e}\mathbf{e}(1 - \cos \varphi) + \mathbf{e} \sin \varphi, \quad (4.48)$$

де $\mathbf{I}$ - одинична матриця 3-го порядку, матриця $\mathbf{e}$ визначає компоненти вектора $\vec{e}$ відповідно до (4.47), а вектор $\vec{e}$ визначає напрямок осі, навколо якої відбувається поворот на кут φ .

Зазначимо деякі особливості введеної матриці (4.48). Ця матриця відповідає повороту твердого тіла, геометричної фігури

або молекули на кут φ навколо осі, напрямок якої визначено за допомогою вектора $\vec{e}$. Додатне значення кута повороту відповідає правилу буравчика: обертання буравчика за годинниковою стрілкою супроводжується його рухом в напрямку вектора $\vec{e}$. Після повороту молекули в нерухомій системі координат одержимо нове розташування молекули відносно системи координат. Таке ж саме взаємне розташування молекули і системи координат одержимо в тому випадку, коли молекулу залишимо нерухомою, а систему координат повернемо на кут φ навколо вектора $\vec{e}$ в протилежному напрямку, тобто на кут « $-\varphi$ » навколо тієї ж осі.

Розглянемо декілька простих прикладів для заданих значень вектора $\vec{e}$ та кута φ .

1. Вектор $\vec{e} = [0 \ 0 \ 1]$, кут $\varphi = \pi/2$, що відповідає повороту молекули на кут 90° навколо осі z . Для заданих параметрів маємо

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \\ &+ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Порівнюючи одержане значення матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ з матрицею $\mathbf{C}_\varphi$ бачимо, що в випадку $\vec{e} = [0 \ 0 \ 1]$

$$\mathbf{C}(\mathbf{e}, \pi/2) = \mathbf{C}_{-\pi/2},$$

звідки випливає, що в даному випадку матриця $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \pi/2)$ відповідає повороту молекули на кут $\varphi = \pi/2$ навколо осі z , а матриця $\mathbf{C}_{-\pi/2}$ відповідає повороту системи координат навколо осі z на кут $\varphi = -\pi/2$.

2. Вектор $\vec{e} = [0 \ 1 \ 0]$, $\varphi = \pi/2$. Такі значення відповідають повороту молекули на 90° навколо осі y . Для матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ одержуємо

$$C(e, \varphi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} +$$

$$+ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.50)$$

Заданий поворот молекули еквівалентний повороту системи координат навколо осі у таким чином, що напрямок осі $y' = y$ залишається незмінним, ось $x' = z$, а ось $z' = -x$.

3. Вектор $\tilde{e} = \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \frac{1}{\sqrt{3}} \right]$, $\varphi = 2\pi/3$. В цьому випадку для наочності доцільно розглянути молекулу, атоми якої розміщено в центрі і в вершинах кубу, як зображено на рис.4.31. Орієнтація системи координат також показана на рис.4.31.

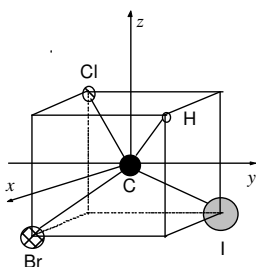


Рис.4.31.
Положення атомів молекули до виконання операцій повороту.

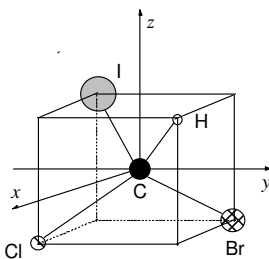


Рис.4.32.
Положення атомів молекули після повороту молекули навколо зв'язку C-H відносно нерухомої системи координат на кут $\varphi = 2\pi/3$.

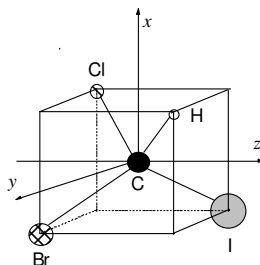


Рис.4.33. Нова орієнтація атомів молекули (рис.4.31) відносно системи координат після повороту останньої навколо зв'язку C-H на кут $\varphi = -2\pi/3$.

При заданих параметрах поворот молекули відбувається навколо зв'язку С-Н таким чином, що після повороту атом хлору займає положення атома бром, а атом йоду займає положення атома хлору. Звичайно, що такий поворот для даної молекули не є операцією симетрії, але він можливий, наприклад, при вільному обертанні молекули. До виконання операції повороту вісь z нерухомої системи координат проходить через центр грані, в якій розташовані атоми Н і Сl. Після виконання операції повороту ця грань змінить своє положення так, що через її центр буде проходити ось x , як показано на рис. 4.32.

Якщо тепер замість повороту молекули в нерухомій системі координат розглянути поворот системи координат, а молекулу вважати нерухомою, то систему координат слід повернути в протилежному напрямку навколо зв'язку С-Н так, щоб ось x проходила через центр грані, в якій розташовані атоми Н і Сl (рис.4.33). Відповідним чином будуть орієнтовані і інші осі. Так, ось y після виконання операції повороту системи координат буде проходити через центр грані, в якій розташовані атоми Н і Br, а ось z – через центр грані з атомами Н і I, як показано на рис.4.33. Зазначимо, що розташування атомів молекули по відношенню до системи координат на рис.4.33 є таким самим, як і на рис.4.32.

Запишемо в явному вигляді вираз, який дозволяють одержати матрицю, що відповідає повороту молекули навколо зв'язку С-Н

$$C(e, \frac{2\pi}{3}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \left[\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \frac{1}{2} + \right. \\ \left. + \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \frac{1}{2} \right] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.51)$$

Такий самий вигляд має матриця, що відповідає повороту системи координат навколо тієї ж осі, але в протилежний бік. Легко бачити, що виконується співвідношення

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}.$$

Покажемо тепер, що шпур матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ не залежить від напрямку осі, навколо якої відбувається поворот. Згідно з (4.48) маємо

$$\text{Sp}[\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)] = \text{Sp}(\mathbf{I}) + (1 - \cos \varphi) \text{Sp}(\mathbf{e}\mathbf{e}) + (\sin \varphi) \text{Sp}(\mathbf{e}). \quad (4.52)$$

Маючи на увазі те, що $\text{Sp}(\mathbf{I}) = 3$, $\text{Sp}(\mathbf{e}) = 0$ і з врахуванням того, що $e_x^2 + e_y^2 + e_z^2 = 1$,

$$\text{Sp}(\mathbf{e}\mathbf{e}) = \begin{bmatrix} 0 & -e_z & e_y \\ e_z & 0 & -e_x \\ -e_y & e_x & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -e_z & e_y \\ e_z & 0 & -e_x \\ -e_y & e_x & 0 \end{bmatrix} = -2,$$

одержуємо

$$\text{Sp}(\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)) = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (4.53)$$

Матриця $\mathbf{C}_\varphi$, як вже було розглянуто, може бути одержана з відомої матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ за рахунок заміни знака кута повороту. Оскільки шпур матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ визначається за допомогою парної функції $\cos \varphi$, то на підставі (4.53) маємо

$$\text{Sp}(\mathbf{C}_\varphi) = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (4.54)$$

На закінчення розгляду властивостей матриці $\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi)$ зазначимо, що ця матриця може бути представлена в досить компактному вигляді наступним чином

$$\mathbf{C}(\mathbf{e}, \varphi) = \exp(\mathbf{e}\varphi). \quad (4.55)$$

Тут слід мати на увазі, що в правій частині (4.55) міститься експоненціальна функція, в показник якої входить антисиметрична матриця $\mathbf{e}$. Такий вираз є досить зручним в тих випадках, коли необхідно розглядати кілька послідовних поворотів. Результат буде дорівнювати добутку декількох експонент.

Якщо в (4.55) виконати розкладання експоненти в ряд, то одержимо відповідно до (6.14)

$$\exp(\mathbf{e}\varphi) = \mathbf{I} + \mathbf{e}\mathbf{e}(1 - \cos \varphi) + \mathbf{e} \sin \varphi. \quad (4.56)$$

Доречно дане співвідношення порівняти з відомою формулою Ейлера

$$\exp(\mathbf{i}\varphi) = \cos \varphi + \mathbf{i} \sin \varphi. \quad (4.57)$$

З цією метою замінімо в (4.56) антисиметричну матрицю $\mathbf{e}$ уявною одиницею $\mathbf{i}$, а одиничну матрицю числом «1». В результаті одержимо

$$\exp(\mathbf{i}\varphi) = \mathbf{I} + \mathbf{i}\mathbf{i}(1 - \cos \varphi) + \mathbf{i} \sin \varphi = \cos \varphi + \mathbf{i} \sin \varphi,$$

тобто при такій заміні вираз (4.56) перетворюється в (4.57). Такий результат дозволяє розглядати вираз (4.56) як більш загальний, з якого при згаданій заміні можливо одержати формулу Ейлера.

Контрольні запитання до глави 4.

1. Як насичення поглинання впливає на фотолюмінесценцію?
2. Поясніть фізичний механізм виникнення наведеного поглинання.
3. Наведіть приклади експериментальних схем для спостереження наведеного поглинання.
4. Поясніть суть явища оптичного обмеження.
5. Поясніть виникнення оптичного обмеження за механізмом наведеного поглинання.
6. Які фізичні процеси призводять до самонаведеного ослаблення потужного лазерного пучка у суспензії світлопоглинальних мікрочастинок?
7. Наведіть приклади фізичних механізмів гасіння люмінесценції.
8. За якими механізмами може відбуватись світлове гасіння люмінесценції?
9. Наведіть приклади експериментальних схем для спостереження світлового гасіння люмінесценції.

10. Поясніть особливості люмінесценції при каскадному фотозбудженні.
11. Що таке антистоксова люмінесценція?
12. Що таке кооперативна люмінесценція?
13. Що таке сенсibilізація люмінесценції?
14. Що таке квантове різання?
15. Поясніть фізичні механізми ап-конверсії.

Глава 5. Багатофотонні переходи

Дана глава присвячена елементарним процесам взаємодії світла з речовиною (з атомами, молекулами, тощо), у яких у кожному елементарному акті взаємодії беруть участь два або більше фотонів. Такі процеси зазвичай називають багатофотонними.

Нижче розглядаються як теоретичні основи багатофотонних процесів, так і методи їх експериментального дослідження. Належна увага приділяється також можливостям практичного застосування явищ, що вивчаються. Основні закономірності багатофотонних процесів розглядаються переважно на прикладі двофотонного поглинання.

Двофотонні процеси традиційно описують у другому порядку теорії збурень. Природно, імовірність таких процесів на декілька порядків менша, ніж імовірність однофотонних процесів. Тим не менше, з розвитком лазерної техніки спостереження двофотонних переходів в атомах, молекулах і конденсованих речовинах давно перестало бути екзотикою. Методи, які ґрунтуються на багатофотонному поглинанні світла, стали невід'ємною частиною сучасної лазерної спектроскопії.

5.1. Види багатофотонних переходів

Існують процеси взаємодії світла з речовиною, у яких атоми речовини під дією світла змінюють свій стан так, що в одиничному акті взаємодії зникає або народжується один фотон. Такі процеси зазвичай називають однофотонними процесами. Таких однофотонних процесів існує лише три типи (див.рис.5.1): поглинання, спонтанне і вимушене випромінювання. Важливо наголосити, що однофотонних процесах при зникненні або народженні фотона речовина змінює свій стан – переходить з одного енергетичного рівня на інший.

Крім однофотонних процесів взаємодії світла з речовиною існує ціла низка інших процесів, у яких в одиничному акті взаємодії беруть участь (тобто зникають або народжуються) два або більше фотонів. Такі процеси називаються *багатофотонними*. Типів багатофотонних процесів відомо значно більше, ніж однофотонних. Наведемо декілька прикладів.

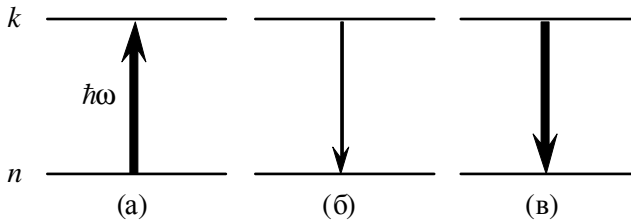


Рис.5.1. Однофотонні процеси: (а) – поглинання, (б) – спонтанне випромінювання, (в) – вимушене випромінювання.

Почнемо з двофотонних процесів. На рис 5.2–а схематично представлено так зване *двофотонне поглинання* – процес, в результаті якого два фотони зникають і речовина змінює свій стан (переходить з рівня n на більш високий рівень k). Важливо, що в даному випадку зникнення двох фотонів – це одиничний акт, а не послідовність двох актів поглинання. Іншими словами, неможна сказати, що спочатку зникає один фотон, а потім інший. Можна вважати, що при двофотонному поглинанні обидва фотони зникають одночасно (настільки, наскільки взагалі можна вести мову про момент часу зникнення фотона).

Характерною рисою усіх багатофотонних процесів є їх мала імовірність. Як правило, спостерігається така закономірність: чим більше фотонів бере участь у елементарному процесі, тим менша його імовірність. Імовірність двофотонного поглинання зазвичай значно менша, ніж імовірність однофотонного поглинання, але в той же час вона значно більша, ніж імовірність трифотонного поглинання.

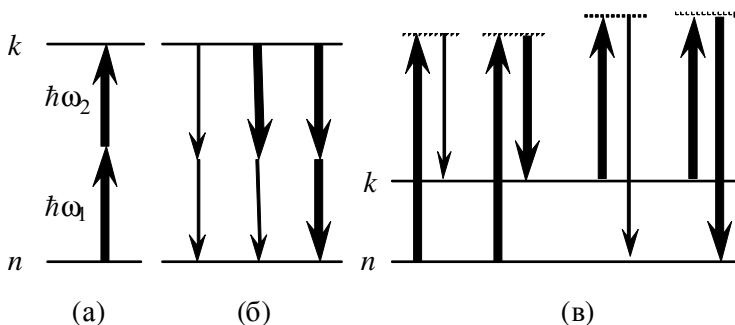


Рис.5.2. Двофотонні процеси: (а) – двофотонне поглинання, (б) – двофотонне випромінювання, (в) – комбінаційне розсіяння.

Крім процесів двофотонного поглинання можливі також процеси двофотонного випромінювання (рис.5.2–б). Оскільки випромінювання буває спонтанне і вимушене, то для двофотонного випромінювання існують три варіанти: (i) обидва фотони народжуються спонтанно, (ii) один фотон народжується спонтанно, інший – вимушено, (iii) обидва фотони народжуються вимушено. У процесах двофотонного випромінювання речовина змінює свій стан (відбувається перехід $k \rightarrow n$).

Крім двофотонного поглинання та випромінювання існують також такі двофотонні процеси, в яких один фотон зникає, а інший – народжується. Це так звані процеси комбінаційного (раманівського) типу (рис.5.2–в). Якщо енергія новонародженого фотона менша за енергію фотона, що зник, такі процеси називаються стоксовими, а якщо більша – антистоксовими. В обох випадках – і в стоковому, і в антистоксовому – народження фотона може відбуватись як спонтанно, так і вимушено (рис.5.2–в). У двофотонних процесах раманівського типу речовина змінює свій стан (відбувається перехід $n \rightarrow k$ або $k \rightarrow n$).

Декілька прикладів трифотонних процесів схематично зображено на рис.5.3: трифотонне поглинання, випромінювання та процеси комбінаційного типу. Усі зображені на рис.5.3 трифотонні процеси супроводжуються зміною стану речовини (перехід $n \rightarrow k$ або $k \rightarrow n$).

Розглянуті вище одно-, дво- та трифотонні процеси мають таку спільну рису: усі вони дисипативні, тобто супроводжуються обміном енергією між полем і речовиною. У нелінійній оптиці такі процеси називають *непараметричними*. Оскільки в таких процесах відбувається зміна енергетичного стану речовини (переходи $n \rightarrow k$ та $k \rightarrow n$ на рис.5.1–5.3), у подальшому ми будемо вести мову про одно-, дво- та трифотонні переходи між енергетичними рівнями n та k .

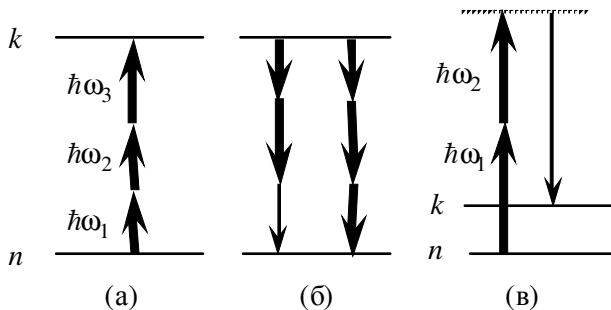


Рис.5.3. Трифотонні переходи: (а) – трифотонне поглинання, (б) – трифотонне випромінювання, (в) – гіперкомбінаційне (гіперраманівське) розсіяння.

Поряд з непараметричними процесами існують інші багатофотонні процеси, які не супроводжуються обміном енергією між полем і речовиною. В таких процесах відбувається обмін енергією та імпульсом між різними модами поля за участю речовини. Такі процеси називають *параметричними* або когерентними. У параметричних процесах не відбувається зміна енергетичного стану речовини. Декілька прикладів параметричних процесів наведено на рис.5.4.

Двофотонний процес, зображений на рис.5.4–а, полягає у тому, що один фотон зникає, а інший, з такою ж енергією, народжується. Речовина при цьому свій стан не змінює. Якщо енергія (а отже і модуль імпульсу) фотонів однакові, то вони можуть відрізнитись, наприклад, за напрямком поширення. Очевидно, такі процеси є не що інше як пружне (релеївське) розсіяння світла. Крім того, у випадку, якщо хвильовий вектор

новонародженого фотона збігається з хвильовим вектором фотона, що зник, процеси типу рис.5.4-а формально описують механізм зменшення швидкості світла при розповсюдженні у середовищі – таким чином можна ввести поняття про показник заломлення середовища.

Трифотонний процес, зображений на рис.5.4–б, полягає у тому, що два фотони зникають і один народжується. Енергія новонародженого фотона дорівнює сумі енергій зниклих фотонів. Отже, такий процес логічно назвати оптичним додаванням частот. В разі, якщо зникають два однакові за енергією фотони, маємо процес генерації другої оптичної гармоніки, або процес гіперрелеївського розсіяння.

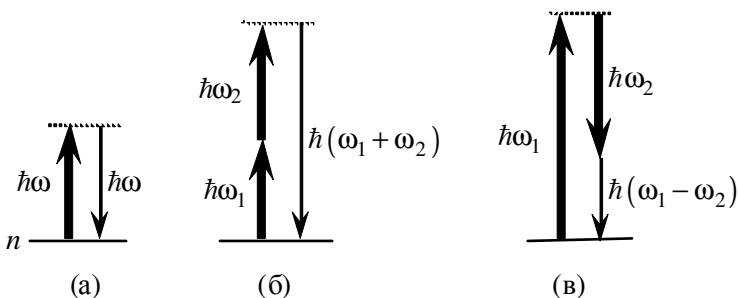


Рис.5.4. Когерентні багатифотонні процеси: (а) – пружне (релеївське) розсіяння, (б) – генерація сумарної частоти (або гіперрелеївське розсіяння), (в) – генерація різницевої частоти.

Нарешті, на рис.5.4–в зображено процес генерації випромінювання, частота якого дорівнює різниці оптичних частот. Такі процеси відомі як параметрична генерація світла.

Для багатифотонних параметричних процесів, зображених на рис.5.4, характерним є те, що перехід між енергетичними рівнями в речовині не відбувається. Може скластись враження, що речовина тут взагалі не потрібна. Але насправді це не так. Речовина в цих процесах відіграє ключову роль, без неї ці процеси просто не відбуваються. Роль речовини у зазначених параметричних процесах стає очевидною, якщо скористатись для їх пояснення напівкласичною теорією випромінювання, яка

не вимагає квантування поля. Згідно з цією теорією, під дією зовнішніх полів у речовині виникає нелінійна поляризація, через посередництво якої і відбуваються усі перетворення світлових пучків.

У даній главі розглядаються основні закономірності двофотонних непараметричних процесів (двофотонних переходів) головним чином на прикладі двофотонного поглинання.

Перші експериментальні дослідження вимушених багатофотонних переходів (багатофотонного поглинання) були виконані в радіодіапазоні з розрідженими об'єктами (гази, пучки). Наявність потужних джерел електромагнітного випромінювання і можливість керування положенням енергетичних рівнів завдяки ефектам Штарка та Зеемана сприяли проведенню систематичних досліджень особливостей багатофотонних переходів у цих об'єктах. Результати численних експериментів повністю підтвердили усі теоретичні передбачення.

Широкомасштабні дослідження багатофотонних переходів в оптичному діапазоні стали можливими після появи відповідних лазерних джерел випромінювання з достатньою потужністю.

5.2. Імовірність двофотонного поглинання

У даному параграфі розглядається взаємодія атома зі змінним електричним полем (з електромагнітним випромінюванням) у другому порядку теорії збурень.

Позначимо $\hat{H}_0$ гамільтоніан ізольованого атома. Сформулюємо задачу на власні функції і власні значення оператора $\hat{H}_0$, записавши стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_0 \phi_j = E_j \phi_j. \quad (5.1)$$

Будемо вважати, що ця задача вже розв'язана, тобто власні функції ϕ_j і власні значення E_j нам відомі.

Варто звернути увагу на те, що у рівнянні (5.1) власні функції ϕ_j і власні значення E_j мають однакові індекси j . Це означає, що ми розглядаємо спрощений випадок, коли кожному власному значенню E_j відповідає лише одна власна функція ϕ_j . В такому випадку кажуть, що енергетичний рівень E_j – невироджений.

Розглянемо атом, який взаємодіє зі світлом. Представимо гамільтоніан у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (5.2)$$

де оператор $\hat{V}$ відповідає енергії взаємодії атома з електричним полем електромагнітної хвилі. Ми будемо припускати, що оператор $\hat{V}$ представляє собою малу добавку до оператора $\hat{H}_0$. В такому випадку доданок $\hat{V}$ називають *збуренням*, а введений раніше оператор $\hat{H}_0$ логічно назвати “незбуреним”.

Як відомо, в дипольному наближенні оператор взаємодії атома з електричним полем можна подати у вигляді

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{p}}\vec{\mathcal{E}}, \quad (5.3)$$

де $\hat{\mathbf{p}}$ – оператор дипольного моменту, $\vec{\mathcal{E}}$ – напруженість електричного поля. Оскільки розміри атома зазвичай значно менші за довжину хвилі світла, то просторовою залежністю електричного поля можна знехтувати. Для моделювання взаємодії атома з електричним полем світлової хвилі застосуємо такий вираз для напруженості поля

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \quad (5.4)$$

Нехай світло вмикається в момент часу $t=0$ (рис.5.5). До цього моменту атом перебуває в одному зі стаціонарних станів з енергією E_n і характеризується хвильовою функцією

$$\Psi_n = \phi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad (5.5)$$

яка є розв’язком нестационарного рівняння Шредингера з незбуреним оператором $\hat{H}_0$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n = \hat{\mathbf{H}}_0 \Psi_n. \quad (5.6)$$

Починаючи з моменту ввімкнення поля $t=0$, “збурений” гамільтоніан (5.2) явно залежить від часу. Отже, з цього моменту атом не має стаціонарних станів, а перебуває в суперпозиційному стані з хвильовою функцією Ψ , яка підкоряється рівнянню Шредінгера зі “збуреним” гамільтоніаном (5.2)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (\hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}) \Psi. \quad (5.7)$$

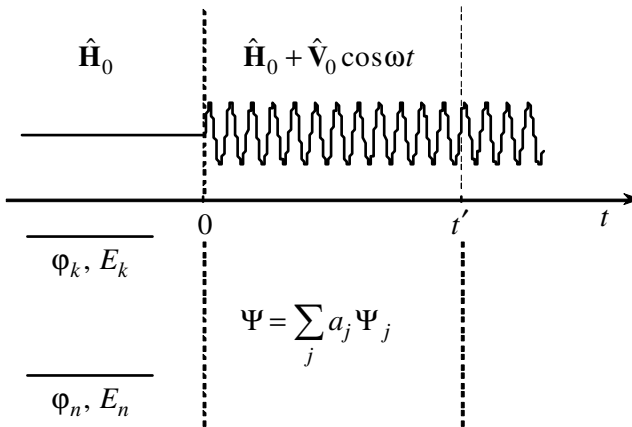


Рис.5.5. Взаємодія атома зі змінним полем: модель раптового вмикання поля.

Хвильова функція Ψ не відома, але це не завадить нам розкласти її по базисних функціях якого-небудь ермітового оператора (нагадаємо, що в ермітових операторів власні функції ортогональні і утворюють повний набір). Візьмемо за базис власні функції ϕ_j оператора $\hat{\mathbf{H}}_0$. Отже, отримаємо такий розклад

$$\Psi = \sum_j a'_j(t) \phi_j \quad (5.8)$$

Слід особливо підкреслити, що в даному випадку коефіцієнти a'_j є функціями часу t , тоді як базисні функції ϕ_j від часу не залежать. Зважаючи на характерну форму часової залежності хвильових функцій стаціонарних станів (наявність осцилюючого множника $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_j t\right)$), доцільно представити розклад (5.8) таким чином, щоб відокремити швидкоосцилюючі експоненти в коефіцієнтах, а саме

$$\Psi = \sum_j a_j \phi_j \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_j t\right). \quad (5.9)$$

При цьому нештриховані коефіцієнти a_j все ще залишаються функціями часу.

У щойно отриманому виразі (5.9) хвильова функція суперпозиційного стану Ψ представлена як лінійна комбінація хвильових функцій стаціонарних станів Ψ_j

$$\Psi = \sum_j a_j \Psi_j. \quad (5.10)$$

У цьому виразі як коефіцієнти a_j , так і хвильові функції Ψ_j залежать від часу.

Таким чином, при $t > 0$ при ввімкненому полі маємо атом в суперпозиційному стані (5.10). Розглянемо довільний момент часу $t' > 0$. Якщо в цей момент вимкнути поле і провести операцію вимірювання енергії атома, то її результатом буде одне зі стаціонарних значень енергії E_k з імовірністю $|a_k(t')|^2$. Після такого вимірювання отримаємо атом у відповідному стаціонарному стані Ψ_k . Як і повинно бути, операція вимірювання енергії руйнує суперпозиційний стан Ψ і переводить атом в один із стаціонарних станів, які відповідають власним функціям оператора енергії (оператора Гамільтона $\hat{H}_0$).

Отже, якщо до ввімкнення поля атом перебував у стані n , то величина $|a_k(t')|^2$ буде пропорційна імовірності переходу з стану n в стан k на момент часу t' . Саме відшукування функцій $a_k(t)$ при синусоїдальному збуренні (5.4) є нашою задачею у даному параграфі.

Підставимо розклад хвильової функції (5.10) в рівняння Шредінгера (5.7)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j a_j \Psi_j = (\hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}) \sum_j a_j \Psi_j. \quad (5.11)$$

Домножимо останнє рівняння на $(\Psi_l)^*$ і проінтегруємо

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_j \int (\varphi_l)^* \varphi_j d\tau \frac{\partial}{\partial t} a_j \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_l)t\right] = \\ = \sum_j a_j \int (\varphi_l)^* (\hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{V}}) \varphi_j d\tau \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_j - E_l)t\right] \end{aligned}$$

З урахуванням умови ортонормування базисних функцій

$$\int (\varphi_l)^* \varphi_j d\tau = \delta_{lj}$$

отримаємо рівняння для коефіцієнтів a_l

$$i\hbar \frac{da_l}{dt} = \sum_j a_j V_{lj} \cos(\omega t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_l - E_j)t\right]. \quad (5.12)$$

Тут враховано, що оператор збурення може бути представлений у вигляді

$$\hat{\mathbf{V}} = \hat{\mathbf{V}}_0 \cos(\omega t), \quad (5.13)$$

а матричні елементи не залежать від часу і розраховуються з використанням амплітуди збурення $\hat{\mathbf{V}}_0$ згідно з виразом

$$V_{lj} = \int (\varphi_l)^* \hat{\mathbf{V}}_0 \varphi_j d\tau. \quad (5.14)$$

Перебираючи усі можливі значення індексу l і кожного разу домножаючи вираз (5.11) на $(\Psi_l)^*$, отримаємо систему рівнянь (5.12). Кількість рівнянь у системі (5.12) визначається кількістю

можливих значень індексу l , тобто дорівнює кількості стаціонарних станів у розглядуваного атома. Наприклад, у найпростішому випадку так званого дворівневого атома система (5.12) складається лише з двох рівнянь, причому сума у правій частині кожного з рівнянь складається лише з двох доданків.

Як нульове наближення розглянемо ситуацію, коли збурення відсутнє, тобто $\hat{V}_0 \rightarrow 0$. Очевидно, в цьому випадку атом залишається на початковому рівні n , тобто відповідний коефіцієнт у суперпозиції дорівнює одиниці, $a_n = 1$, незалежно від t . Цю обставину можна подати у вигляді $a_l^{(0)} = \delta_{nl}$. Тут верхній індекс 0 в дужках означає нульове наближення.

Для наступного, першого наближення візьмемо нульове наближення $a_j^{(0)} = \delta_{nj}$ і підставимо у праву частину (5.12). Отримаємо таке рівняння в першому наближенні

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_l^{(1)} = \sum_j a_j^{(0)} V_{lj} \frac{1}{2} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(i\omega_{lj} t), \quad (5.15)$$

де $\omega_{lj} = (E_l - E_j) \hbar^{-1}$ – частота переходу між рівнями l та j .

Рівняння (5.15) легко інтегрується

$$a_l^{(1)}(t') = -\frac{V_{lj}}{2\hbar} \times \left[\frac{\exp[i(\omega_{lj} - \omega)t'] - 1}{\omega_{lj} - \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{lj} + \omega)t'] - 1}{\omega_{lj} + \omega} \right]. \quad (5.16)$$

В отриманому виразі (5.16) важливу роль відіграють так звані енергетичні знаменники, тобто вирази у знаменниках двох доданків у квадратних дужках, а саме, $(\omega_{lj} \pm \omega)$. Вони значною мірою впливають на величину $a_l^{(1)}$, а отже і на величину імовірності переходу $j \rightarrow l$. Очевидно, чим менший знаменник, тим більша імовірність переходу. У випадку близьких частот

$\omega \approx \omega_{lj}$ перший доданок у виразі (5.16) є домінуючим, і другим доданком можна знехтувати

$$a_l^{(1)}(t') = -\frac{V_{lj}}{2\hbar} \frac{\exp[i(\omega_{lj} - \omega)t'] - 1}{\omega_{lj} - \omega}. \quad (5.17)$$

При цьому варто звернути увагу на походження двох доданків в (5.16): ці доданки виникли завдяки представленню косинуса як суми двох експонент в (5.15). Отже, нехтування другим доданком в (5.16) фактично зводиться до того, що оператор збурення можна представити не у вигляді (5.13), а у вигляді $\hat{V}_0 \exp(-i\omega t)$.

Перш ніж розглядати наступне, друге наближення, варто вже на даному етапі удосконалити нашу модель так, щоб вона краще відповідала реальним умовам лазерного збудження атомів. Модель, яку ми щойно застосували, передбачає так зване “раптове” вмикання збурення. Дійсно, на рис.5.5 синусоїда з’являється раптово в момент часу $t=0$. Саме завдяки раптовості вмикання поля у виразі (5.16) у правій частині у чисельниках з’явилися одиничні доданки після інтегрування (5.15) в межах від 0 до t' . Така ситуація раптового вмикання далека від реальності. Типовий імпульс лазера з модуляцією добротності, які часто застосовують для дослідження багатофотонних переходів, має тривалість порядку 10^{-8} с. За оцінку часу вмикання збурення можна взяти тривалість переднього фронту лазерного імпульсу, яка складає щонайменше 10^{-9} с. За цей час відбувається близько $10^5 \dots 10^6$ осциляцій поля. Отже, з такими лазерними імпульсами режим раптового вмикання збурення не реалізується.

Удосконалимо нашу модель наступним чином (рис.5.6). Застосуємо наближення так званого *адіабатичного вмикання поля*. Нехай збурення вмикається при $t=-\infty$ і поступово збільшується до моменту $t=t'$ за експоненціальним законом

$$\hat{V} = \hat{V}_0 \exp(\lambda t) \cos \omega t, \quad (5.18)$$

де λ – мала додатна величина, $\lambda \rightarrow +0$.

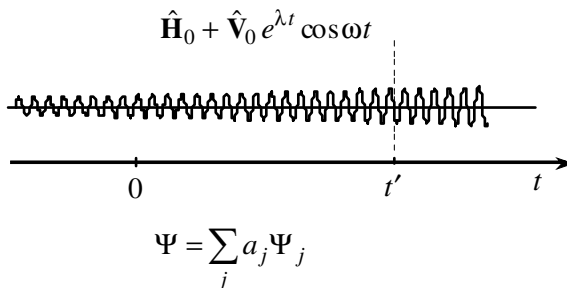


Рис.5.6. Модель адиабатичного вмикання поля.

Якщо повторити перетворення (5.11)–(5.17) із застосуванням виразу (5.18) замість (5.4), можна отримати удосконалений вираз для коефіцієнтів $a_i^{(1)}$ у першому наближенні

$$a_i^{(1)}(t') = -\frac{V_{ij}}{2\hbar} \frac{\exp\left[i(\omega_{ij} - \omega - i\lambda)t'\right]}{\omega_{ij} - \omega - i\lambda} \quad (5.19)$$

Тепер розглянемо друге наближення. Застосуємо вираз першого наближення (5.19) для розрахунку (5.12) з урахуванням (5.18). Після нескладних, хоча і громіздких перетворень, отримаємо шуканий вираз для коефіцієнта $a_k^{(2)}$ у другому наближенні

$$a_k^{(2)}(t') = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_j \frac{V_{kj}V_{jn}}{\omega_{jn} - \omega - i\lambda} \times \\ \times \left[\frac{\exp\left[i(\omega_{kn} - 2\omega - i2\lambda)t'\right]}{\omega_{kn} - 2\omega - i2\lambda} + \frac{\exp\left[i(\omega_{kn} - i2\lambda)t'\right]}{\omega_{kn} - i2\lambda} \right] \quad (5.20)$$

Отриманий вираз відповідає двофотонним переходам між рівнями n та k . Другий доданок у квадратних дужках у виразі (5.20) буде помітно відрізнятись від нуля, якщо частота переходу ω_{kn} прагне до нуля. Це відповідає випадку, коли початковий і кінцевий стани збігаються, $n=k$, тобто другий доданок в (5.20) відповідає процесам пружного розсіяння з вимушеним випромінюванням. У той же час перший доданок в

(5.20) відповідає процесам двофотонного поглинання – саме ці процеси нас будуть цікавити далі. Отже, для двофотонного поглинання маємо вираз

$$a_k^{(2)}(t') = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_j \frac{V_{kj} V_{jn} \exp[i(\omega_{kn} - 2\omega - i2\lambda)t']}{(\omega_{jn} - \omega - i\lambda)(\omega_{kn} - 2\omega - i2\lambda)}. \quad (5.21)$$

Проаналізуємо отриманий вираз (5.21) у наступному параграфі.

5.3. Правило спільного третього рівня

Скористаємось виразом (5.21) для аналізу факторів, які впливають на імовірність двофотонного поглинання. Для спрощення знехтуємо малими доданками в (5.21), які містять λ . Нехтуючи квантовою інтерференцією віртуальних станів, для імовірності переходу отримаємо

$$w \sim |a_k^{(2)}|^2 \sim \sum_j \frac{|V_{kj} V_{jn}|^2}{(\omega_{jn} - \omega)^2 (\omega_{kn} - 2\omega)^2}. \quad (5.22)$$

З виразу (5.22) можна зробити такі висновки.

По-перше, імовірність двофотонного переходу буде збільшуватись за умови наближення до резонансу між подвійною частотою лазерного випромінювання і частотою переходу, тобто $2\omega \approx \omega_{kn}$. Іншими словами, сума енергій двох лазерних фотонів повинна відповідати відстані між рівнями n та k .

По-друге, імовірність двофотонного переходу буде більша, якщо існує ще один рівень (крім n та k), такий, для якого частота переходу ω_{jn} наближається до частоти лазерного випромінювання ω . Іншими словами, для двофотонних переходів бажаним є проміжний однофотонний резонанс $\omega_{jn} \approx \omega$. Одразу зазначимо, що цією обставиною часто користуються для підвищення імовірності багатифотонних переходів.

По-третє, для підвищення імовірності двофотонного поглинання слід задовольнити так зване *правило спільного третього рівня*. Щоб сформулювати це правило, розглянемо наступний приклад. Нехай атом має лише три рівні, як показано на рис.5.7. В такому разі сума у виразі (5.22) буде містити лише три доданки

$$w \sim \frac{|V_{kn}V_{nn}|^2}{\omega^2} + \frac{|V_{kj}V_{jn}|^2}{(\omega_{jn} - \omega)^2} + \frac{|V_{kk}V_{kn}|^2}{(\omega_{kn} - \omega)^2}. \quad (5.23)$$

У першому та третьому доданках у виразі (5.23) містяться матричні елементи з однаковими індексами, V_{nn} та V_{kk} . Такі матричні елементи у дипольному наближенні дорівнюють нулю з міркувань парності. Дійсно, матричний елемент представляє собою інтеграл від добутку трьох функцій, дві з яких мають однакову парність, а третя – оператор дипольного моменту – функція непарна. Отже, добуток таких трьох функцій є функцією непарною, що призводить до нульового інтеграла в межах від мінус нескінченності до нескінченності.

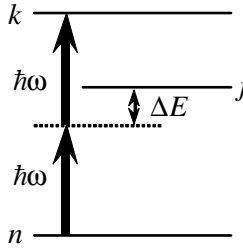


Рис.5.7. Проміжний резонанс при двофотонному поглинанні.

Таким чином, для того, щоб імовірність двофотонного поглинання була ненульовою залишається лише один шанс – якщо другий доданок у (5.23) не дорівнює нулю. Це можливо за умови, коли обидва матричні елементи у цьому доданку, V_{kj} та V_{jn} , відрізняються від нуля, тобто коли у дипольному наближенні дозволеними є переходи $n \leftrightarrow j$ та $j \leftrightarrow k$. Згідно з

правилом Лапорта, електродипольні переходи дозволені між станами різної парності. Отже маємо дві можливості для реалізації ненульової імовірності двофотонного поглинання: рівні $n - j - k$ повинні мати парність $g - u - g$ або $u - g - u$. Тут використані позначення: g – парний, u – непарний. Звідси випливає *правило спільного третього рівня*: підвищена імовірність двофотонного переходу між двома рівнями буде в тому випадку, якщо існує третій рівень, на який дозволеними є однофотонні переходи як з першого (початкового), так і з другого (кінцевого) рівня.

Таким чином, у дипольному наближенні ми отримали правило відбору: двофотонні переходи дозволені між рівнями однакової парності. Згадаємо: однофотонні переходи дозволені між рівнями різної парності. Отже, двофотонні переходи спостерігаються між тими рівнями, між якими заборонені однофотонні переходи.

5.4. Поширення світла у середовищах з двофотонним поглинанням

Як відомо, у середовищах з однофотонним поглинанням поширення світла описується законом Бугера

$$I = I_0 \exp(-\sigma N z) \quad , \quad (5.24)$$

де I_0, I – інтенсивність світла на вході і на виході з середовища товщиною z , σ – переріз поглинання, N – концентрація центрів поглинання. Слід зазначити, як правило, закон Бугера виконується лише для невеликих інтенсивностей світла.

У середовищах, у яких поглинання здійснюється за двофотонним механізмом, закон Бугера не виконується. Проаналізуємо цю ситуацію.

З виразу (5.22) випливає, що імовірність двофотонного поглинання пропорційна напруженості поля у четвертому степені, або інтенсивності світла в квадраті (оскільки, згідно з (5.3), у виразах матричних елементів присутня напруженість

електричного поля світлової хвилі). Представимо імовірність двофотонного поглинання у вигляді

$$w = \sigma^{(2)} F^2, \quad (5.25)$$

де $\sigma^{(2)}$ – стала величина, F – густина потоку фотонів, $F = \frac{I}{\hbar\omega}$.

Величину $\sigma^{(2)}$ часто називають перерізом двофотонного поглинання, незважаючи на те, що її розмірність, $\text{см}^4 \text{с}$, не є розмірністю площі. Тим не менше, $\sigma^{(2)}$ є важливою загальноприйнятою характеристикою, і для неї навіть існує спеціальна одиниця вимірювання: $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ см}^4 \text{с}$. Назва цієї одиниці походить від прізвища відомої жінки-фізика, нобелівського лауреата – Марії Гьоперт-Меєр (М. Goerpert-Mayer). Саме вона у 1931 році теоретично передбачила можливість двофотонних переходів в атомах та молекулах.

Кількість актів двофотонного поглинання, які відбуваються в одиниці об'єму за час dt , можна представити

$$dN = N w dt = N \sigma^{(2)} F^2 dt. \quad (5.26)$$

Тоді зміна густини потоку фотонів, зумовлена двофотонним поглинанням, може бути подана у вигляді

$$dF = -\sigma^{(2)} F^2 N dz. \quad (5.27)$$

Проінтегруємо (5.27) і отримаємо

$$-\frac{1}{F} + \frac{1}{F_0} = -\sigma^{(2)} N (z - z_0),$$

де F_0 – густина потоку фотонів на вході у середовище. Нехай на вході світла у середовище $z_0 = 0$. Тоді

$$F = \frac{F_0}{1 + \sigma^{(2)} F_0 N z}. \quad (5.28)$$

Таким чином, ми отримали вираз, який описує поширення світла у середовищі з двофотонним поглинанням. Згідно з (5.28), при поширенні світла (при збільшенні z) його інтенсивність (а також і густина потоку фотонів) зменшується. При цьому

перше, що припадає на увагу, це те, що вираз (5.28) радикально відрізняється від закону Бугера (5.24).

У виразі (5.28) величина $\sigma^{(2)}F_0$ має розмірність площі. Логічно назвати саме цю величину перерізом двофотонного поглинання

$$\sigma = \sigma^{(2)}F_0 . \quad (5.29)$$

На відміну від перерізу однофотонного поглинання, який є характеристикою атому, уведений виразом (5.29) переріз двофотонного поглинання залежить від інтенсивності світла. Ця обставина створює певні незручності для порівняння імовірності двофотонного поглинання у різних об'єктів, а також для порівняння ймовірностей однофотонного та двофотонного поглинання. Тим не менше, на практиці використовують обидві величини: як $\sigma^{(2)}$, так і σ . Наприклад, можна сказати, що переріз двофотонного поглинання розчинів органічних барвників становить порядку $\sigma \sim 10^{-25} \text{ см}^2$ при інтенсивності світла 10 МВт см^{-2} . Для порівняння: типові перерізи однофотонного поглинання цих розчинів становлять близько 10^{-16} см^2 . Крім того, зазначимо, що переріз трифотонного поглинання зазвичай на багато порядків менший, ніж переріз двофотонного поглинання, наприклад, порядку 10^{-34} см^2 при інтенсивності світла 10 МВт см^{-2} .

Зробимо просту чисельну оцінку з використанням виразу (5.28). Покладемо $\sigma^{(2)}F_0 = 10^{-25} \text{ см}^2$, $N = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, і оцінімо оптичне пропускання шару речовини товщиною $z = 1 \text{ см}$

$$T = \frac{F}{F_0} = \frac{1}{1 + 10^{-25} \cdot 10^{20} \cdot 1} = \frac{1}{1.00001} \approx 0.9999990 .$$

Отримана величина близька до одиниці. Виміряти таке пропускання з достатньою точністю надзвичайно важко, а тим більше з використанням нестабільних імпульсних лазерних джерел світла. Завдяки малим значенням перерізу, у багатьох випадках прямий метод експериментального дослідження поглинання (шляхом вимірювання інтенсивності світла на вході

і на виході з середовища) для двофотонного поглинання виявляється малопродатним.

Для спостереження двофотонного поглинання використовують спеціальні методи лазерної спектроскопії. Розглянемо один приклад. Нехай крізь середовище проходять два лазерні пучки, сума частот яких збігається з частотою переходу, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{nk}$. Очікується, що у середовищі будуть відбуватись двофотонні переходи за участі фотонів з різних пучків, тобто одночасно буде поглинатись один фотон з першого пучка і один фотон – з другого. Позначимо інтенсивність першого та другого пучка на вході у середовище відповідно I_{10} та I_{20} . Накладемо додаткову умову: нехай інтенсивність пучків відрізняється у багато разів, $I_{10} \gg I_{20}$. В такому разі пучок малої інтенсивності I_{20} часто називають зондувальним (або пробним) пучком. Зумовлену двофотонним поглинанням зміну інтенсивності світла в першому і другому пучках можна подати у вигляді

$$dI_1 = -\hbar\omega_1 c dN$$

$$dI_2 = -\hbar\omega_2 c dN \quad ,$$

де c – швидкість світла. Тут враховано, що кожний акт двофотонного поглинання призводить до зникнення одного фотона з кожного з двох пучків. Звідси видно, що, якщо частоти пучків відрізняються не сильно, то зміни інтенсивностей пучків будуть приблизно однакові, $\Delta I_1 \approx \Delta I_2$ (див.рис.5.8). Тоді можна підібрати умови експерименту так, щоб інтенсивність зондувального (пробного) пучка I_{20} була одного порядку величини з відповідною зміною інтенсивності ΔI_2 . Таким чином, виникає реальна можливість безпосередньо спостерігати на експерименті ослаблення пробного пучка завдяки двофотонному поглинанню.

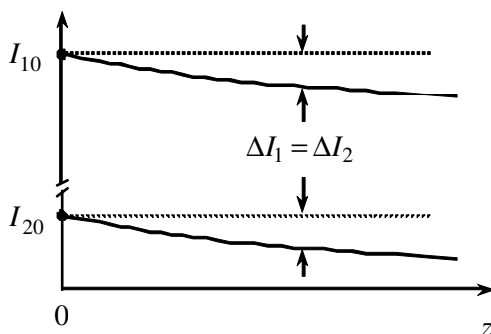


Рис.5.8. Залежності інтенсивностей I_1 та I_2 від координати.

Щойно розглянутий метод спостереження двофотонного поглинання із застосуванням двох пучків – потужного і слабого – дозволяє реалізувати на практиці оригінальний спектроскопічний метод: спектроскопію двофотонного поглинання. Суть методу полягає у тому, що, змінюючи частоту пробного пучка, можна зареєструвати спектр двофотонного поглинання досліджуваного середовища. Серед переваг двофотонної спектроскопії слід відзначити наступні. По-перше, з'являється можливість спостерігати переходи між станами однакової парності (які заборонені в однофотонному поглинанні). По-друге, з'являється можливість зондувати високі збуджені стани за допомогою лазерного випромінювання видимого діапазону (однофотонне збудження таких станів потребувало б використання вакуумного ультрафіолетового випромінювання).

Останнім часом були синтезовані нові органічні барвники, у яких переріз двофотонного поглинання на декілька порядків перевищує відповідні перерізи таких “класичних” барвників, як родамін, кумарин, тощо. Як приклад наведемо повну назву одного з таких барвників (на мові оригіналу): 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-(methyl) amino phenyl]-40-(6-hydroxyhexyl sulphonyl) stilbene, скорочено APSS. У таких об'єктах виникає унікальна можливість спостерігати двофотонне поглинання безпосередньо по ослабленню потужного лазерного пучка. Для

розчинів таких барвників типова залежність I від I_0 наведена на рис.5.9. З рисунку видно, що зі зростанням інтенсивності падаючого світла I_0 зростання вихідної інтенсивності I сповільнюється і відбувається її обмеження на певному рівні.

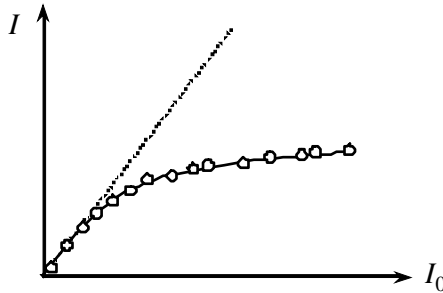


Рис.5.9. Оптичне обмеження у розчині барвника при двофотонному поглинанні.

Слід зазначити, явище оптичного обмеження у середовищах з двофотонним поглинанням спостерігається вкрай рідко. Причиною цього є малі значення перерізів двофотонного поглинання у більшості речовин. Значно більш ефективне оптичне обмеження можна реалізувати у середовищах, здатних до каскадного (ступінчастого) поглинання, а також у суспензіях світлопоглинальних мікрочастинок у воді та інших рідинах (див. параграф 4.3).

5.5. Двофотонне поглинання як непараметричний $\chi^{(3)}$ -процес

Розглянемо чотрихвильове змішування у кубічно-нелінійному діелектричному середовищі. Нелінійну поляризацію (1.69) середовища представимо у вигляді

$$\vec{P}^{(3)} = \chi^{(3)} (\omega = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3) : \vec{\mathcal{E}}_1(\vec{k}_1, \omega_1) \vec{\mathcal{E}}_2^*(\vec{k}_2, \omega_2) \vec{\mathcal{E}}_3(\vec{k}_3, \omega_3).$$

У даному параграфі нас буде цікавити так званий вироджений випадок, коли частоти усіх хвиль однакові, тобто $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$. Більше того, припустимо, що роль усіх чотирьох мод поля буде грати одна і та ж лазерна хвиля $\vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega)$. В такому разі нелінійна поляризація може бути представлена виразом

$$\vec{P}^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega) : \vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega) \vec{\mathcal{E}}^*(\vec{k}, \omega) \vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega). \quad (5.30)$$

Нехай розглядувана лазерна хвиля $\vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega)$ є плоскою хвилею, яка поширюється вздовж осі OZ

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(ikz - i\omega t). \quad (5.31)$$

Для спрощення тут опущені позначки векторів.

Скористаємось хвильовим рівнянням у наближенні повільної зміни амплітуд (1.75).

$$\left[\frac{d}{dz} + \frac{k\epsilon''}{2\epsilon'} \right] \mathcal{E}_0 = i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} P^{(3)} \exp[-i(kz - \omega t)] \quad (5.32)$$

Тут доданок $\frac{k\epsilon''}{2\epsilon'}$ характеризує поглинання світла в середовищі, а доданок у правій частині рівняння характеризує нелінійну взаємодію електромагнітної хвилі з речовиною.

До речі, для середовища без нелінійності, поклавши $P^{(3)} = 0$, з рівняння (5.32) можна отримати добре відомий закон Бугера

$$I = I_0 \exp(-\eta z) \text{ з показником поглинання } \eta = k \frac{\epsilon''}{\epsilon'}.$$

Маючи на меті розгляд двофотонного поглинання, знехтуємо однофотонним поглинанням, тобто в рівнянні (5.32) покладемо $\epsilon'' = 0$. В результаті отримаємо:

$$\frac{d}{dz} \mathcal{E}_0 = i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} P^{(3)} \exp[-i(kz - \omega t)]. \quad (5.33)$$

У цьому рівнянні доданок у правій частині містить нелінійну поляризацію і, відповідно, зумовлює двофотонне поглинання.

Враховуючи (5.31) та (5.30) у (5.33), отримаємо

$$\frac{d}{dz}\xi_0 = i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} \chi^{(3)} \xi_0 |\xi_0|^2. \quad (5.34)$$

Відзначимо, що при отриманні рівняння (5.34) експоненціальні (фазові) множники скоротились. Ця обставина є ознакою непараметричного нелінійно-оптичного процесу.

Запишемо рівняння, комплексно спряжене рівнянню (5.34):

$$\frac{d}{dz}\xi_0^* = -i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} \left(\chi^{(3)}\right)^* \xi_0^* |\xi_0|^2. \quad (5.35)$$

Врахуємо, що нелінійна сприйнятливість $\chi^{(3)}$ – комплексна величина, тобто

$$\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}.$$

Помножимо рівняння (5.34) та (5.35) відповідно на ξ_0^* та ξ_0 і складемо ліві і праві частини

$$\xi_0^* \frac{d}{dz}\xi_0 + \xi_0 \frac{d}{dz}\xi_0^* = -\frac{2\pi\omega^2}{kc^2} 2\text{Im}\chi^{(3)} |\xi_0|^2 |\xi_0|^2. \quad (5.36)$$

Введемо інтенсивність як квадрат амплітуди поля

$$I = \xi_0 \xi_0^* = |\xi_0|^2.$$

Рівняння (5.36) перетвориться на таке

$$\frac{d}{dz}I = -\frac{4\pi\omega^2}{kc^2} \text{Im}\chi^{(3)} I^2. \quad (5.37)$$

Рівняння (5.37) збігається з отриманим раніше рівнянням (5.27), якщо покласти

$$\sigma^{(2)}N = \hbar\omega \frac{4\pi\omega^2}{kc^2} \text{Im}\chi^{(3)}.$$

Таким чином, двофотонне поглинання можна розглядати як непараметричний $\chi^{(3)}$ -процес, а середовища з двофотонним поглинанням – як кубічно-нелінійні середовища.

З (5.37) та (5.27) випливає, що переріз двофотонного поглинання (5.29) визначається таким співвідношенням

$$\sigma = \frac{4\pi\omega^2}{kc^2 N} \text{Im}\left[\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)\right] I_0.$$

Таким чином, переріз двофотонного поглинання σ пов'язаний з наявністю у середовища ненульової уявної частини кубічної нелінійної сприйнятливості $\text{Im}\left[\chi^{(3)}(\omega = \omega - \omega + \omega)\right]$.

5.6. Метод Z-сканування

Останню пару десятиків років у лабораторній практиці широкого розповсюдження набув метод реєстрації нелінійного поглинання, який отримав назву Z-сканування (Z-scan). Цей метод придатний для реєстрації як нелінійного поглинання, пов'язаного з уявною частиною нелінійної сприйнятливості $\text{Im}\left(\chi^{(3)}\right)$, так і нелінійної рефракції, пов'язаної з дійсною частиною нелінійної сприйнятливості $\text{Re}\left(\chi^{(3)}\right)$. Важливо відмітити, що у методі Z-сканування нелінійна рефракція і нелінійне поглинання можуть бути визначені окремо. Запропонований у 1989 році [M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland], метод Z-сканування набув популярності і став де-факто стандартним однопучковим методом реєстрації кубічної оптичної нелінійності у конденсованих середовищах (поряд з широко розповсюдженим методом чотирихвильового змішування).

Суть методу Z-сканування полягає у наступному. Спрощена схема експерименту наведена на рис.5.10. Джерелом випромінювання є імпульсний лазер 1. Лазерне випромінювання фокусується лінзою 3, проходить крізь досліджуваний зразок 4 і діафрагму 5 і потрапляє на фотоприймач 7. Слід підкреслити, що діафрагма 5 є принципово важливим елементом схеми, який, власне, і створює можливість реєстрації рефракційної нелінійності. Світлоподільна пластинка 2 і фотоприймач 6 забезпечують контроль інтенсивності лазерного випромінювання. В процесі вимірювань інтенсивність лазерного випромінювання (на виході з лазера, тобто та, яку реєструє фотоприймач 6) повинна залишатись сталою. Вимірюється

оптичне пропускання T як відношення сигналів фотоприймачів 7 та 6

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Досліджуваний зразок переміщують уздовж осі лазерного пучка (вісь Z). Позначимо Z відстань від фокальної площини до зразка. На експерименті досліджується залежність оптичного пропускання від Z . Ця залежність визначається нелінійно-оптичними властивостями досліджуваного зразка. Виміри проводять двічі: з встановленою діафрагмою 5 і без неї, що дає можливість відокремити внесок нелінійного поглинання від внеску рефракції в залежність пропускання від Z .

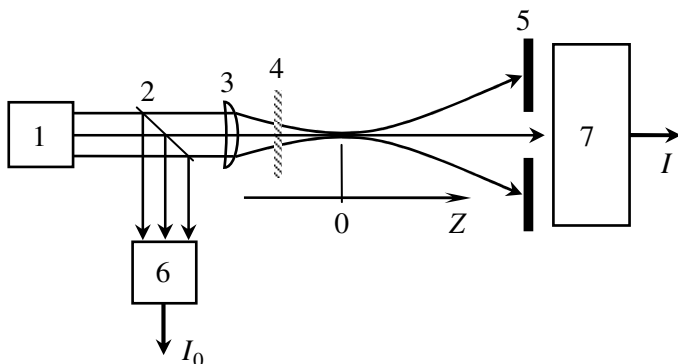


Рис.5.10. Спрощена схема експерименту Z -сканування: 1 – імпульсний лазер, 2 – світлоподільна пластинка, 3 – лінза, 4 – досліджуваний об’єкт, 5 – діафрагма, 6, 7 – фотоприймачі.

Межі, в яких переміщують досліджуваний зразок при Z -скануванні, на практиці зазвичай встановлюють близько $\pm 5Z_0$, де $Z_0 = \pi w_0^2 \lambda^{-1}$ – дифракційна довжина сфокусованого лазерного гауссова пучка, w_0 – напівширина перетяжки пучка, λ – довжина хвилі лазерного випромінювання. Діафрагму 5 (рис.5.10) встановлюють у далекій зоні, на відстані, яка у

декілька десятків разів перевищує Z_0 . Розміри діафрагми обирають таким чином, щоб її пропускання становило близько 10...50%. Якщо пропускання діафрагми встановити 100% (тобто фактично видалити діафрагму зі схеми), то на фотоприймач 7 буде потрапляти все світло, що пройшло крізь досліджуваний зразок. Схему Z -сканування з відсутньою діафрагмою в англомовній літературі прийнято називати схемою з відкритою апертурою (open aperture). В такому випадку схема стає нечутливою до нелінійної рефракції, що дає можливість окремо дослідити нелінійне поглинання у зразку, тобто відокремити абсорбцію від рефракції. Схему з встановленою діафрагмою називають схемою з закритою апертурою (closed aperture).

Слід зазначити, що методом Z -сканування визначаються лише усереднені по часу значення світлоіндукованих змін показника заломлення, що вимагає від дослідника акуратності як при проведенні вимірювань (потрібна ретельна характеристика лазерних імпульсів), так і при інтерпретації результатів (потрібний обґрунтований вибір моделі оптичної нелінійності).

Для випадку, коли індукована лазерним випромінюванням зміна показника заломлення Δn має позитивний знак, типова залежність нормованого оптичного пропускання від Z зображена на рис.5.11. Наведена на рисунку крива відповідає випадку, коли нелінійне поглинання у досліджуваному зразку відсутнє. Світлоіндукована зміна $\Delta n > 0$ проявляється як самофокусування лазерного пучка. Отже, якщо зразок розташований між лінзою і фокальною площиною (тобто $Z < 0$), самодія лазерного пучка призводить до збільшення його розбіжності у далекій зоні, і, як наслідок, частка світла, яке пройшло крізь діафрагму, зменшується. Якщо ж зразок розташований за фокальною площиною ($Z > 0$), самофокусування зменшує розбіжність пучка на далекій відстані від фокальної площини, що проявляється як збільшення оптичного пропускання (рис.5.11).

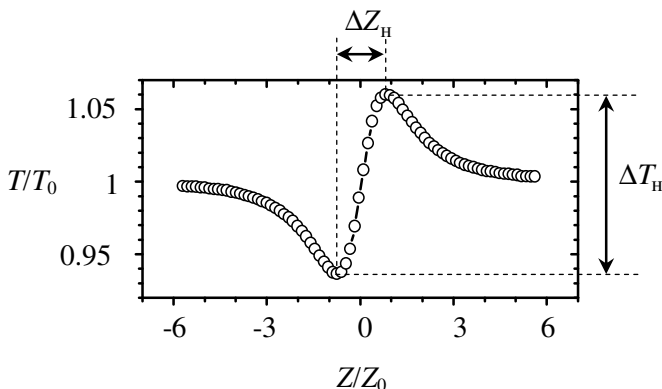


Рис.5.11. Типова залежність нормованого пропускання ($T_H=T/T_0$) від положення зразка в експерименті з закритою апертурою (з встановленою діафрагмою) у випадку $\Delta n > 0$ за відсутності нелінійного поглинання.

У випадку кубічно-нелінійного середовища, за відсутності нелінійного поглинання різниця між максимальним і мінімальним значеннями нормованого пропускання ΔT_H (рис.5.11) прямо пропорційна величині світлоіндукованого фазового зсуву на осі пучка (або світлоіндукованій зміні показника заломлення Δn). Крім того, відстань ΔZ між положеннями максимуму і мінімуму пропускання (рис.5.11) прямо пропорційна дифракційній довжині Z_0 ($\Delta Z = \Delta Z_H Z_0$).

У випадку, коли індукована лазерним випромінюванням зміна показника заломлення має негативний знак (тобто у даному середовищі спостерігається явище самодефокусування), залежність $T_H(Z)$ змінюється: спостерігається збільшення оптичного пропускання при $Z < 0$ і зменшення при $Z > 0$.

Для спостереження нелінійного поглинання методом Z -сканування застосовують схему з відкритою апертурою. (Нагадаємо, що у схемі з відкритою апертурою нелінійна рефракція не впливає на результат експерименту.) Типова

залежність нормованого пропускання від Z для зразка з нелінійним поглинанням наведена на рис.5.12, крива 1.

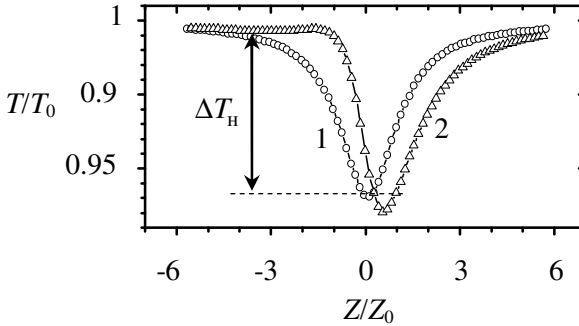


Рис.5.12. Типова залежність нормованого пропускання від положення зразка в експерименті з відкритою (1) і закритою (2) апертурою за наявності нелінійної рефракції і поглинання.

Зміна нормованого пропускання ΔT_H (рис.5.12), яка спостерігається на експерименті, може бути представлена у вигляді

$$\Delta T_H(Z) \approx -\frac{\sigma^{(2)} N F_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2} \left(1 + Z^2/Z_0^2\right)}, \quad (5.38)$$

де

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha},$$

L – товщина досліджуваного зразка, α – коефіцієнт поглинання. Як видно з виразу (5.38), величина ΔT_H , яка вимірюється на експерименті, прямо пропорційна величині перерізу двофотонного поглинання.

У випадку, якщо досліджуваному зразку притаманні як нелінійна рефракція, так і нелінійне поглинання, у схемі з

закритою апертурою залежність нормованого пропускання від Z може мати вигляд, наведений на рис.5.12, крива 2.

Відомо декілька різновидів методу Z -сканування. Наприклад, застосувавши замість діафрагми (рис.5.10) непрозорий диск, отримаємо так званий метод Z -сканування з затемненням (eclipsing Z -scan) – цей метод характеризується підвищеною чутливістю. Існують варіанти методу Z -сканування для лазерних пучків з різними видами розподілів інтенсивності по перерізу пучка, наприклад, гауссова та рівномірного розподілів. Останній варіант методу Z -сканування в англomовній літературі називають top-hat Z -scan. Іноді застосовують метод Z -сканування з двома лазерними пучками – потужний пучок накачування і слабкий зондувальний пучок. Така схема дозволяє не тільки реалізувати спектральні вимірювання нелінійних сприйнятливостей, але і досліджувати кінетику нелінійно-оптичних процесів, у тому числі в пікосекундному та фемтосекундному діапазонах. Для цього в експерименті здійснюють регульовану затримку між імпульсами накачування і зондування.

5.7. Двофотонне збудження люмінесценції

У попередніх параграфах було розглянуто методи спостереження двофотонного поглинання, в яких на експерименті реєструється ослаблення потужного лазерного пучка (або малоінтенсивного зондувального пучка) при проходженні крізь досліджуване середовище. Крім вищезазначених, на практиці часто застосовують непрямий метод спостереження багатофотонного поглинання. Цей метод ґрунтується на реєстрації інтенсивності люмінесценції, яка збуджується завдяки двофотонному поглинанню. Розглянемо основні закономірності двофотонного збудження люмінесценції.

Нехай під дією потужного лазерного випромінювання відбуваються двофотонні переходи з поглинанням, в результаті чого центр поглинання (атом, молекула, тощо) опиняється у збудженому люмінесцентному стані. Відповідна схема

переходів наведена на рис.5.13. Позначимо імовірність двофотонного поглинання $\sigma^{(2)}F^2$ (5.25), час життя у збудженому (люмінесцентному) стані τ , населеність основного стану n_1 , збудженого стану – n_2 . Запишемо рівняння балансу населеностей (кінетичні рівняння) у такому вигляді

$$\begin{cases} \frac{dn_2}{dt} = \sigma^{(2)}F^2 n_1 - \frac{n_2}{\tau} \\ n_1 + n_2 = N \end{cases} . \quad (5.39)$$

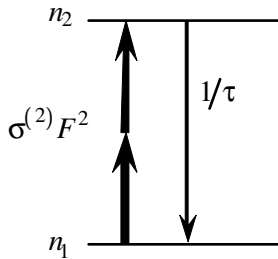


Рис.5.13. Схема переходів при двофотонному збудженні люмінесценції.

Для спрощення скористаємось стаціонарним наближенням, $\frac{dn_2}{dt} = 0$. Тоді з (5.39) випливає

$$n_2 = \frac{N\sigma^{(2)}F^2}{\tau^{-1} + \sigma^{(2)}F^2} . \quad (5.40)$$

Зважаючи на малу імовірність двофотонного поглинання, у більшості випадків другим доданком у знаменнику можна знехтувати. Тоді отримаємо

$$n_2 = N\tau\sigma^{(2)}F^2 . \quad (5.41)$$

Інтенсивність люмінесценції як кількість фотонів, що випромінюються в одиницю часу в одиниці об'єму, можна представити таким виразом

$$F_{\text{Л}} = n_2 \tau^{-1} \sim F^2. \quad (5.42)$$

Таким чином, інтенсивність люмінесценції квадратично залежить від інтенсивності лазерного збудження, що є характерною ознакою для двофотонного механізму збудження. Ця особливість двофотонного збудження люмінесценції може бути легко перевірена на експерименті: залежність $I_{\text{Л}}(F)$ повинна апроксимуватись квадратичною параболою. При цьому для наочного представлення експериментальних даних доцільно використовувати подвійний логарифмічний масштаб, як це наведено на рис.5.14. В такому масштабі парабола виглядає прямою, нахил якої γ визначає степінь параболи (в даному випадку – двійка).

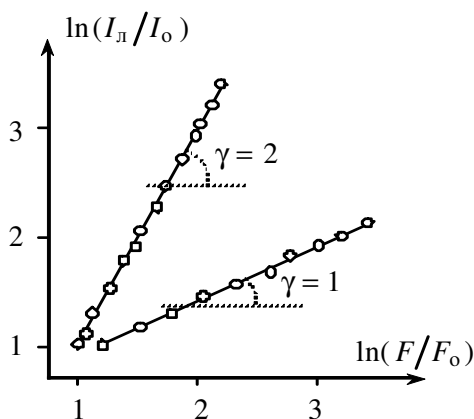


Рис.5.14. Залежність логарифму інтенсивності люмінесценції від логарифму інтенсивності збудження у випадках однофотонного та двофотонного збудження. Нахил графіка $\gamma=1$ відповідає однофотонному збудженню, $\gamma=2$ – двофотонному.

Стосовно застосування подвійного логарифмічного масштабу для представлення результатів вимірювань варто зробити таке зауваження. Виміряні на експерименті фізичні величини (у розглядуваному випадку – величини $I_{\text{Л}}$ та F) на вибір

експериментатора можуть бути подані в різних одиницях вимірювання – I_0, F_0 . Оскільки зміна одиниць вимірювання еквівалентна множенню отриманих чисельних даних на сталий множник, при подальшому логарифмуванні зміна одиниць призводить до паралельного переміщення графіка без зміни його нахилу. Таким чином, визначення нахилу кривої, представленої в подвійному логарифмічному масштабі, не залежить від того, в яких одиницях представлені експериментальні дані.

Двофотонне поглинання в оптичному діапазоні було уперше зареєстроване у 1961 році (W. Kaiser, C.G.B. Garrett) у кристалах CaF_2 , активованих іонами двовалентного європію Eu^{2+} . Для цього було використано саме люмінесцентний метод. При збудженні кристалів $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ випромінюванням рубінового лазера на експерименті спостерігалась антистоксова люмінесценція, інтенсивність якої квадратично залежала від інтенсивності збудження.

Двофотонне збудження люмінесценції вільних атомів уперше спостерігалось у 1962 році (J.D. Abella). Для збудження люмінесценції пари цезію було використано рубіновий лазер. Оскільки подвійна частота лазера не збігалась з частотою атомного переходу, було застосовано температурний метод регулювання частоти генерації рубінового лазера.

Варто зробити застереження. Якщо в експерименті при лазерному збудженні спостерігається світіння, інтенсивність якого квадратично залежить від інтенсивності збудження, це ще не гарантує, що ми спостерігаємо саме двофотонне збудження люмінесценції. Існують і інші механізми виникнення нелінійного світіння з квадратичною залежністю від інтенсивності лазерного збудження. Наприклад, таку ж поведінку за певних умов демонструють світлопоглинальні дрібнодисперсні середовища при лазерному збудженні, хоча механізм їх світіння взагалі не є люмінесцентним і не має ніякого відношення до двофотонного поглинання. Наприклад, на рис.5.15 наведено типову залежність інтенсивності світіння від інтенсивності імпульсного лазерного збудження для водної суспензії світлопоглинальних (вуглецевих) мікрочастинок.

Результати, наведені на рис.5.15, отримані при збудженні наносекундними імпульсами неодимового лазера з густиною потужності в інтервалі 5...15 МВт/см². При цьому в суспензії неозброєним оком спостерігається біле світіння, яке суб'єктивно дуже схоже на люмінесценцію, але насправді воно представляє собою теплове випромінювання мікрочастинок, розігрітих лазерним випромінюванням до температур порядку декількох тисяч градусів. Крива, наведена на рис.5.15, відповідає реєстрації інтенсивності світіння через монохроматор на довжині хвилі 500 нм.

З рис.5.15 видно, що теплове випромінювання мікрочастинок при лазерному збудженні феноменологічно представляє собою нелінійне світіння, у якого показник нелінійності γ залежить від інтенсивності лазерного збудження F . В певному інтервалі значень F в суспензіях сітлопоглинальних мікрочастинок спостерігається $\gamma \approx 2$, що може призвести до помилкової інтерпретації спостережуваного світіння як двофотонно-збудженої широкопсмугової люмінесценції.

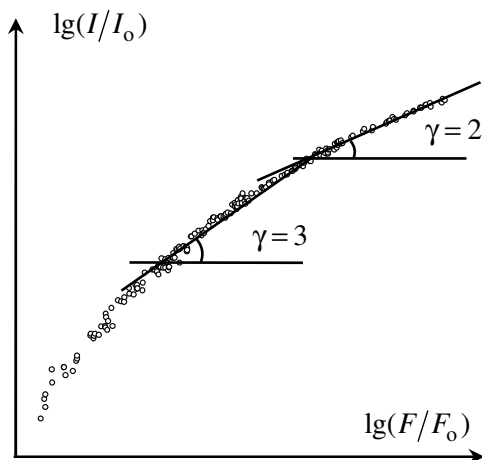


Рис.5.15. Залежність інтенсивності світіння на довжині хвилі 500 нм від інтенсивності імпульсного лазерного збудження на довжині хвилі 1064 нм для водної суспензії вуглецевих мікрочастинок.

Варто також зазначити, що лазерне збудження теплового випромінювання мікрооб'єктів зустрічається не тільки у спеціально приготованих вуглецевих суспензіях, але і в природних водах різноманітного походження, в аерозолях, у пламенах, у вихлопах теплових двигунів, у деяких сортах скла, тощо.

Таким чином, для ідентифікації двофотонного механізму збудження люмінесценції недостатньо однієї лише залежності $I_{\text{Л}} \sim F^2$, а потрібні комплексні різнобічні дослідження.

У деяких випадках двофотонне збудження люмінесценції виявляється настільки ефективним, що можливим стає навіть отримання лазерної генерації при двофотонній накачці. Серед переваг двофотонної накачки варто відзначити наступні. По-перше, оптична накачка інфрачервоним випромінюванням призводить до меншого фотознебарвлення робочого тіла, ніж у випадку накачки видимим та ультрафіолетовим світлом. По-друге, при двофотонному накачуванні виникає можливість використання робочих тіл значної товщини, що зменшує їх нагрівання внаслідок поглинання випромінювання накачки. До недоліків двофотонної накачки зазвичай відносять ту обставину, що кількість матеріалів, придатних для використання в ролі робочого тіла лазерів з двофотонною накачкою, суттєво обмежена завдяки малій імовірності двофотонного поглинання у більшості загальновідомих лазерних барвників.

Як приклад на рис.5.16 наведено схему, у якій отримано лазерну генерацію на вищезгаданому барвнику APSS на довжині хвилі 565 нм при двофотонній накачці наносекундними лазерними імпульсами (тривалість імпульсу 6 нс) з довжиною хвилі 800 нм. Зважаючи на відносно невелике поглинання випромінювання накачки, у схемі рис.5.16 застосовано позовжню накачку. При цьому робоче тіло лазера представляє собою активоване світловолокно (кварцеву трубку діаметром 100 мкм і довжиною 15 см, наповнену розчином барвника). У такій схемі енергія імпульсу генерації становить близько половини відсотка від енергії імпульсу накачки. Слід додатково

наголосити, що у даному прикладі застосовано не пікосекундну, а наносекундну накачку.

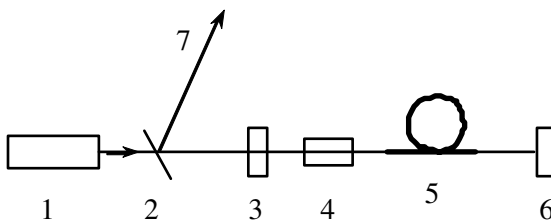


Рис.5.16. Спрощена схема волоконного лазера з подовжньою двофотонною накачкою: 1 – лазер накачки, 2 – світлоподільна пластинка, 3 – напівпрозоре дзеркало, 4 – об’єктив, 5 – робоче тіло лазера, 6 – глухе дзеркало, 7 – випромінювання лазера.

Відомі також приклади створення твердотільних лазерів з двофотонною накачкою. Зокрема, лазерну генерацію отримано на молекулах барвника у полімерних матрицях та у поруватому склі. Ведуться дослідження по створенню так званих випадкових лазерів (random lasers) з двофотонною накачкою. Характерною особливістю випадкових лазерів є відсутність у них дзеркал резонатора. Активна речовина випадкового лазера містить велику кількість світлорозсіювальних мікрочастинок, що призводить до багаторазового розсіяння світла в активному середовищі. В результаті шлях фотона в активному середовищі подовжується, що створює можливість для отримання вимушеного випромінювання.

Наприкінці даного параграфу наведемо ще один приклад застосування двофотонного збудження люмінесценції молекул барвників. Розглянемо люмінесцентний метод вимірювання тривалості пікосекундних лазерних імпульсів.

У наш час імпульсні лазери широко застосовуються у лабораторній практиці, що зумовлює потребу у простих та надійних методах контролю тривалості лазерних імпульсів. З лазерними імпульсами мілі- та мікросекундного діапазону проблем з вимірюваннями не виникає – їх тривалість можна

виміряти за допомогою широко розповсюджених фотоприймачів (фотопомножувачів, фотодіодів, тощо) та універсальних лабораторних осцилографів (у тому числі цифрових) з відносно вузькою смугою частот (до десятків мегагерц).

Для вимірювання тривалості лазерних імпульсів наносекундного діапазону зазначені вище приймачі та осцилографи непридатні, а натомість потрібна більш складна апаратура: спеціалізовані швидкісні фотоприймачі та осцилографи зі смугою частот до 10^9 Гц. Такі експерименти досить складні, особливо у випадку, якщо лазер працює в режимі генерації поодиноких імпульсів. Вимірювання потребують застосування високоякісних коаксіальних кабелів, вимагають ретельного узгодження опорів навантажень з хвильовим опором кабелів. Цифрові схеми реєстрації наносекундних імпульсів досить коштовні, а обробка сфотографованих осцилограм призводить до значних витрат часу.

Ще складніше виглядає ситуація з вимірюванням тривалості лазерних імпульсів пікосекундного діапазону. Смуга частот таких сигналів сягає 10^{12} Гц. Для порівняння: навіть смуга частот розповсюджених марок коаксіальних кабелів становить порядку 1 ГГц. Отже, для вимірювання тривалості пікосекундних лазерних імпульсів потрібна дуже складна електронно-оптична апаратура.

Відомо, що явище двофотонного збудження люмінесценції може бути використане для вимірювання тривалості пікосекундних лазерних імпульсів. При цьому метод вимірювання виявляється досить простим і не потребує значних витрат. Суть методу полягає у наступному.

Легко упевнитись, що за час 10^{-12} с = 1 пс світло у воді проходить відстань трохи більше 0.2 мм. Отже, лазерний імпульс тривалістю 1 пс можна уявити собі як згусток фотонів (або електромагнітного поля), який має форму диска (циліндра), діаметр якого дорівнює діаметру лазерного пучка, а товщина становить близько 0.2 мм. Цей диск (циліндр) рухається з швидкістю світла уздовж своєї осі.

Припустимо, пікосекундний лазерний імпульс рухається у середовищі і при цьому збуджує його люмінесценцію за механізмом двофотонного поглинання. Наприклад, таку ситуацію можна реалізувати, пропускаючи пікосекундні лазерні імпульси з підходящою енергією фотонів через кювету з розчином молекул барвника. Згусток лазерних фотонів, проходячи крізь розчин, збуджує на своєму шляху люмінесценцію молекул барвника, яку можна зареєструвати: сфотографувати або спостерігати неозброєним оком (рис.5.17-а). Завдяки інерційності застосованого фотоприймача (фотоплівки, ПЗЗ-матриці, людського ока), ця люмінесценція буде виглядати як трек, який рівномірно світиться протягом певного часу після проходження лазерного імпульсу. Зрозуміло, розгледіти чи сфотографувати лазерний імпульс як рухомий диск в такому експерименті неможливо.

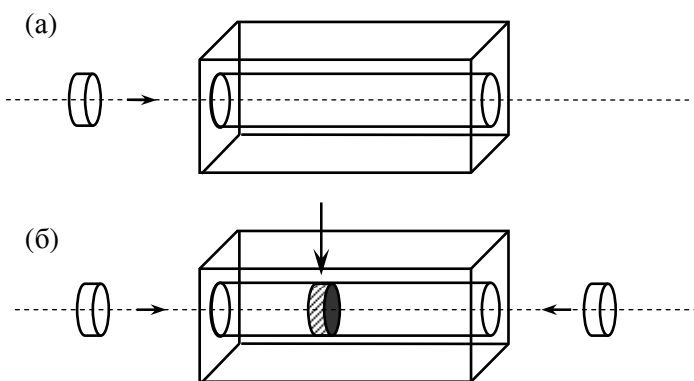


Рис.5.17. Двофотонне збудження люмінесценції при проходженні пікосекундного лазерного імпульсу крізь кювету з розчином барвника: (а) – один лазерний імпульс, (б) – два зустрічні лазерні імпульси. Місце зустрічі імпульсів позначене стрілкою.

Удосконалимо наш експеримент наступним чином. За допомогою світлоподільної пластинки розділимо лазерний пучок на два пучки приблизно однакової інтенсивності і за

допомогою дзеркал спрямуємо їх назустріч один одному (рис.5.17-б). Тепер два згустки фотонів (два диски) будуть рухатись назустріч один одному і будуть утворювати два люмінесцентні треки. З'ясуємо схему так, щоб ці треки збігались. Якщо тепер сфотографувати кювету при проходженні лазерних імпульсів, то можна буде легко побачити те місце, де два лазерні імпульси зустрілися. Інтенсивність люмінесценції у місці зустрічі лазерних імпульсів буде приблизно вдвічі більшою, ніж інтенсивність люмінесценції в інших частинах треку. Дійсно, у тих частинах треку, де імпульси проходять в різні моменти часу (не зустрічаються), інтенсивність світіння двофотонно-збудженої люмінесценції буде визначатись виразом

$$Const \cdot 2 \cdot F^2,$$

у той час як у місці зустрічі маємо вдвічі більшу інтенсивність лазерного збудження, $2F$, що призводить до наступного виразу для інтенсивності люмінесценції

$$Const \cdot (2F)^2 = Const \cdot 4 \cdot F^2.$$

Таким чином, для вимірювання тривалості пікосекундного лазерного імпульсу достатньо сфотографувати люмінесцентний трек в експерименті з двома зустрічними імпульсами і обробити отриману фотографію на мікрофотометрі уздовж треку. Застосування цифрової фотографії ще більше спростить процедуру.

5.8. Двофотонна спектроскопія з усуненням доплерівського розширення

Фізика лазерів своїм народженням надала важливого стимулюючого поштовху розвитку внутрішньодоплерівської спектроскопії. Завдяки унікальним властивостям лазерних джерел світла були розроблені нові методи оптичної спектроскопії високої роздільної здатності. Серед методів внутрішньодоплерівської лазерної спектроскопії важливе місце посідає метод двофотонного збудження, який розглядається у даному параграфі.

Ідею методів двофотонної внутрішньодоплерівської спектроскопії розглянемо за спрощеною схемою експерименту, наведеною на рис.5.18. Джерелом світла є імпульсний лазер 1. Тривалість лазерного імпульсу достатньо велика, настільки, що позовжні розміри згустку фотонів перевищують характерні розміри експериментальної установки. За допомогою світлоподільної пластинки 2 випромінювання лазера 1 поділяється на два пучки приблизно однакової інтенсивності. Пучки спрямовують у зустрічних напрямках за допомогою дзеркал 3 та 4. У кюветі 5 знаходиться газ, люмінесценцію якого реєструють за допомогою фотоприймача 6.

Збудження люмінесценції відбувається за механізмом двофотонного поглинання (рис.5.13). Для цього частоту лазера ω підбирають такою, щоб наближено задовольнити умову $2\omega \approx \omega_0$, де ω_0 – атомна частота. Для вимірювань застосовують лазер зі змінною частотою. Спеціальну увагу приділяють засобам стабілізації частоти та звуження спектру лазерної генерації.

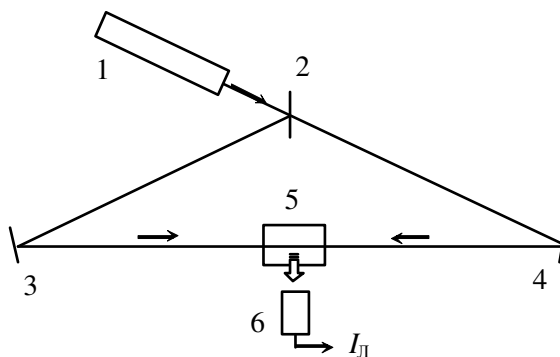


Рис.5.18. Оптична схема експерименту двофотонного збудження люмінесценції зустрічними пучками: 1 – лазер, 2 – світлоподільна пластинка, 3,4 – дзеркала, 5 – кювета з газом, 6 – фотоприймач.

На експерименті спостерігають залежність інтенсивності люмінесценції $I_{\text{Л}}$ від частоти лазерного випромінювання ω . Такий спектр називається спектром збудження люмінесценції.

Проведемо уявний експеримент. Тимчасово перекриємо один з двох лазерних пучків. При цьому буде спостерігатись спектр, наведений на рис.5.19-а. Цей спектр представляє собою доплерівськи-розширену спектральну лінію. Різні частини цього спектру формуються різними групами атомів, для яких виконується умова

$$2\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v_n}{c} \right), \quad (5.43)$$

де v_n – проекція швидкості атома на напрямок лазерного пучка, c – швидкість світла. Аналогічну картину можна спостерігати, якщо перекрити другий лазерний пучок.

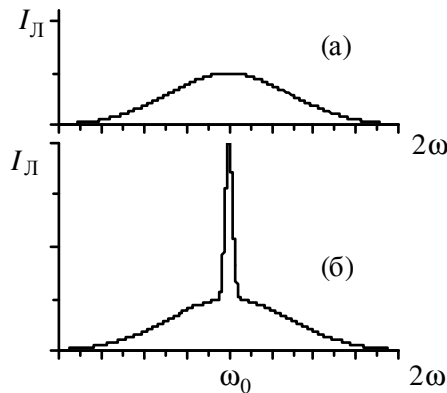


Рис.5.19. Спектри двофотонного збудження люмінесценції:
(а) – один лазерний пучок, (б) – два пучки.

Цікава ситуація виникне, якщо лазерні пучки не перекривати, а дозволити їм обом одночасно збуджувати атоми газу. Результат такого збудження не буде простою сумою двох спектрів рис.5.19-а. Відмінність буде зумовлена можливістю

одночасного поглинання атомом двох фотонів з різних лазерних пучків. Проаналізуємо цю ситуацію, розмістивши систему координат на атомі, який рухається під довільним кутом до напрямку зустрічних лазерних пучків (рис.5.20).

З позиції атома, йому з лівого боку пропонується для поглинання фотон з енергією $\hbar(\omega - \delta\omega)$, а з правого боку – фотон $\hbar(\omega + \delta\omega)$, де частотний розлад $\delta\omega$ визначається

ефектом Доплера згідно з виразом (5.43), $\delta\omega = \omega \frac{v_n}{c}$. Чи

погодиться атом на пропозицію поглинути два такі фотони – це залежить від співвідношення між енергією переходу $\hbar\omega_0$ і сумою енергій двох запропонованих фотонів. Поглинання відбудеться, якщо виконувється така умова

$$\hbar\omega_0 = \hbar(\omega + \delta\omega) + \hbar(\omega - \delta\omega) = 2\hbar\omega. \quad (5.44)$$

Дуже важливо, що у виразі (5.44) доданки $\delta\omega$, які містять проекцію швидкості атома v_n , скоротились. Звідси випливає, що співвідношення (5.44) виконувється для усіх атомів ансамблю, а не тільки для обраної групи атомів з відповідним значенням v_n . Таким чином, на фоні широкого доплерівського п'єдесталу (рис.5.19-б) з'являється вузький пік, зумовлений одночасним поглинанням двох зустрічних фотонів. Згідно з умовою (5.44), цей пік розташовується точно по центру доплерівськи-розширеної лінії, там, де задовольняється умова $\hbar\omega_0 = 2\hbar\omega$.

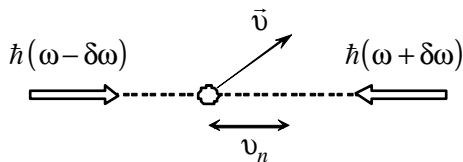


Рис.5.20. Поглинання атомом двох зустрічних фотонів.

Метод лазерної спектроскопії двофотонного збудження був запропонований радянськими фізиками на чолі з В.П. Чеботаєвим у 1970 році. Щойно розглянутий варіант

методу двофотонного поглинання передбачає утворення вузьких піків на фоні відносно широкого доплерівського п'єдесталу. Наявність п'єдесталу є недоліком методу.

Існує ряд модифікацій розглянутого вище методу лазерної спектроскопії двофотонного збудження, які дозволяють зменшити внесок широкого п'єдесталу у сумарний спектр (так звані методи усунення доплерівського п'єдесталу). Наприклад, у деяких випадках вдається усунути п'єдестал шляхом підбору поляризації зустрічних лазерних пучків (при цьому використовують лазерне випромінювання, поляризоване по колу).

Доплерівський п'єдестал у методі двофотонного поглинання можна суттєво зменшити, якщо застосувати для збудження два зустрічні пучки з трохи різними частотами. Наприклад, виберемо частоти двох лазерів, ω_1 та ω_2 , згідно з умовою двофотонного резонансу

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2.$$

Припустимо, що частоти лазерів близькі, $\omega_2 \approx \omega_1$, і відрізняються на величину $\omega_2 - \omega_1 = \Delta\omega$, яка ненабагато перевищує доплерівське розширення досліджуваної спектральної лінії, $\Delta\omega \geq \Delta\omega_D$. В такому разі двофотонне збудження за рахунок поглинання двох фотонів з одного пучка буде відсутнє, оскільки $2\hbar\omega_{1,2} \neq \hbar\omega_0$. Таким чином, доплерівський п'єдестал буде усунуто. Правда, при цьому трохи погіршиться роздільна здатність методу. Це пов'язане з тією обставиною, що для лазерних пучків з різними частотами умова (5.44) буде виконуватись лише наближено, оскільки величини $\delta\omega$ у дужках у виразі (5.44) вже не будуть в точності однакові, тобто

$$\delta\omega_1 = \omega_1 \frac{v_n}{c} \approx \omega_2 \frac{v_n}{c} = \delta\omega_2.$$

Варто звернути увагу на такі переваги методу двофотонного поглинання. По-перше, в утворенні вузьких піків на фоні п'єдесталу беруть участь усі атоми ансамблю, а не лише їх певна підмножина. Ця обставина сприяє збільшенню

співвідношення сигнал–шум. По-друге, двофотонне збудження дозволяє досліджувати високо розташовані енергетичні рівні, доступ до яких методами однофотонної спектроскопії потребував би застосування незручного для експериментаторів ультрафіолетового та вакуумного ультрафіолетового випромінювання.

Прикладом успішного застосування методу двофотонної внутрішньодопплерівської спектроскопії є результати дослідження тонкої структури станів атомів водню та дейтерію. Двофотонне збудження переходу $1S \rightarrow 2S$ випромінюванням другої гармоніки лазера на органічному барвнику, сумісно зі спостереженням тонкої структури лінії Бальмера H_{β} , дозволило з високою точністю визначити величину зсуву Лемба в основному стані $1S$ в атомах водню та дейтерію.

5.9. Метод (2+1)–фотонного резонансу

Одним з важливих напрямів досліджень в атомній фізиці є дослідження властивостей атомів у високо збуджених станах. Як відомо, розміри збудженого атома наближено пропорційні квадрату головного квантового числа, $d \sim n^2$. Значить, якщо електрон перебуває на віддаленій орбіті з великим значенням квантового числа n , він слабо відчуває особливості електронної структури атомного залишку. На значних відстанях поле, створене атомним залишком, близьке до кулонівського. Отже, будь-який атом у високому збудженому стані буде водневоподібним. Такі атоми називають *ридбергівськими*.

Ридбергівські атоми характеризуються незвичайними властивостями, які значною мірою зумовлені великими розмірами таких атомів. Наприклад, якщо збудити атоми в стан з $n=100$ і за час життя в збудженому стані утворити з цих атомів кристал, то густина цього кристалу буде в n^6 разів меншою, ніж густина кристалу, утвореного з тих же атомів за звичайних умов. Такі дивні кристали з ридбергівських атомів

мають густину, яка відповідає густині розрідженого газу при тиску 10^{-5} мм рт.ст.

Для дослідження властивостей високо збуджених атомів придатні методи лазерної спектроскопії. Висока селективність лазерних методів в принципі дозволяє здійснювати переходи в атомах за участі енергетичних рівнів з великими значеннями головного квантового числа. Але існує одна проблема – такі переходи припадають на (вакуумну) ультрафіолетову область спектру, де відсутні необхідні лазерні джерела. Цю проблему можна подолати застосуванням методів багатофотонного та каскадного збудження. Як приклад на рис.5.21 наведена схема переходів, у якій реалізоване збудження рівня $n=6$ в атомах водню з поглинанням (2+1) фотонів. Такий метод поєднання багатофотонного та каскадного збудження називають методом (2+1)-фотонного резонансу.

Згідно зі схемою, зображеною на рис.5.21, спочатку здійснюється двофотонний перехід з поглинанням з основного стану $n=1$ на перший збуджений рівень $n=2$. Для цього застосовується ультрафіолетове лазерне випромінювання з довжиною хвилі 243 нм. Двофотонне поглинання відбувається за схемою зустрічних пучків, що дозволяє усунути вплив ефекту Доплера на спектральну роздільну здатність. Випромінювання другого лазера з перестройкою частоти здійснює переходи з рівня $n=2$ на компоненти розщеплення більш високих атомних рівнів (на рисунку зображений перехід на рівень $n=6$). Після збудження рівня $n=6$ відбувається каскад спонтанних переходів $n=6 \rightarrow \dots \rightarrow n=3$. Внаслідок цього відбувається заселення рівня $n=3$, і на експерименті реєструється люмінесценція з цього рівня – лінія H_{α} на довжині хвилі 656 нм (α – лінія з серії Бальмера). Таким чином, змінюючи в процесі експерименту частоту другого лазера ω_2 і реєструючи люмінесценцію H_{α} , можна отримати спектр поглинання, який відповідає переходам $n=2 \rightarrow n=6$.

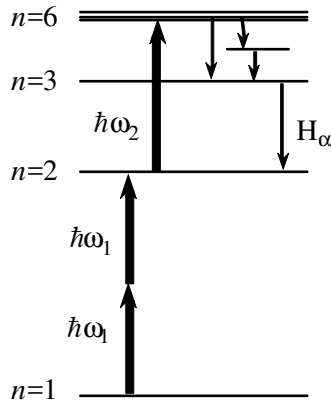


Рис.5.21. Схема переходів (2+1)–фотонного резонансу (варіант 1).

Розглянутий метод (2+1)-фотонного резонансу характеризується високою роздільною здатністю. Наприклад, в електричних полях тліючого розряду даний метод дозволяє зареєструвати дуже мале штарківське розщеплення збуджених рівнів при напруженості поля лише 50 В/см. До недоліків методу слід віднести тривалий час життя атомів у високих збуджених станах, а також небажане розгалуження процесів спустошення цих станів. Метод дозволяє досліджувати структуру станів водню з $n \leq 6$.

Інший удосконалений варіант (2+1)-фотонної схеми переходів наведено на рис.5.22. Тут двома фотонами першого лазера збуджується безпосередньо рівень $n=3$, з якого відбуваються переходи люмінесценції H_α . Довжина хвилі випромінювання першого лазера становить 205 нм. Випромінювання другого лазера поглинається на переходах з рівня $n=3$ на більш високі збуджені рівні (на рисунку $n=9$), що призводить до зменшення населеності рівня $n=3$ і відповідно спричиняє гасіння люмінесценції H_α .

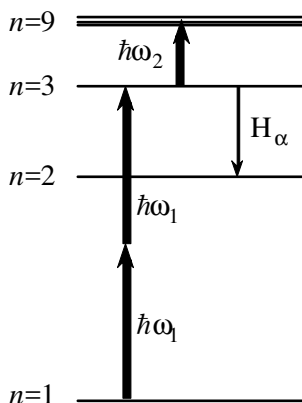


Рис.5.22. Схема переходів (2+1)–фотонного резонансу (варіант 2).

Таким чином, наведене поглинання з рівня $n = 3$ фіксується по зменшенню інтенсивності люмінесценції H_α . Цей метод отримав назву спектроскопії провалів або гасіння флуоресценції (fluorescence-dip spectroscopy). Такий метод дозволяє реалізувати переходи на високі збуджені стани атома, аж до $n \sim 55$. Чутливість даного методу вражає: наприклад, він дозволяє реєструвати штарківське розщеплення рівнів при напруженостях поля від 5 В/см.

5.10. Багатофотонна іонізація атомів

Багатофотонну іонізацію атомів розпочали активно вивчати експериментально у шістдесятих роках минулого століття, невдовзі після винайдення лазерів.

З одного боку, користуючись мовою фотонів, процес іонізації атома в інтенсивному полі лазерного випромінювання можна представити як поглинання атомом N фотонів, внаслідок чого електрон відривається від атома. В результаті утворюється позитивно заряджений іон і вільний електрон. Схематично

процес багатифотонної іонізації зображено на рис.5.23-а, де для прикладу обрано атом водню, а енергію кванту лазера підібрано таким чином, щоб проміжні резонанси були відсутні.

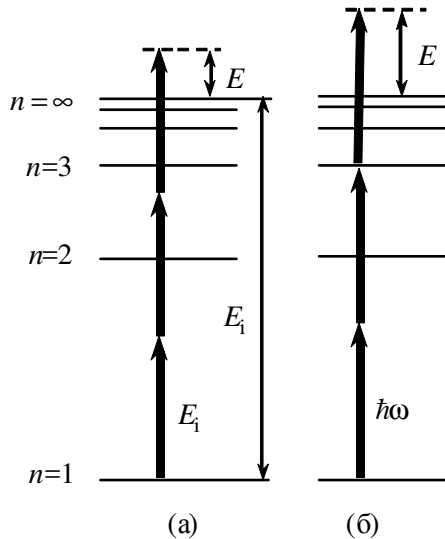


Рис.5.23. Трифотонна іонізація атома водню: (а) – нерезонансна, (б) – резонансна.

Як видно з рис.5.23-а, кінетична енергія вільного електрона, E , дорівнює різниці між сумою енергій поглинутих фотонів, $N \cdot \hbar\omega$, і енергією іонізації даного атома, E_i , тобто

$$E = N \cdot \hbar\omega - E_i. \quad (5.45)$$

Зважаючи на результати, розглянуті у параграфі 5.2, можна здогадатись, що імовірність N -фотонної іонізації w залежить від інтенсивності лазерного світла I як степенева функція (аналогічно виразу (5.25) для двофотонного поглинання)

$$w = \sigma^{(N)} I^N \sim \epsilon_0^{2N}, \quad (5.46)$$

де ϵ_0 – амплітуда напруженості поля світлової хвилі.

З іншого боку, не користуючись мовою фотонів, дію світла на атом можна представити наступним чином. Електрон,

локалізований в атомі, знаходиться у потенціальній ямі, яка періодично змінює свою форму в такт зі змінами електричного поля $\mathcal{E}$ світлової хвилі. Протягом часу, який дорівнює половині періоду коливань поля, яма нахилена в один бік, а протягом наступного півперіоду – в інший бік. Схематично це зображено на рис.5.24. Нахил потенціальної ями під дією зовнішнього поля призводить до того, що виникає можливість для тунелювання електрона за межі ями, тобто може відбутись так звана тунельна іонізація атома.

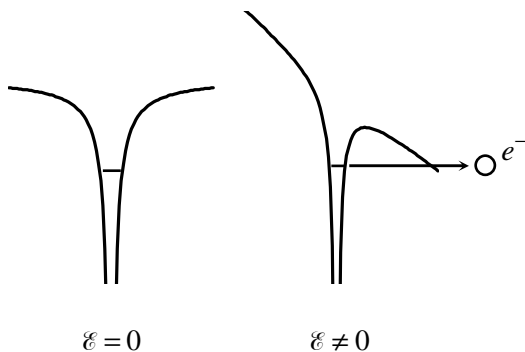


Рис.5.24. Тунельна іонізація атома в зовнішньому електричному полі.

У випадку тунельного механізму іонізації атомів у полі світлової хвилі, як показав Келдиш Л.В., імовірність іонізації атома експоненційно залежить від напруженості зовнішнього поля

$$w = \text{Const} \cdot \exp(-C/\mathcal{E}), \quad (5.47)$$

де C – стала величина, яка залежить від потенціалу іонізації атома.

Виникає логічне запитання – який підхід справедливий – багатофотонний (вираз (5.46)) чи тунельний (вираз (5.47))? Виявляється, за різних умов можуть реалізуватись обидва зазначені випадки. При цьому вибір залежить від відповіді на питання: чи встигає електрон тунелювати (пройти

потенціальний бар'єр) за час зміни поля (за період коливань поля)? Якщо встигає – може реалізуватись тунельний механізм іонізації, якщо не встигає – багатофотонний. Л.В. Келдиш запропонував ввести так званий параметр адіабатичності (іноді його називають параметром Келдиша). Параметр адіабатичності можна представити як відношення часу тунелювання до періоду поля. Якщо параметр адіабатичності значно менший за одиницю, реалізується тунельна іонізація. Цей випадок відповідає низьким частотам і великим напруженостям поля. Випадок, коли параметр адіабатичності значно більший за одиницю (багатофотонна іонізація), відповідає високим частотам і меншим напруженостям поля. Отже, при фіксованих значеннях потенціалу іонізації атома і частоти лазерного випромінювання при збільшенні напруженості поля лазерного випромінювання відбувається трансформація багатофотонного процесу іонізації у процес тунельної іонізації. Зміна механізму відбувається при значенні параметру адіабатичності близько одиниці.

При багатофотонній фотоіонізації атомів важливим моментом є наявність проміжних резонансів. Резонансна іонізація відбувається тоді, коли енергія одного або декількох квантів поля збігається з енергією якого-небудь стаціонарного стану атома. Наприклад, на рис.5.23-б зображено схему переходів трифотонної іонізації атома водню у випадку, коли сума енергій двох лазерних фотонів збігається з енергетичною відстанню між рівнями $n = 1$ та $n = 3$.

За наявності проміжного резонансу процес іонізації значною мірою визначається збудженням резонансного атомного стану в світловому полі. Наприклад, при однофотонному резонансі можливе насичення відповідного переходу. При багатофотонному резонансі актуальними стають процеси зсуву та розщеплення енергетичних рівнів в полі світлової хвилі, наприклад, за рахунок динамічного ефекту Штарка. В інтенсивному світловому полі сама умова резонансу визначається не тільки частотами лазера та переходу, але і інтенсивністю світла, а при фіксованій частоті світла резонанс може навіть бути індукованим полем.

5.11. Двофотонна люмінесцентна мікроскопія

Метод флуоресцентної мікроскопії відомий давно і широко застосовується на практиці. У традиційних флуоресцентних мікроскопах спостерігають зображення досліджуваного об'єкта у люмінесцентному світлі, що відкриває додаткові можливості для досліджень, наприклад, із застосуванням спеціальних люмінесцентних маркерів.

До недоліків традиційних люмінесцентних методів у мікроскопії слід віднести ту обставину, що при проведенні вимірювань збуджується люмінесценція не тільки тієї частини об'єкта, яка знаходиться у фокальній площині об'єктива, але і інші шари, розташовані вище та нижче фокальної площини. Як наслідок, результуюче зображення містить фонову перешкоду завдяки люмінесценції шарів, які знаходяться не у фокусі.

Подальшим розвитком ідеї поєднання мікроскопії та люмінесценції став так званий *конфокальний лазерний сканувальний мікроскоп*. Принцип дії цього мікроскопа ілюструє схема, наведена на рис.5.25. Випромінювання лазера 1 фокусується об'єктивом мікроскопа 4 на об'єкті 5. Розмір фокальної плями близький до дифракційної границі. Дефлектор 3 сканує лазерний промінь по об'єкту, формуючи растр. Люмінесценція об'єкта, яка виникає у фокальній плямі, збирається тим же об'єктивом 4 і спрямовується крізь фільтр просторових частот 6 на фотоприймач 7.

Зрозуміло, у конфокальному лазерному люмінесцентному мікроскопі так само, як у традиційному люмінесцентному мікроскопі, люмінесценція збуджується не тільки у фокальній площині, а і в інших шарах об'єкта (рис.5.26-а). Але спеціально введений у схему мікроскопа просторовий фільтр 6 дозволяє усунути сигнал від тих шарів об'єкта, які знаходяться не у фокусі.

Конфокальний лазерний люмінесцентний мікроскоп не створює зображення об'єкта, яке можна було б спостерігати крізь окуляр в реальному часі. Натомість фотоприймач 7

(рис.5.25) реєструє локальну інтенсивність люмінесценції досліджуваного об'єкта. Сигнал фотоприймача 7 записується для подальшої комп'ютерної обробки. Конфокальний лазерний люмінесцентний мікроскоп є сканувальним мікроскопом. Скануючи лазерний промінь по поверхні об'єкта і реєструючи при цьому сигнали фотоприймача 7, можна в процесі подальшої обробки відтворити переріз досліджуваного об'єкта у фокальній площині об'єктива. Фактично реєструється двовимірне зображення шару об'єкта у люмінесцентному світлі. Зміщуючи об'єктив по вертикалі, шар за шаром можна відтворити тривимірне зображення об'єкта.

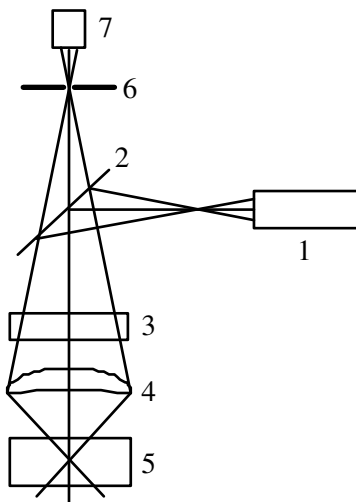


Рис.5.25. Спрощена схема конфокального лазерного люмінесцентного мікроскопа: 1 – лазер, 2 – подільник світла, 3 – дефлектор, 4 – об'єктив мікроскопа, 5 – об'єкт, 6 – просторовий фільтр, 7 – фотоприймач.

Значного прогресу у розвитку люмінесцентної мікроскопії було досягнуто відтоді, як у 1990 році було запропоновано використати механізм двофотонного збудження люмінесценції у лазерному сканувальному мікроскопі [W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb]. Двофотонний люмінесцентний мікроскоп, так

само як однофотонний, відтворює зображення перерізу досліджуваного об'єкта у люмінесцентному світлі. Застосування двофотонного (або багатофотонного) збудження у люмінесцентній мікроскопії має ряд переваг. Зокрема, оскільки при двофотонному збудженні інтенсивність люмінесценції квадратично залежить від інтенсивності лазерного випромінювання, люмінесценція об'єкта буде збуджуватись практично лише у фокальній площині об'єктива (рис.5.26-б). На ділянках вище та нижче фокальної площини об'єктиву інтенсивність лазерного випромінювання значно нижче (за рахунок розширення пучка), що зумовлює малу ефективність збудження люмінесценції за двофотонним механізмом на цих ділянках. Крім того, при двофотонному збудженні завдяки нелінійній залежності інтенсивності люмінесценції від інтенсивності збудження область збудження люмінесценції більш чітко локалізована у просторі, ніж при однофотонному, що покращує характеристики мікроскопа. Завдяки цьому двофотонні лазерні сканувальні мікроскопи характеризуються високою просторовою роздільною здатністю як у напрямку осі лазерного пучка, так і в фокальній площині.

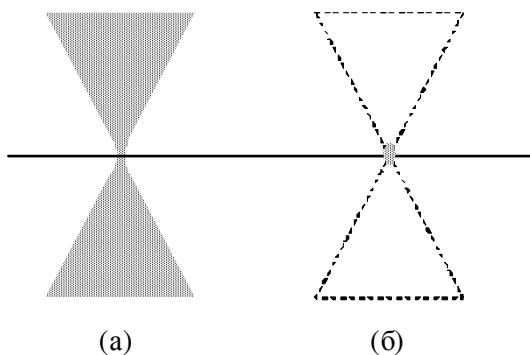


Рис.5.26. Розподіл люмінесценції при однофотонному (а) та двофотонному (б) збудженні у лазерному люмінесцентному мікроскопі. Фокальна площина об'єктива зображена горизонтальною лінією.

У сканувальних мікроскопах з багатифотонним збудженням люмінесценції зазвичай використовують інфрачервоне лазерне випромінювання. Завдяки цьому глибина проникнення лазерного випромінювання в досліджуваний об'єкт суттєво збільшується, що робить можливим дослідження відносно товстих зразків. Ця обставина особливо важлива для застосувань в галузі біології, де часто досліджують об'єкти, які сильно розсіюють світло. Зокрема, товщина біологічних зразків, які можна досліджувати у багатифотонному люмінесцентному мікроскопі, іноді може сягати 500 мкм.

Багатифотонна люмінесцентна мікроскопія активно застосовується у сучасній біології та медицині для створення тривимірних зображень біологічних об'єктів з високою роздільною здатністю. До недавнього часу для отримання тривимірних зображень застосовували складну і громіздку традиційну гістологічну техніку. Зразок досліджуваної тканини після складної та тривалої хімічної обробки (у тому числі токсичними речовинами) різали на послідовність тонких шарів, які потім досліджували з використанням звичайних мікроскопів. Зрозуміло, такі дослідження мають ряд недоліків. Наприклад, за такою методикою неможливо досліджувати живі тканини. Крім того, неможливе проведення повторних вимірювань на одному і тому ж зразку. З винаходом багатифотонного люмінесцентного мікроскопа ситуація змінилася. Дослідники отримали потужний інструмент для створення тривимірних зображень біологічних об'єктів без їх руйнування, тобто *in vivo*. Зазвичай багатифотонну люмінесцентну мікроскопію застосовують для *in vivo* досліджень шкіри, очей та деяких пухлин. Наприклад, можливими стають дослідження розвитку та функціонування пухлин в живих організмах, впливу на них ліків та інших факторів, дослідження морфології та параметрів судинної системи, тощо.

Іноді багатифотонну люмінесцентну мікроскопію навіть називають оптичною гістологією (all-optical histology). При цьому, для збільшення загальної товщини зразка тканини, який піддається гістологічному дослідженню, пошарові вимірювання методом двофотонної люмінесцентної сканувальної мікроскопії

чергують з видаленням шарів тканини методом лазерної абляції. В результаті вдається створювати тривимірні зображення зразків, товщина яких значно перевищує глибину проникнення лазерного променя в тканину.

Очевидно, багатофотонна люмінесцентна мікроскопія придатна для дослідження не тільки біологічних об'єктів. Цей метод можна застосовувати для аналізу сучасних напівпровідникових та оптичних мікроструктур, наприклад, масивів світлодіодів, мікролінз, тощо. В даному випадку люмінесцентна мікроскопія, на відміну від традиційних методів електронної та атомно-силової мікроскопії, є джерелом додаткової інформації щодо оптичних властивостей досліджуваних об'єктів.

Подальший розвиток багатофотонної люмінесцентної мікроскопії значною мірою зумовлений її поєднанням з волоконною оптикою. Традиційна люмінесцентна мікроскопія (у тому числі багатофотонна) у багатьох випадках виявляється непридатною для застосування. Зокрема, значна кількість клітин і тканин живих організмів залишаються недосяжними для люмінесцентного мікроскопа (без значного хірургічного втручання), у той час як сучасна оптоволоконна техніка здатна забезпечити доступ до внутрішніх органів, в тому числі навіть шляхом імплантації для довгострокових досліджень чи спостережень. Важко переоцінити ті можливості, які відкриваються при такому поєднанні мікроскопії з ендоскопією. Наприклад, це дасть можливість в реальному часі досліджувати перебіг хвороби, як за зовнішніми ознаками, так і на клітинному рівні.

Існують різноманітні методики поєднання люмінесцентного мікроскопа з оптоволоконним ендоскопом. Наприклад, звичайний двофотонний люмінесцентний мікроскоп може бути обладнаний оптичним зондом на основі оптоволокна з радіальним градієнтном показника заломлення. Як відомо, такі волокна здатні передавати зображення. Більше того, відрізок такого волокна певної довжини поводить себе як лінза, що відкриває можливості для дистанційного юстування ендоскопа.

Для збудження люмінесценції у багатофотонних мікроскопах часто застосовують ультракороткі лазерні імпульси, тривалість яких вимірюється сотнями фемтосекунд. При типових значеннях енергії імпульсів порядку наноджоулів інтенсивність лазерного світла стає настільки великою, що при проходженні таких імпульсів по скляному оптоволокну стають помітними нелінійно-оптичні ефекти взаємодії світла з речовиною волокна. Зокрема, у скляному ядрі оптоволокна відбувається так звана фазова самомодуляція. Цей нелінійно-оптичний ефект полягає у виникненні частотної модуляції лазерного імпульсу, так, що частота світла змінюється лінійно уздовж імпульсу. Внаслідок фазової самомодуляції при поширенні лазерного випромінювання по оптичному волокну спотворюються форма та спектр лазерних імпульсів, що може чинити небажаний вплив на ефективність багатофотонного збудження люмінесценції. Для транспортування ультракоротких лазерних імпульсів до досліджуваного об'єкта застосовують спеціальні оптичні волокна зі збільшеними розмірами області, по якій проходить лазерне світло. В таких волокнах часто застосовують спрямовуючі структури, які називаються фотонними кристалами.

Багатофотонна лазерна люмінесцентна мікроскопія-ендоскопія активно розвивається на шляху підвищення своєї функціональності при одночасному зменшенні розмірів зондуючих приладів.

5.12. Багатофотонна полімеризація

У деяких сучасних технологічних процесах застосовуються речовини, здатні полімеризуватися під дією світла. Такі речовини часто називають фоторезистами. Зазвичай фоторезист містить два ключові компоненти. Перший компонент – це молекули (мономери), здатні за певних умов утворювати довгі ланцюги-полімери. Другий компонент – це молекули, які під дією світла здатні ініціювати хімічну реакцію полімеризації наявних мономерів. Наприклад, молекула-ініціатор під дією світла може утворити декілька радикалів, які ініціюють

зшивання мономерів. В результаті в опроміненому світлом об'ємі фоторезиста утворюється полімер з великою кількістю точок зшивання. Такий полімер є стійким до дії розчинників. Отже, якщо на фоторезист подіяти світлом через транспарант а потім піддати дії розчинника, то в неопромінених ділянках відбудеться вимивання фоторезисту, у той час як в опромінених ділянках фотополімеризований фоторезист залишиться нерозчиненим. Такий принцип закладається в технологію фотолітографії, яка знайшла широке застосування в електроніці, головним чином для виготовлення інтегральних схем та мікро-електро-механічних пристроїв.

Одним з суттєвих обмежень традиційної технології фотолітографії є її двовимірність, тобто нездатність створювати мікроскопічні тривимірні об'єкти з високою просторовою роздільною здатністю. Нову нетрадиційну технологію виготовлення тривимірних мікроструктур вдалося створити наприкінці двадцятого сторіччя, поєднавши методи багатофотонного поглинання з фотолітографією. Ключовою ідеєю цієї технології є здійснення фотополімеризації фоторезиста при двофотонному (багатофотонному) поглинанні лазерного світла, сфокусованого об'єктивом мікроскопа. Як було зазначено у попередньому параграфі, нелінійність процесу двофотонного поглинання призводить до того, що фотозбудження (фотополімеризація) ефективно відбувається лише у невеликому об'ємі у фокусі об'єктиву, там, де інтенсивність лазерного світла найбільша. Розміри цього об'єму досить малі – лише декілька аттолітрів (10^{-18} л). Скануючи положення фокусу у трьох вимірах і здійснюючи вибіркову фотополімеризацію, можна створювати різноманітні структури, наприклад, виготовляти деталі для мікроскопічних механізмів.

Завдяки нелінійності процесу багатофотонного поглинання, а також наявності порогової інтенсивності для полімеризації, просторова роздільна здатність метода багатофотонної фотополімеризації виявилась навіть кращою, ніж дифракційна границя, зумовлена довжиною хвилі застосованого лазерного випромінювання. Наприклад, експерименти показали, що при застосуванні лазера з довжиною хвилі 800 нм поперечні розміри

найменшого полімеризованого об'єму становлять порядку 100 нм. Однак, поздовжні розміри цього опроміненого об'єму у декілька разів більші за поперечні.

Для створення тривимірного мікрооб'єкта методом багатофотонної фотополімеризації, сфокусований лазерний пучок сканують по фоторезисту у трьох напрямках і крок за кроком здійснюють опромінення. Після сканування, фоторезист обробляють розчинником. Отриманий таким чином мікроскопічний об'єкт (деталь) має поверхню, шорсткість якої становить десятки нанометрів, що цілком достатньо для багатьох застосувань у галузі фотоніки. Так можна виготовляти мікроскопічні лінзи, хвильоводи, резонатори, інтерферометри, тощо. Важливим застосуванням є також виготовлення фотонних кристалів. При цьому можливий також такий підхід, як заповнення виготовленої з фоторезиста структури іншим матеріалом з необхідним показником заломлення.

Останнім часом значну увагу приділяють розробці нових методів хімічної модифікації виготовлених з фоторезиста мікроструктур. У цьому контексті варто згадати відомі методи осадження металів (золото, срібло, мідь) на об'єкти, виготовлені з полімерів.

Варто підкреслити, що при багатофотонній фотополімеризації здійснюється послідовне опромінення фоторезиста у різних точках, що робить цей метод мало придатним для масового виробництва. Тривають дослідження можливостей прискорення даного метода, наприклад, шляхом багатопроменевого опромінення, опромінення із застосуванням інтерференції лазерного світла, а також реплікації отриманих деталей іншими методами (без застосування лазерного опромінення).

5.13. Спонтанне двофотонне випромінювання

У переважній більшості випадків експериментального спостереження багатофотонних переходів йдеться мова про вимушені переходи, у яких один (або декілька) фотонів

поглинаються або стимулюють народження інших фотонів. Найбільш поширеним прикладом спостереження двофотонних переходів є процеси з поглинанням двох фотонів (рис.5.2.-а). Не менш поширені приклади двофотонних переходів, у яких один фотон поглинається і один фотон народжується (рис.5.2-в, рис.5.4-а). Серед процесів двофотонного випромінювання (рис.5.2-б), найбільш поширені такі, в яких один або два фотони народжуються вимушено. Процеси спонтанного народження двох фотонів (рис.5.2-б) спостерігаються вкрай рідко, оскільки їх імовірність дуже мала. У даному параграфі ми розглянемо один з небагатьох прикладів, коли експериментаторам (М. Lipeles, R. Novick, N. Tolk) вдалось упевнено спостерігати спонтанне народження пар фотонів збудженими іонами гелію.

Оскільки імовірність двофотонного спонтанного випромінювання дуже мала, суттєвою перешкодою на шляху його експериментального спостереження є спустошення збудженого стану завдяки іншим процесам, наприклад, спонтанному однофотонному випромінюванню або безвипромінювальній релаксації. Отже, для спостереження спонтанного двофотонного випромінювання потрібні об'єкти з метастабільними станами, у яких імовірність спонтанного (не двофотонного) спустошення збуджених рівнів якомога менша. Одним з таких об'єктів є атом водню або водневоподібні атоми. Наприклад, відомо, що збуджений стан атома водню $2^2S_{1/2}$ з головним квантовим числом $n=2$ є метастабільним. За певних експериментальних умов (в атомному пучку) основним механізмом спустошення цього стану є спонтанне однофотонне випромінювання (перехід зі збудженого в основний стан атома $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$). При цьому час життя в збудженому стані $2^2S_{1/2}$ становить декілька мілісекунд (близько $2.4 \cdot 10^{-3}$ с).

Теоретичні розрахунки свідчать, що імовірність двофотонного випромінювання з стану $2^2S_{1/2}$ водневоподібних атомів становить $8.226 \cdot Z^6 \text{ с}^{-1}$. Звідси стає зрозумілим, що зручним об'єктом для спостереження двофотонного випромінювання може бути одноразово іонізований гелій, He^+ . Час життя в збудженому стані $2^2S_{1/2}$ такого водневоподібного іона становить близько 10^{-3} с, що є трохи меншим, ніж в атомі

водню, але фактор Z^6 у формулі для імовірності двофотонного випромінювання робить ситуацію для багатозарядних воднеподібних іонів багатообіцяною.

Спрощена схема експерименту наведена на рис.5.27. Пучок іонів гелію He^+ (струм близько 5 нА) формувався з пучка атомів гелію за рахунок бомбардування електронами з енергією близько 350 еВ. При цьому іони гелію утворювались в збудженому стані з головним квантовим числом $n=2$. За умов експерименту, приблизно пів-відсотка іонів у пучку перебували в збудженому стані $2^2S_{1/2}$.

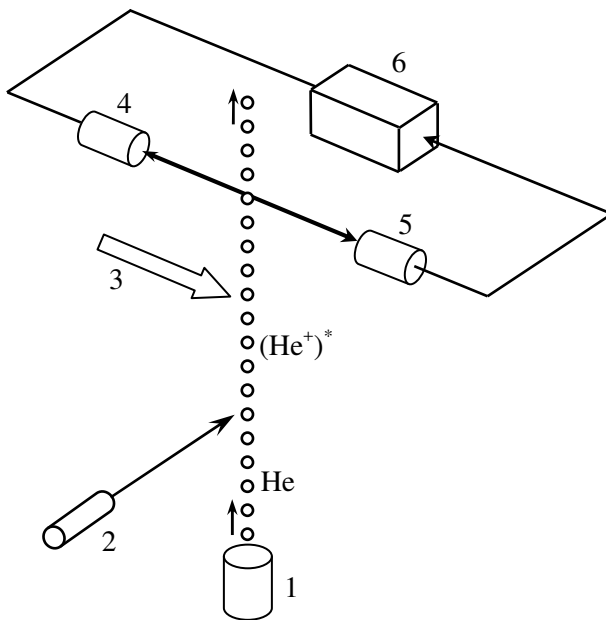


Рис.5.27. Спрощена схема спостереження двофотонного спонтанного випромінювання іонів He^+ : 1 – джерело атомів гелію, 2 – джерело електронів, 3 – електромагнітне випромінювання на частоті переходу між компонентами Лембівського розщеплення, 4, 5 - фотопомножувачі, 6 – схема збігів.

При двофотонному переході $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ народжується пара фотонів, які поширюються у протилежних напрямках. Для реєстрації цих фотонів було застосовано два фотопомножувачі, які працювали в режимі лічби фотонів. Електричні імпульси з фотопомножувачів потрапляли на швидкісну електронну схему збігів.

Згідно з теорією Бора для іона He^+ відстань між рівнями $2^2S_{1/2}$ та $1^2S_{1/2}$ становить близько 40.1 eV (у Z^2 разів більше, ніж в атома водню). При двофотонному випромінюванні не обов'язково, щоб обидва фотони мали однакову енергію. Важливо лише, щоб сума енергій двох народжених фотонів дорівнювала відстані між рівнями. В експериментах з He^+ при спонтанному двофотонному переході $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ народжувались пари фотонів, спектр енергій яких був досить широкий, з максимумом поблизу енергії 20 eV (половина енергетичної відстані між рівнями). Для роботи в такому спектральному діапазоні були використані спеціальні фотопомножувачі без вхідних вікон. Фотопомножувачі були розміщені всередині вакуумної камери, крізь яку проходив досліджуванний іонний пучок.

Згідно з теоретичними оцінками, на кожному сантиметрі застосованого пучка іонів He^+ щосекунди повинно відбуватись близько 40 000 подій двофотонного випромінювання. Зрозуміло, що далеко не усі ці події можуть бути зареєстровані у реальному експерименті. Серед факторів, які впливають на ефективність застосованої схеми вимірювань, варто відзначити суто геометричний фактор, ефективність фотопомножувачів, тощо. В результаті, очікувана реальна кількість спрацювань схеми збігів була на декілька порядків меншою, ніж розрахована.

Схема переходів в іоні He^+ зображена на рис.5.28. Як відомо, збуджений стан одноелектронного атома (іона) з головним квантовим числом $n=2$ складається з станів $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ та $2^2P_{3/2}$. Згідно з теорією Дірака, стани з різними значеннями квантового числа $j=1/2, 3/2$ мають різну енергію. Оскільки в даному випадку енергія не залежить від орбітального моменту, енергія станів $2^2S_{1/2}$ та $2^2P_{1/2}$ повинна бути однаковою. Однак, завдяки

взаємодії атома (іона) з полем нульових коливань вакууму відбувається зміщення енергетичних рівнів (зсув Лемба). При цьому рівні з різними значеннями орбітального квантового числа l зміщуються по-різному. В результаті енергії станів $2^2S_{1/2}$ та $2^2P_{1/2}$ стають відмінними. Таким чином рівень воднеподібного атома з головним квантовим числом $n=2$ складається з трьох компонент.

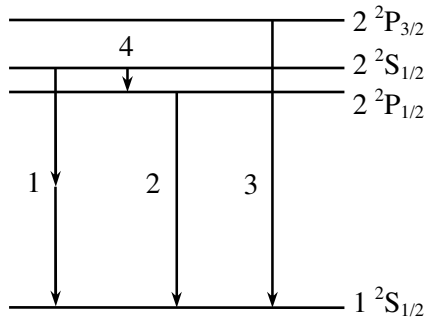


Рис.5.28. Схема переходів в іоні He^+ : 1 – спонтанне двофотонне випромінювання, 2, 3 – спонтанне однофотонне випромінювання, 4 - вимушені переходи між компонентами лембівського розщеплення під дією височастотного електромагнітного поля.

Рівень $2^2S_{1/2}$ є метастабільним, у той час як переходи з станів $2^2P_{1/2}$ та $2^2P_{3/2}$ в основний стан $1^2S_{1/2}$ дозволені. У розглядуваних експериментах релаксація $2^2P_{1/2}$, $2^2P_{3/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ встигає відбутись раніше, ніж іон потрапляє в поле зору фотопомножувачів. Отже, в полі зору фотопомножувачів досліджуваний пучок складається переважно з незбуджених іонів гелію і з невеликої кількості збуджених іонів в метастабільному стані $2^2S_{1/2}$.

Для підвищення якості експерименту у застосованій методиці була передбачена можливість примусового спустошення збудженого метастабільного стану $2^2S_{1/2}$. Для цього досліджуваний пучок іонів опромінювався

електромагнітним випромінюванням, частота якого відповідала енергії переходу між компонентами лембівського розщеплення $2^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ (близько 14 ГГц). В результаті такого опромінення відбувались переходи $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$, що призводило до гасіння двофотонної люмінесценції $2^2S_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (див рис.5.28).

Зазначимо, що спонтанний перехід $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ між компонентами лембівського розщеплення дозволений правилами відбору, але його імовірність є дуже малою. З відомого співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна

$$A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B$$

впливає, що при заданому значенні коефіцієнта B імовірність спонтанних переходів A швидко зменшується із зменшенням частоти переходу ν . Зокрема, для переходу $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ частота складає близько 10^{16} Гц, а для переходу $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$ – порядку $1.4 \cdot 10^9$ Гц, що зумовлює малу імовірність спонтанних переходів $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$.

Ретельно розроблена експериментальна методика (застосування схеми збігів, примусового гасіння двофотонної люмінесценції, тощо) дозволила упевнено відокремити слабкий сигнал спонтанного двофотонного випромінювання від шумів і паразитних сигналів. В результаті, в експериментах реєструвалось близько 5 подій спонтанного двофотонного випромінювання за хвилину.

Наведені у даному параграфі результати були опубліковані ще у 1965 році і стали першим прямим експериментальним доказом існування процесів спонтанного двофотонного випромінювання. Існують і інші приклади прямого спостереження двофотонного спонтанного випромінювання. Наприклад, нещодавно було створено (А. Hayat, Р. Ginzburg, М. Orenstein) високоефективний генератор пар фотонів, робота якого ґрунтується на явищі спонтанного двофотонного випромінювання у AlGaAs/GaAs напівпровідниковій гетероструктурі – квантовій ямі, розташованій у двочастотному мікрорезонаторі. Гетероструктуру накачують електричним

струмом, тобто носії (електрони) у великій кількості інjektуються у квантову яму (до 10^{19} см^{-3}). Мікрорезонатор налаштовується одразу на дві частоти, сума яких дорівнює частоті міжзонного переходу у квантовій ямі. Такий резонатор перерозподіляє фотони в межах спектру двофотонного випромінювання: збільшується кількість фотонів на заданих частотах і відповідно зменшується кількість фотонів інших частот спектру двофотонного випромінювання. У той же час, цей резонатор ефективно пригнічує спонтанні однофотонні міжзонні випромінювальні переходи. В результаті у такому пристрої відбувається високоефективна генерація пар фотонів на частотах і у напрямках, які визначаються властивостями мікрорезонатора. Кількість пар фотонів, які випромінюються щосекунди у згаданому пристрої, сягає 10^{10} пар у розрахунку на 1 мм^2 площі поверхні гетероструктури. Такий пристрій може бути використаний як високоефективний генератор пар фотонів у заплутаних (entangled) станах для застосувань у галузі оптоелектроніки, квантової обробки інформації, комунікацій, тощо.

5.14. Гіперкомбінаційне розсіяння світла

Гіперкомбінаційне розсіяння є трифотонним процесом (рис.5.3-в), в якому в одиничному акті зникають два кванти накачки (в загальному випадку різночастотні, ω_1 та ω_2) і народжується квант розсіяного випромінювання. Частота розсіяного випромінювання, ω_3 , визначається умовою

$$E_k - E_n = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3 ,$$

де E_n , E_k – відповідно енергія початкового та кінцевого стану атома (молекули, тощо). На відміну від звичайного комбінаційного розсіяння, в одиничному акті гіпер-КР беруть участь два кванти накачки, а не один. Перше повідомлення про спостереження таких процесів з'явилося у 1965 році (R.W. Terhune, P.D. Maker, C.M. Savage).

Імовірність гіперкомбінаційного розсіяння дуже мала, що створює значні труднощі для його експериментального спостереження. Напруженості полів лазерного випромінювання, необхідні для спостереження гіпер-КР, впритул наближаються до граничних значень електричного пробію багатьох досліджуваних зразків. Наприклад, у піонерських роботах для спостереження гіпер-КР використовували випромінювання імпульсних твердотільних лазерів, які працювали в режимі модуляції добротності. При цьому навіть при максимальному фокусуванні лазерного випромінювання сигнал гіпер-КР становив одиничні фотовідліки на один лазерний імпульс, що робило експерименти надзвичайно складними. У подальшому для спостереження гіпер-КР почали використовувати випромінювання лазерів, які працюють з високими частотами повторення імпульсів (до 10000 імпульсів за секунду), що суттєво розширило можливості експериментаторів.

У випадку, коли частота одного з фотонів збудження (ω_1 або ω_2) або їх сума ($\omega_1 + \omega_2$) потрапляє в область реальних квантових переходів досліджуваного середовища, спостерігається різке (до 6 порядків) збільшення сигналу гіперкомбінаційного розсіяння. Така ситуація отримала назву резонансного гіперкомбінаційного розсіяння.

У деяких випадках для збільшення сигналу гіпер-КР застосовують явище гігантського підсилення інтенсивності розсіяння світла молекулами при їх адсорбції на шорсткій поверхні деяких металів. Наприклад, адсорбція органічних молекул барвників на поверхні агрегованих наночастинок срібла дозволяє отримати виграш в інтенсивності розсіяння до 10000 разів. Основним механізмом згаданого явища вважається локальне збільшення ефективного поля світлової хвилі, яке діє на молекулу, адсорбовану на поверхні металу. Збільшення поля відбувається завдяки збудженню у металі локальних плазмових коливань (плазмонів).

Розмаїття дво- та трифотонних процесів призводить до того, що при освітленні речовини лазерним світлом спектр розсіяного світла виявляється досить складним. Візьмемо для прикладу звичайну воду. При опроміненні води випромінюванням

неодимового лазера (довжина хвилі 1.064 мкм, хвильове число 9398 см^{-1}), крім загальновідомих ліній релєївського та комбінаційного розсіяння ($\Delta\nu \approx 3400, 1600, 660\text{ см}^{-1}$), можна спостерігати також лінії гіперрелєївського ($2 \times 9398\text{ см}^{-1}$) та гіперкомбінаційного розсіяння світла ($2 \times 9398 \pm \Delta\nu$). Спектр розсіяння світла водою наведено схематично на рис.5.29. Лінії звичайного комбінаційного розсіяння на рис.5.29 не показані, відносна інтенсивність спектральних ліній обрана довільно.

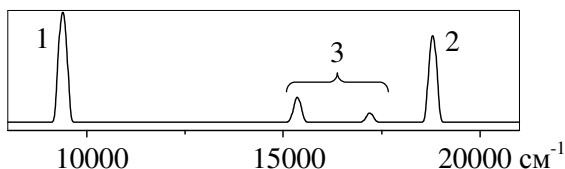


Рис.5.29. Спектр розсіяння світла неодимового лазера у воді:
1 – релєївське розсіяння (на частоті лазерного випромінювання),
2 – гіперрелєївське розсіяння (на подвоєній частоті лазера), 3 –
гіперкомбінаційне розсіяння.

В спектрах гіперкомбінаційного розсіяння спостерігаються моди, активні в спектрах інфрачервоного поглинання, а також деякі інші моди, заборонені як у спектрах інфрачервоного поглинання (ІЧ), так і в традиційних спектрах комбінаційного розсіяння (КР). Отже, метод гіпер-КР доповнює традиційні методи ІЧ поглинання та КР і тому привертає до себе увагу багатьох дослідників.

5.15. Активна спектроскопія комбінаційного розсіяння світла

Одним з методів нелінійної лазерної спектроскопії, який застосовується останнім часом, є метод активної спектроскопії комбінаційного розсіяння світла, для позначення якого часто використовують абревіатуру АСКР. Поряд з вказаним

позначенням використовується і інше, а саме – аббревіатура КАРС, що розшифровують як Когерентне Антистоксове Розсіяння Світла. В англomовній літературі використовується скорочення CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering). Кожне із вказаних позначень відображує певні характерні риси даного методу досліджень.

Перед тим як розглянути основні фізичні процеси, які формують сигнал АСКР, нагадаємо суть явища спонтанного комбінаційного розсіяння і його інтерпретацію в рамках класичної фізики.

Розглянемо схематично такий дослід. На прозору для видимого світла речовину, наприклад, рідину, спрямовується майже монохроматичне видиме лазерне проміння із частотою ω , яке за допомогою лінзи фокусується в середині зразка. За допомогою спектрального приладу досліджується спектральний склад розсіяного проміння, як правило під кутом 90° до напрямку поширення лазерного променя. Основна частина розсіяного світла належить релєївській компоненті, частота якої дорівнює частоті лазерного проміння ω .

Поряд з релєївською компонентою в спектрі розсіяного світла присутні стоксові та антистоксові компоненти комбінаційного розсіяння. Якщо молекули досліджуваної рідини характеризуються нормальними коливаннями із частотами Ω_i , то стоксові компоненти мають частоти $\omega - \Omega_i$ і інтенсивність на декілька порядків меншу, ніж релєївська компонента. Антистоксові компоненти мають частоти $\omega + \Omega_i$ і інтенсивність дещо меншу в порівнянні із стоксовими компонентами.

Розглянемо молекулу, у якій відбувається нормальне коливання з частотою Ω (для спрощення запису відкинемо індекс i , який відповідає номеру нормального коливання). Нехай відповідна нормальна координата Q змінюється за законом

$$Q = Q_0 \cos \Omega t, \quad (5.48)$$

де Q_0 – амплітуда коливань нормальної координати.

В межах молекули електричне поле лазерної хвилі видимого діапазону можна вважати однорідним і представити напруженість поля як $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$. Електричне поле викликає коливання електронної оболонки молекули, внаслідок чого виникає наведений дипольний момент, для якого запишемо скалярний вираз

$$p = \chi \mathcal{E}, \quad (5.49)$$

де χ – поляризованість молекули.

Поляризованість молекули залежить від властивостей її електронної оболонки, а властивості електронної оболонки залежать, зокрема, від взаємного розташування атомів молекули. Під час коливання атомів молекули відносно їх рівноважного положення електронна оболонка молекули практично безінерційно реагує на зміну розташування ядер. При цьому поляризованість молекули змінюється. Представимо ці зміни у такому вигляді

$$\chi(Q) = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \bigg|_0 Q + \dots \quad (5.50)$$

Зважаючи на (5.48) та (5.50), можна зазначити, що поляризованість молекули змінюється із частотою нормального коливання.

На підставі співвідношень (5.48) – (5.50) одержуємо вираз для дипольного моменту молекули

$$p = \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \bigg|_0 Q_0 \mathcal{E}_0 \cos \Omega t \cos \omega t,$$

який доцільно представити в вигляді

$$\begin{aligned} p = & \chi_0 \mathcal{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \bigg|_0 Q_0 \mathcal{E}_0 \cos(\omega + \Omega)t + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \bigg|_0 Q_0 \mathcal{E}_0 \cos(\omega - \Omega)t \end{aligned} \quad (5.51)$$

В правій частині цього виразу маємо три доданки. Перший доданок відповідає релєївській компоненті розсіяння, другий – антистоксовій, а третій – стоксовій. Оскільки зазвичай $\Omega \ll \omega$,

частоти стоксової та антистоксової компонент мають один порядок величини і їх інтенсивності згідно з (5.51) мають бути практично однаковими. Насправді антистоксові компоненти мають меншу інтенсивність, що досить просто пояснюється при розгляді цього явища з квантово-механічної точки зору.

Вираз (5.51) відповідає таким експериментальним умовам, коли лазерне світло, що падає на досліджуваний зразок, практично не змінює розподілу молекул за коливальними станами, який залежить від температури зразка. Розподіл фаз нормальних коливань має статистичний характер. Щоб підкреслити вказані обставини, розглянуте явище називають спонтанним комбінаційним розсіянням (СКР).

5.15.1. Класична інтерпретація АСКР

Методика дослідження явища АСКР (або КАРС) відрізняється від методики дослідження СКР. Розглянемо основні риси методики таких досліджень.

Доцільно розпочати з розгляду простої модельної ситуації, яка відповідає інтерференції двох когерентних плоских хвиль. Ці хвилі в результаті інтерференції утворюють на екрані в площині $z=0$ інтерференційну картину, що має вигляд прямолінійних паралельних смуг.

Нехай маємо дві хвилі, у яких вектори $\vec{\epsilon}_1, \vec{\epsilon}_2$ орієнтовані паралельно осі x , а хвильові вектори $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ розташовані в площині yz , як представлено на рис.5.30.

Запишемо для таких хвиль два відповідних вирази

$$\vec{\epsilon}_1 = \vec{\epsilon}_0 \cos(\omega_1 t - \vec{k}_1 \vec{r} + \phi_1), \quad (5.52)$$

$$\vec{\epsilon}_2 = \vec{\epsilon}_0 \cos(\omega_2 t - \vec{k}_2 \vec{r} + \phi_2). \quad (5.53)$$

Сумарна хвиля дорівнює сумі двох хвиль

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}_1 + \vec{\epsilon}_2 = 2\vec{\epsilon}_0 \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}t - \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2}\vec{r} + \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right) \times \\ \times \cos\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}t - \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}\vec{r} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \end{aligned} \quad (5.54)$$

Будемо вважати, що $\omega_1 - \omega_2 = \Delta\omega \ll \omega_1, \omega_2$.

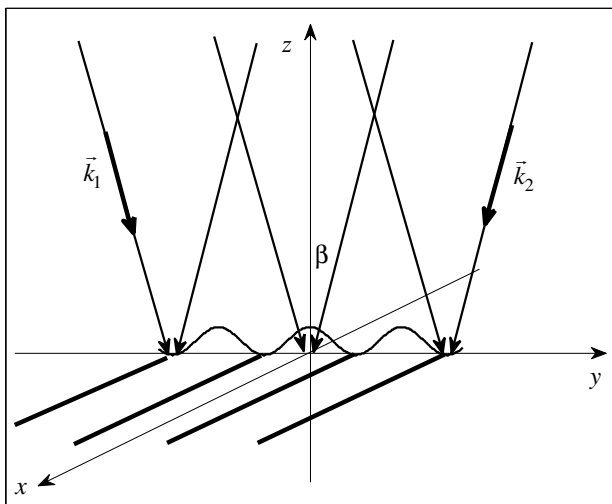


Рис.5.30. Система паралельних інтерференційних смуг в площині xy , що утворюється внаслідок інтерференції двох плоских хвиль.

Освітленість в площині $z=0$ буде пропорційна середньому за час порядку періоду коливання $\frac{4\pi}{\omega_1 + \omega_2}$ значенню квадрата

сумарного вектора $\vec{\mathcal{E}}$

$$\overline{\mathcal{E}^2} = 2\mathcal{E}_0^2 \cos^2 \left(\frac{\Delta\omega}{2} t - \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2} \vec{r} + \frac{\phi_1 - \phi_2}{2} \right). \quad (5.55)$$

Спочатку розглянемо випадок, коли $\omega_1 = \omega_2$, а вектори $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ характеризуються такими компонентами: $\vec{k}_1 = (0, k_{y1}, -k_{z1})$, $\vec{k}_2 = (0, -k_{y2}, -k_{z2})$. Нехай вектори $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ розташовані в

площині yz симетрично відносно осі z і утворюють з нею кут β , як показано на рис.5.30. Тоді будемо мати наступні співвідношення

$$k_{z1} = k_{z2} = |\vec{k}_1| \cos \beta,$$

$$\vec{\Delta k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2,$$

$$\vec{\Delta k} = (0, \Delta k_y, 0),$$

$$\Delta k_y = 2|\vec{k}_1| \sin \beta.$$

В площині $z = 0$ утвориться система інтерференційних смуг, паралельних осі x . Розподіл інтенсивності в інтерференційній картині згідно з (5.55) залежить від координати y і має вигляд

$$I = I_0 \left[1 + \cos(\Delta k_y y + \phi_1 - \phi_2) \right]. \quad (5.56)$$

Оскільки хвилі (5.52), (5.53) вважаємо когерентними, то різниця фаз $\phi_1 - \phi_2 = \text{const}$ і інтерференційна картина (5.56) буде нерухомою. Період інтерференційної картини, тобто відстань між інтерференційними смугами, дорівнює

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta k_y} = \frac{\lambda}{2 \sin \beta}, \quad (5.57)$$

$$\text{де } \lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}_1|}.$$

Зауважимо, що в випадку некогерентних хвиль різниця фаз хаотично і швидко змінюється з часом, $\phi_1 - \phi_2 \neq \text{const}$ і інтерференційні смуги хаотично і швидко змінюють своє розташування на площині xy . В результаті в площині екрану одержимо рівномірне освітлення без інтерференційної картини, чому буде відповідати усереднення (5.56) по просторовому періоду, $\bar{I} = I_0$.

В іншому випадку, якщо $\Delta \omega \neq 0$, $\phi_1 = \text{const}$, $\phi_2 = \text{const}$, то із (5.55) випливає, що інтерференційна картина буде рухатися по

екрану вздовж осі y . Швидкість руху інтерференційної картини буде залежати від величини $\Delta\omega$ і буде дорівнювати $v = \frac{\Delta\omega}{|\Delta\vec{k}|}$.

Спостерігати інтерференційну картину на екрані можливо і в тих випадках, коли умова $z=0$ не виконується. Дійсно, екран можна зміщувати в певних межах вздовж осі z і спостерігати інтерференційну картину в області перетину двох світлових пучків (рис.5.31), які відповідають хвилям (5.52) і (5.53).

Якщо на шляху світлових пучків взагалі не розташовувати екран, то в області перекривання пучків утвориться “шарувате” середовище. Вертикальними товстими лініями на рис.5.31 показані зони, що відповідають темним інтерференційним смугам (за умови $\phi_1 = \phi_2$). Вони утворюють систему площин, які орієнтовані перпендикулярно до площини рисунка. В цих зонах середньоквадратична напруженість електричного поля, яке створено електромагнітними хвилями, практично дорівнює нулю. Між вказаними зонами знаходяться паралельні їм шари, в яких середньоквадратична напруженість електричного поля досягає максимального значення.

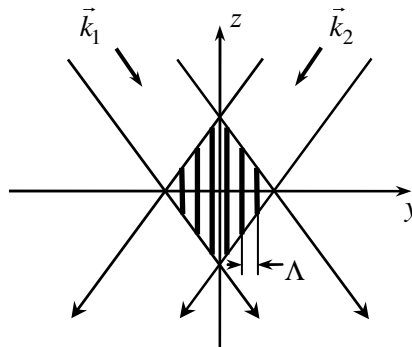


Рис.5.31. Перекривання двох світлових пучків і утворення “шаруватого” середовища в прозорому зразку.

Під дією електричного поля достатньо потужних світлових хвиль деякі властивості досліджуваної речовини можуть помітним чином змінитися. Може змінитися, наприклад, показник заломлення. Таким чином, в області перетину пучків на рис.5.31 виникає шарувате середовище, показник заломлення якого періодично змінюється вздовж осі y з кроком Λ .

Від такого шаруватого середовища буде відбиватися пробний промінь, якщо він спрямований на таке середовище під певним кутом, який відповідає умові Вульфа-Брегга

$$2\Lambda \sin \theta = m\lambda', \quad (5.58)$$

де θ – кут ковзання (кут між пробним променем і шарами), Λ – період шаруватого середовища (відстань між сусідніми шарами), λ' – довжина хвилі пробного променя, $m = 1, 2, 3, \dots$

Покладаючи $m = 1$, поділимо 2π на ліву та праву частину співвідношення (5.58) і одержимо вираз

$$2\frac{2\pi}{\lambda'} \sin \theta = \frac{2\pi}{\Lambda}. \quad (5.59)$$

В подальшому слід врахувати, що період шаруватого середовища в правій частині (5.59) визначається виразом (5.57), а ліва частина співвідношення (5.59) визначає різницю $\Delta k'$ між хвильовими векторами падаючого $\vec{k}_i$ та відбитого $\vec{k}_r$ пробного променя. На підставі цього одержуємо: $\Delta k_y = \Delta k'$, або $\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{k}_r - \vec{k}_i$. Останні співвідношення ілюструє рис.5.32.

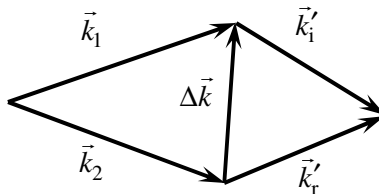


Рис.5.32. Векторна діаграма – зв'язок між хвильовим вектором шаруватого середовища (5.57) та умовою Вульфа-Брегга (5.58).

Таким чином, шаруєте середовище, що утворюється під дією двох хвиль (5.52) і (5.53), за певних умов можна розглядати як багат шарове дзеркало, від якого пробний промінь відбивається при виконанні умови Вульфа-Брегга.

На ті процеси, які були розглянуті вище, варто подивитися з іншої точки зору. Зокрема, індукований дипольний момент (5.49) в електричному полі світлової хвилі має певний запас потенціальної енергії, яка дорівнює

$$V = \int_0^{\mathcal{E}} p d\mathcal{E} = \frac{1}{2} \chi \mathcal{E}^2.$$

З врахуванням (5.50) останній вираз запишемо в вигляді

$$V(Q) = \frac{1}{2} \left[\chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q \right] \mathcal{E}^2. \quad (5.60)$$

Той факт, що потенціальна енергія (5.60) залежить від нормальної координати Q , можна тлумачити як наявність сили, яка пов'язана із зміною нормальної координати. Модуль цієї сили дорівнює

$$F = \left| \frac{\partial V(Q)}{\partial Q} \right| = \frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \Big|_0 \right| \mathcal{E}^2. \quad (5.61)$$

Якщо F змінюється з часом з частотою нормального коливання, то з'являється можливість резонансного збудження відповідного нормального коливання. В зв'язку з цим звернемо увагу на множник $\mathcal{E}^2$, що входить в вираз (5.61). Співвідношення (5.55) вказує на те, що $\mathcal{E}^2$ містить компоненту, яка осцилює з частотою $\omega_1 - \omega_2 = \Delta\omega$.

В випадку $\Delta\omega \approx \Omega$ можна очікувати збудження відповідного нормального коливання. Це коливання буде збуджуватися в області перетину світлових пучків (рис.5.31) в тих ділянках, де середньоквадратичне значення величини $\mathcal{E}^2$ не буде дорівнювати нулю. Беручи до уваги вираз (5.55), можемо сказати, що в результаті одержимо хвилю поляризації, якій буде відповідати співвідношення

$$P_Q = P_{0Q} \cos(\Delta\omega t - \Delta\vec{k}\vec{r} + \phi_Q). \quad (5.62)$$

Співвідношення (5.62) відповідає хвилі поляризації, яка пов'язана із нормальним коливанням з частотою Ω . Зазначимо, що хвиля поляризації (5.62) зумовлена когерентними коливаннями ядер багатьох молекул, які знаходяться в області накладання двох хвиль (5.52) та (5.53) (рис.5.31).

Звернемо також увагу на ту обставину, що поряд з існуванням хвилі поляризації (5.62) буде існувати ще одна хвиля поляризації, якій відповідає вираз

$$P_e = P_{0e} \cos(\Delta\omega t - \Delta\vec{k}\vec{r} + \phi_e). \quad (5.63)$$

Ця хвиля поляризації виникає за рахунок впливу на електронну оболонку молекул сумарного електричного поля двох хвиль (5.52) та (5.53). Обидві хвилі поляризації мають однакову локалізацію і частоту, поширюються в одному напрямку, але мають різні амплітуди та фази.

Тепер в області перетину світлових пучків будемо мати шарувате середовище, яке нагадує рухоме багат шарове дзеркало (рис.5.33). При відбиванні пробного променя від рухомого дзеркала відбуватиметься доплерівський зсув частоти. В залежності від умов експерименту можна окремо досліджувати як стоксову, так і антистоксову компоненти розсіяння.

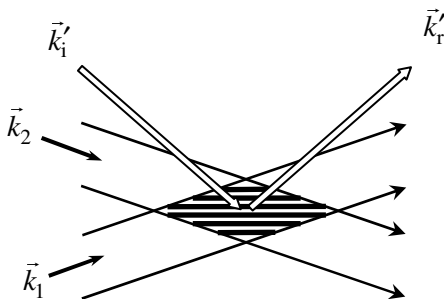


Рис.5.33. Розташування променів при експериментальному дослідженні КАРС з використанням бігармонічної накачки.

Відповідна векторна діаграма утворення стоксової та антистоксової компонент показана на рис.5.34.

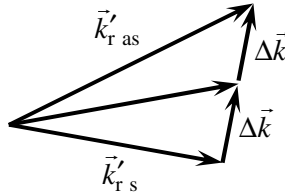


Рис.5.34. Векторна діаграма утворення стоксової та антистоксової компонент АСКР.

Типовий вигляд спектру АСКР показано на рис.5.35 для трьох нормальних коливань $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ кристалу CaCO_3 . Для порівняння там же наведено спектр СКР даного кристалу для тих самих коливань.

Показаний на рис.5.35 типовий вигляд сигналу АСКР пояснюється залежністю від частоти фази ϕ_Q (5.62) та фази ϕ_e (5.63). Ця залежність показана на рис.5.36. В області $\Delta\omega < \Omega$ маємо $\phi_Q \approx \phi_e \approx 0$. В області $\Delta\omega > \omega_0$, де ω_0 – резонансна частота коливань електронної оболонки, маємо $\phi_Q \approx \phi_e \approx -\pi$.

Зазначимо, що область $\Delta\omega > \omega_0$ розташована далеко за межами тієї спектральної ділянки, що представлена на рис. 5.35. В спектральній області $\Omega < \Delta\omega < \omega_0$ маємо $\phi_Q \approx -\pi$ та $\phi_e \approx 0$. Звернемо також увагу на ту обставину, що амплітуда хвилі (5.62) досягає максимального значення при виконанні умови $\Delta\omega = \Omega$.

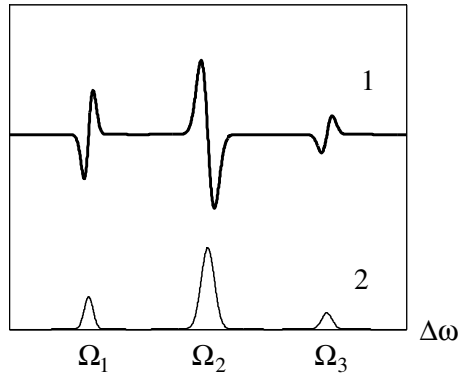


Рис.5.35. Типові спектри АСКР (1) та СКР (2) кристалу CaCO_3 .

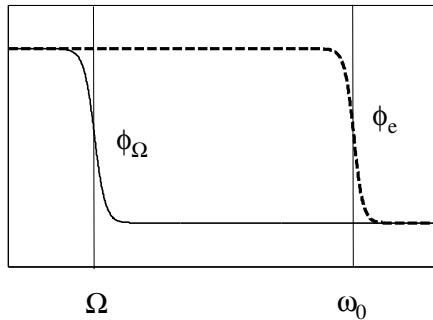


Рис.5.36. Залежність від частоти фаз коливань хвиль поляризації (5.62) та (5.63).

Зосередимо увагу на коливанні Ω_2 і розглянемо характер зміни сигналу АСКР в околі $\Delta\omega \approx \Omega_2$. При поступовому наближенні величини $\Delta\omega$ до Ω_2 , але при виконанні умови $\Delta\omega < \Omega_2$, зростає амплітуда хвилі (5.62), до якої в фазі додається хвиля (5.63). Це веде до зростання сигналу АСКР. Коли ж при подальшому зростанні величини $\Delta\omega$ виконується умова $\Delta\omega > \Omega_2$, то фаза хвилі (5.62) змінюється практично на протилежну

до фази хвилі (5.63). Вказані хвилі додаються в протифазі, що веде до зменшення сигналу АСКР.

При уважному спостереженні за виглядом сигналу АСКР на рис.5.35 можна помітити деяку відмінність між сигналами для нормальних коливань з частотою Ω_2 і частотами Ω_1, Ω_3 . Ці відмінності пояснюються тим, що в залежності від форми нормальних коливань амплітуди хвиль поляризації (5.62) та (5.63) можуть мати або однакові, або протилежні знаки.

Використання імпульсної бігармонічної накачки і коротких імпульсів пробного проміння дозволяє вивчати кінетику релаксацийних процесів когерентних молекулярних коливань. З цією метою когерентні нормальні коливання молекул, що відповідають хвилі поляризації (5.62), збуджуються синхронним імпульсним випромінюванням бігармонічної накачки. Через деякий час затримки τ в область створеної хвилі поляризації спрямовується імпульс пробного проміння і реєструється сигнал антистоксова комбінаційного розсіяння. Досліджується залежність інтенсивності сигналу від часу затримки τ . Аналіз цієї залежності дозволяє встановити час поперечної релаксації T_2 . Зазвичай час релаксації вимірюється пікосекундами. Це вимагає використання як імпульсів бігармонічної накачки, так і пробних імпульсів пікосекундної тривалості.

5.15.2. АСКР як чотирифотонний процес

Розглянуте вище тлумачення явища АСКР відповідає суто класичним уявленням. Користуючись мовою фотонів, явище АСКР можна представити як чотирифотонний процес, якому відповідає схема переходів, зображена на рис.5.37.

Енергетичний рівень 1 на рис.5.37 відповідає основному стану молекул речовини, а рівень 2 – коливальному стану з частотою коливання Ω . Пунктиром позначені віртуальні (суперпозиційні) стани. Фотони з енергіями $\hbar\omega_1$ і $\hbar\omega_2$ відповідають двом лазерним пучкам, які поширюються під

невеликим кутом один до одного і опромінюють досліджувану речовину, створюючи бігармонічну накачку.

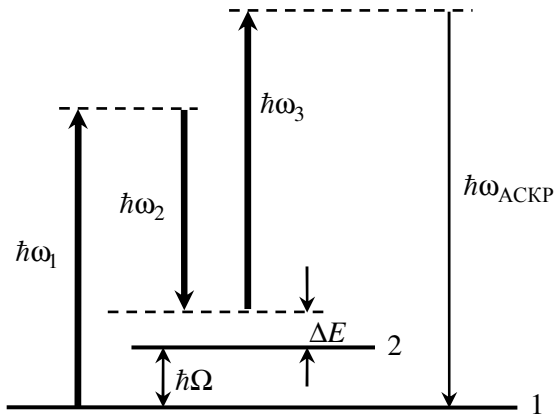


Рис.5.37. Схема АСКР як чотирифотонного процесу.

Пробне випромінювання на рис.5.37 представлене фотонами з енергією $\hbar\omega_3$. Як пробне випромінювання часто використовують випромінювання першого з вищезгаданих двох лазерів з енергією фотона $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1$.

Частоту другого лазера ω_2 (рис.5.37) сканують, що призводить до керованої зміни частотного розладу ΔE . Якщо в процесі сканування частоти ω_2 частотний розлад ΔE зменшується до нуля, у чотирифотонному процесі реалізується умова проміжного двофотонного резонансу. При цьому імовірність чотирифотонного процесу суттєво зростає, що проявляється на експерименті як значне збільшення величини сигналу АСКР при $\Delta E = 0$.

Згідно з рис.5.37, сигнал АСКР генерується на частоті

$$\omega_{\text{АСКР}} = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3. \quad (5.64)$$

Умова $\Delta E = 0$ відповідає умові

$$\omega_1 - \omega_2 = \Omega,$$

звідки випливає

$$\omega_{\text{АСКР}} = \omega_3 + \Omega,$$

тобто частота сигналу АСКР відповідає антистоксовій компоненті спектру СКР при збудженні випромінюванням з частотою ω_3 .

У випадку використання лише двох лазерів (тобто у випадку $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1$) маємо

$$\omega_{\text{АСКР}} = \omega_1 + \Omega.$$

Чотирифотонний процес АСКР можна інтерпретувати, як параметричний нелінійно-оптичний процес чотирехвильового змішування в середовищі з кубічною нелінійністю. Для параметричних нелінійно-оптичних процесів актуальними є умови синхронізму, суть яких полягає в тому, що сума хвильових векторів до та після перетворення частоти повинні збігатись. Для АСКР умова синхронізму має вигляд

$$\vec{k}_{\text{АСКР}} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3.$$

Відповідний чотирикутник синхронізму зображений на рис.1.53 (для $\vec{k}_4 = \vec{k}_{\text{АСКР}}$).

У випадку дволазерної методики (тобто у випадку $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1$) умова синхронізму виглядає

$$\vec{k}_{\text{АСКР}} = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2,$$

звідки отримаємо чотирикутник синхронізму, наведений на рис.5.38.

Як видно з умов синхронізму, наведених на рис.1.53 та 5.38, сигнал АСКР випромінюється у строго визначеному напрямку. Ця обставина є важливою відмінністю АСКР від СКР (як відомо, сигнал СКР випромінюється ізотропно).

Спошену дволазерну схему спостереження АСКР наведено на рис.5.38. Схема призначена для дослідження АСКР у конденсованих середовищах, в яких реалізується неколінеарний синхронізм. З рисунку видно, що напрямок поширення сигналу АСКР відрізняється від напрямків поширення лазерних пучків. За таких умов лазерне випромінювання безпосередньо не

потрапляє на фотоприймач, що суттєво спрощує селекцію сигналу АСКР.

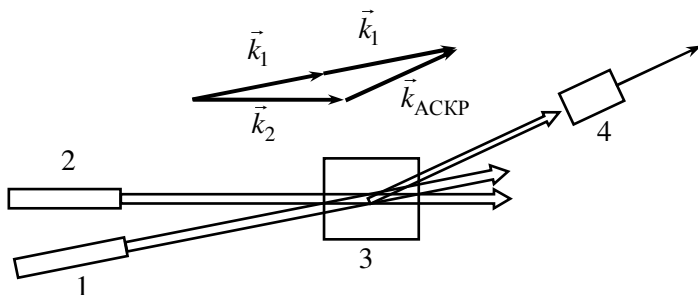


Рис.5.38. Спрощена схема експерименту для спостереження АСКР і чотирикутник синхронізму. 1 – лазер з частотою ω_1 , 2 – лазер з частотою ω_2 , 3 – досліджуване середовище, 4 – фотоприймач сигналу АСКР.

Сигнали АСКР уперше спостерігали П. Мейкер та Р. Терхун (P. Maker, R. Terhune) на молекулах бензола і толуола у 1965 році.

На відміну від СКР, для спостереження АСКР часто використовують імпульсні лазери. Висока густина потужності імпульсного лазерного випромінювання дає можливість отримувати сигнали АСКР достатньої інтенсивності.

Іноді замість того, щоб сканувати частоту ω_2 монохроматичного лазерного випромінювання (рис.5.37), використовують випромінювання з відносно широким спектром. Таким чином отримують можливість зареєструвати спектр АСКР за один лазерний імпульс.

Переваги методу АСКР проявляються там, де застосування методу СКР зазнає труднощів. Зокрема, якщо за умов експерименту спостерігається значний світловий фон (наприклад, за рахунок люмінесценції чи теплового випромінювання), метод АСКР набуває суттєвої переваги у порівнянні з методом СКР. Метод АСКР повною мірою

демонструє свої переваги при дослідженнях процесів горіння, наприклад, у камерах згоряння теплових двигунів. Зокрема, метод АСКР дає можливість контролювати температуру і концентрацію продуктів горіння з хорошою просторовою роздільною здатністю.

Метод АСКР використовують також в сканувальній тривимірній мікроскопії, що дає можливість поєднувати селективність щодо коливальних частот з високим рівнем сигналів. АСКР-мікроскопія з успіхом застосовується у дослідженнях біологічних об'єктів.

Контрольні запитання до глави 5.

1. Переліchte основні види багатофотонних переходів.
2. Від чого залежить імовірність двофотонного поглинання?
3. Сформулюйте правило спільного третього рівня.
4. Як ослаблюється лазерне випромінювання при поширенні у двофотонно-поглинальному середовищі?
5. Поясніть суть методу Z-сканування.
6. Поясніть особливості люмінесценції при багатофотонному збудженні.
7. В чому суть методу двофотонного збудження люмінесценції в спектроскопії усунення доплерівського уширення?
8. Що таке доплерівський п'єдестал і як його можна усунути?
9. Поясніть принцип дії двофотонного люмінесцентного мікроскопа.
10. Що таке гіперкомбінаційне розсіяння світла?
11. В чому суть методу АСКР?

Література

Підручники, посібники, монографії

1. Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике, М.: Наука.- 1987.-312 с.
2. Аллен Л., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. – М.: Мир, 1978. – 272с.
3. Альперин М.М., Клубис Я.Д., Хижняк А.И. Введение в физику двухуровневых систем. - Киев, «Наукова Думка», 1987, 224 с.
4. Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А. Кооперативные явления в оптике: Сверхизлучение. Бистабильность. Фазовые переходы. – М.: Наука, 1988. – 288 с.
5. Апанасевич П.А. Основы теории взаимодействия света с веществом, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1977.-496 с.
6. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света, М.: "Наука", 1981.- 544 с.
7. Білий М.У. Основи нелінійної оптики та її застосування / Навчальний посібник. – К.: ВЦ «Київський університет», 1999. – 171 с.
8. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения, М.: "Мир", 1983.-248 с.
9. Борн М., Вольф Э. Основы оптики, М.: Наука.- 1970.-856 с.
10. Вальтер Г. (ред.), Лазерная спектроскопия атомов и молекул, М.: "Мир", 1979.- 432 с.
11. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций. – М.: Наука, 1989. – 280 с.
12. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Атом в сильном световом поле. – М.: Атомиздат, 1978.
13. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента: М.: "Наука", 1985.- 608 с.
14. Дмитриев В.Г. Нелинейная оптика и обращение волнового фронта. – М.: Физматлит, 2003. – 256 с.
15. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
16. Зейгер С.Г. Теоретические основы лазерной спектроскопии

- насыщения. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. – 166 с.
17. Зельдович Б.Я., Пилипецкий Н.Ф., Шкунов В.В. Обращение волнового фронта. – М.: Наука, 1985. – 240 с.
 18. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. – М.: Наука, 1988. – 336 с.
 19. Клышко Д.Н. Физические основы квантовой электроники: Учеб. руководство. Под. ред. А.А.Рухадзе. – М.: Наука, 1986. – 296 с.
 20. Клышко Д.Н. Фотоны и нелинейная оптика. – М.: Наука, 1980. – 256 с.
 21. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. – М.: Наука, 1991. – 312 с.
 22. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения, М.: "Наука", 1990.- 512 с.
 23. Лэм Дж.Л. Введение в теорию солитонов. – М.: Мир, 1990. – 294 с.
 24. Маныкин Э.А., Самарцев В.В. Оптическая эхо-спектроскопия, М.: Наука, 1984.- 272 с.
 25. Мэйтлэнд А., Данн М. Введение в физику лазеров. – М.: Наука, 1978. – 408 с.
 26. Стейнфелд Дж. (ред.), Лазерная и когерентная спектроскопия, М.: "Мир", 1982.-629 с.
 27. Стенхольм С. Основы лазерной спектроскопии. – М.:Мир, 1987. – 312 с.
 28. Чукова Ю.П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. – М.: Сов.радио, 1980. – 192 с.
 29. Шён И.Р. Принципы нелинейной оптики, М.: Наука, 1989.- 560 с.
 30. Ярив А. Квантовая электроника, М.: «Советское радио», 1980.- 488 с.
 31. Abramczyk H. Introduction to Laser Spectroscopy. – Elsevier, 2005. – 317 p.
 32. Auzinsh M., Budker D., Rochester S. Optically Polarized Atoms: Understanding Light–Atom Interactions. - Oxford University Press Inc., New York 2010. -
 33. Banerjee P.P. Nonlinear Optics: Theory, Numerical Modeling, and Applications. – N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 315 p.

34. Boyd R.W. Nonlinear optics. – London: Academic Press, 2003. – 578 p.
35. Demtroder W. Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation. – Third Edition. – Springer, 2003. – P. 476–489.
36. Demtroder W. Laser Spectroscopy. Vol.1. Basic Principles. Vol.2. Technology. - 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - Vol.1 – 697 p.; Vol.2 – 457 p.
37. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.Vol.1-3. Editors: Tranter G., Holmes J., Lindon J. – Elsevier, 2000. – 2581 p.
38. Ficek Z., Swain S. Quantum Interference and Coherence: Theory and Experiments. – N.Y.: Springer Science+Business Media, Inc., 2005. – 418 p.
39. Hanamura E., Kawabe Y., Yamanaka A. Quantum Nonlinear Optics. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. – 234 p.
40. Hollas J.M. Modern Spectroscopy. – John Wiley&Sons Ltd., 2004 – P. 371–376.
41. Khurgin J.B., Tucker R.S. (editors). Llow Light. Science and Applications. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. – 388 p.
42. Letokhov V.S. Laser Control of Atoms and Molecules. – Oxford University Press, 2007. – 310 p.
43. Maimistov A.I., Basharov A.M. Nonlinear optical waves. – London: Kluwer Academic Publ., 1999. – 650 p.
44. Metcalf H.J., Van der Straten P. Laser Cooling and Trapping // Springer-Verlag Ney-York, 1999. – 323p.
45. Meystre P., Sargent M. Elements of Quantum Optics. – 4-th edition. Springer, Berlin, 2007. – 507 p.
46. Mills D.L. Nonlinear optics: Basic concepts. – Berlin: Springer-Verlag, 1991. – 184 p.
47. Milonni P.W. Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light. - Institute of Physics Publishing, Bristol, 2005. – 251 p.
48. Mukamel S. Principles of nonlinear optical spectroscopy. – N.Y.: Oxford University Press, 1995. – 544 p.
49. Parson W.W. Modern Optical Spectroscopy. With Examples from Biophysics and Biochemistry. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. – 512 p.

50. Rand S.C. Lectures on Light. Nonlinear and Quantum Optics using the Density Matrix. - Oxford University Press Inc., New York, 2010. – 304 p.
51. Sutherland R.L. Handbook of nonlinear optics. – Marcel Dekker Inc., 1996.
52. Tkachenko N.V. Optical Spectroscopy. Methods and Instrumentations. – Elsevier, 2006. – 307 p.

Наукові статті оглядового характеру

1. Агапьев Б.Д., Горный М.Б., Матисов Б.Г., Рождественский Ю.В. Когерентное плетение населенностей в квантовых системах. – УФН. – 1993. – Т.163, N.9. – С.1-36.
2. Александров Е.Б. Оптические проявления интерференции невырожденных атомных состояний. – УФН. – 1972. – Т.107, N.4. – С.595-622.
3. Александров Е.Б., Запаский В.С. В погоне за “медленным” светом. – УФН. – 2006. – Т.176, N.10. – С.1093-1102.
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Спектроскопия рассеяния света и нелинейная оптика, нелинейнооптические методы активной спектроскопии комбинационного и релеевского рассеяния. – УФН. – 1977. – Т.123, N.3. – С.405-471.
5. Бакланов Е.В., Покасов П.В. Оптические стандарты частоты и фемтосекундные лазеры. – Квантовая электроника. – 2003. – Т.33, N.5. – С.383–400.
6. Балыкин В. И., Летохов В. С. Лазерная оптика нейтральных атомных пучков. - УФН 1990 160 1 141-154.
7. Балыкин В. И., Летохов В. С., Миногин В.Г. Охлаждение атомов давлением лазерного излучения // УФН 1985 147 1 117-156.
8. Баранов А.В., Бобович Я.С., Петров В.И. Спектроскопия резонансного гиперкомбинационного рассеяния света // УФН. – 1990. – Т. 160, № 10. – С. 35–72.
9. Бонч-Бруевич А.М., Ходовой В.А. Многофотонные процессы // УФН. – 1965. – Т. 85, № 1. – С. 5–64.

10. Бредихин В.И., Галинин М.Д., Генкин В.Н. Двухфотонное поглощение и спектроскопия. – УФН. – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 3–43.
11. Григорьева В.Н., Иванов Э.И., Калитеевский Н.И. Метод пересечения уровней и последние достижения лазерной спектроскопии высокого разрешения. – УФН. – 1976. – Т.119, N.1. – С.149-167.
12. Делоне Н.Б., Федоров М.В. Многофотонная ионизация атомов: новые эффекты // УФН. – 1989. – Т. 158, № 2. – С. 215–253.
13. Коэн-Тануджи К.Н. Управление атомами с помощью фотонов (Нобелевская лекция) // УФН 1999 169 3 292-304.
14. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Резонансные явления при насыщении поглощения лазерным излучением. – УФН. – 1974. – Т.113, N.3. – С.387-434.
15. Меньшиков Л.И. Сверхизлучение и некоторые родственные явления // УФН. – 1999. – Т.169, №2. – С.113–154.
16. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В., Соломахо Г.И. Эффект Хале. – УФН. – 1974. – Т.113, N4. – С.597-625.
17. Полуэктов И.А., Попов Ю.М., Ройтберг В.С., Эффект самоиндуцированной прозрачности. - УФН, т. 114, вып.1, 1974, с. 97-131.
18. Попов А.К. Субдоплеровская нелинейная лазерная спектроскопия. – Соросовский образовательный журнал. – № 5, 1998. С. 102–109.
19. Смирнов Б.М. Высоковозбужденные состояния атомов. – УФН. – 1980. – Т.131, N.4. – С.577-616.
20. Тошек П.Э. Атомные частицы в ловушках // УФН 1989 158 3 451-497.
21. Филипс У.Д. Лазерное охлаждение и пленение нейтральных атомов (Нобелевская лекция) // УФН 1999 169 3 305-322.
22. Хэнш Т.В. Страсть к точности (Нобелевская лекция). – УФН. – 2006. – Т.176, N.12. – С.1368-1380.
23. Чу С. Управление нейтральными частицами (Нобелевская лекция) // УФН 1999 169 3 274-291.
24. Эшкин А. Давление лазерного излучения. - УФН 1973 110 1 101-116.

25. Abella I.D., Kurnit N.A., Hartmann S.R. Photon Echoes. – Physical Review. – 1966. – V.141, N.1. – P.391-406.
26. Bhawalkar J.D., He G.S., Prasad P.N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials // Rep. Prog. Phys. – 1996. – Vol. 59. – P. 1041–1070.
27. Bloch F. Nuclear induction // Phys. Rev. 1946. Vol. 70, N7/8. P. 460-474.
28. Bloembergen N. Nonlinear Optics and Spectroscopy. - Rep. Prog. Phys. – 1982. – Vol. 54, N.3. – P. 685–695.
29. Denk W., Strickler J.H., Webb W.W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy // Science. – 1990. – Vol. 248. – P. 73–76.
30. Feynman R.P., Vernon F.L., Hellwarth R.W. Geometric representation of the Schrodinger equation for solving maser problems // J. Appl. Phys. 1957. Vol. 28, N 1. P. 49-52.
31. Fleischhauer M., Imamoglu A., Marangos J.P. Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media. - Rev. Mod. Phys. – 2005. - V. 77, N. 2. - P.633-673.
32. Flusberg B.A., Cocker E.D., Piyawattanametha W., Jung J.C., Cheung E.L.M., Schnitzer M.J. Fiber-optic fluorescence imaging // Nature Methods. – 2005. – Vol. 2, № 12. – P. 941–950 / DOI:10.1038/NMETH820.
33. Hansch T.W., Walther H. Laser spectroscopy and quantum optics // Reviews of Modern Physics. – 1999. – Vol. 71, N.2. – P. S242–S252.
34. Haus H.A., Wong W.S. Solitons in optical communications // Rev. Mod. Phys. – 1996. – V.68, N.2. – P.423–444.
35. Li L. and Fourkas J.T. Multiphoton polymerization // Materials Today. – 2007. – Vol. 10, № 6. – P.30–37.
36. McCall S.L., Hahn E.L. Self-induced transparency // Phys. Rev. 1969. Vol. 183, N2. P. 457-485; Phys. Rev. Lett. – 1967. – V.18, N.21. – P.908-911.
37. Molloy J.E., Padgett M.J. Lights, action: optical tweezers. - Contemporary Physics, 2002, volume 43, number 4, pages 241 - 258.
38. Niggli E., Egger M. Applications of multi-photon microscopy in cell physiology // Frontiers in Bioscience. – 2004. – Vol. 9. – P. 1598–1610.

39. Phillips W.D. Laser cooling and trapping of neutral atoms. - Reviews of Modern Physics, Vol. 70, No. 3, July 1998 P.721-741.
40. Ronda C. Luminescent materials with quantum efficiency larger than 1, status and prospects. Journal of Luminescence 100 (2002) 301–305.
41. Rubart M. Two-photon microscopy of cells and tissue // Circulation Research. – 2004. – Vol. 95. – P. 1154–1166 / DOI: 10.1161 / 01.RES. 0000150593.30324.42.
42. Sullivan D.B., Bergquist J.C., Bollinger J.J., et.al. Atomic Frequency Standards at NIST. - Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology (J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.) – 2001. – V.106. – P.47–63.
43. Sun Y.P., Riggs J.E. Organic and inorganic optical limiting materials. From fullerenes to nanoparticles. - International Reviews in Physical Chemistry, 1999, Vo l . 18, No . 1, 43± 90
44. Wadati M. Introduction to solitons // Pramana – J. Phys. – 2001. – V.57, N.5–6. – P.841–847.
45. Weitz M., Schmidt-Kaler F., Hansch T.W. Precise Optical Lamb Shift Measurements in Atomic Hydrogen. – Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68, N.8. – P.1120-1123.