

УДК 535.2

**ФЕМТОСЕКУНДНЫЕ АНТИСТОКСОВЫ
СВОБОДНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ СПАД
И ФОТОННОЕ ЭХО В ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ,
ЛЕГИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЯ,
И ВОЗМОЖНОСТЬ РЕАЛИЗАЦИИ КОГЕРЕНТНОГО
ЛАЗЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ**

А.Ю. Воробьев, С.В. Петрушкин, В.В. Самарцев

Аннотация

Предложена антистоксова модель, объясняющая известные экспериментальные данные по изучению фемтосекундного фотонного эха в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре. Анализируется возможность реализации антистоксова режима когерентного лазерного охлаждения подобных пленок.

Введение

В настоящее время предпринимаются значительные усилия по созданию твердотельного лазерного рефрижератора [3, 4], способного достигать охлаждения конденсированных сред от комнатных температур до азотных и даже гелиевых температур. Для того чтобы выдержать конкуренцию с холодильниками Пельтье, такие лазерные рефрижераторы должны быть миниатюрными, простыми и дешевыми. Большинство предложенных схем лазерных рефрижераторов являются некогерентными, из-за чего интенсивность процесса охлаждения пропорциональна лишь числу примесных центров (N) [4]. Исключение составляет схема, основанная на режиме оптического сверхизлучения [5]. В данной работе предложена антистоксова модель, объясняющая поставленные ранее эксперименты [1, 2, 6] по фемтосекундному фотонному эху в пленке поливинилбутираля, легированной молекулами фталоцианина, и анализируется новая схема антистоксова режима когерентного лазерного охлаждения с интенсивностью, пропорциональной квадрату числа активных примесных молекул (N^2).

Сама идея обсуждаемого режима охлаждения возникла из анализа результатов экспериментов [1, 2, 6] по изучению особенностей спектров сигналов фемтосекундного фотонного эха в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре. Спектр первичного фемтосекундного фотонного эха (ПФФЭ), заимствованный из указанных выше работ, приведен на рис. 1, из которого видно, что спектр ПФФЭ сдвинут в коротковолновую сторону на 3.5 нм (или 60 см^{-1}) по отношению к спектру возбуждения. Это означает, что энергия эхо-фотона больше энергии фотона возбуждения на значение энергии фонона, участвовавшего в процессе электрон-фононного возбуждения примесной молекулы красителя.

Отметим также, что неоднородная ширина $S_0 \rightarrow S_1$ линии составляет 22 нм (или 370 см^{-1}) [7], а однородная ширина достигает $5 \cdot 10^{12}$ Гц [1, 2]. Напомним, что возбуждение молекул фталоцианина (с концентрацией $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л) осуществлялось с помощью титан-сапфирового лазера с длительностью импульсов 65 фс на длине волны 793 нм.

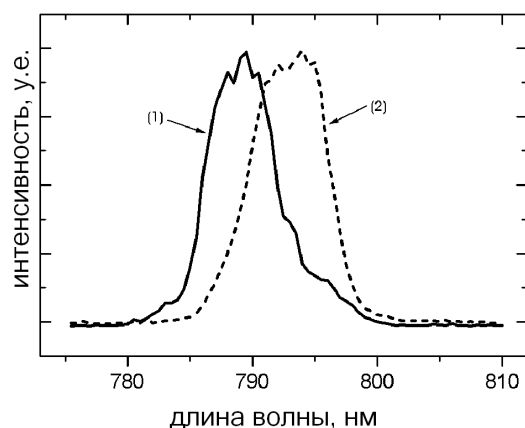


Рис. 1. Спектр первичного эха (кривая 1). Сигнал возбуждения, прошедший через образец (кривая 2). Спектр снят в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре

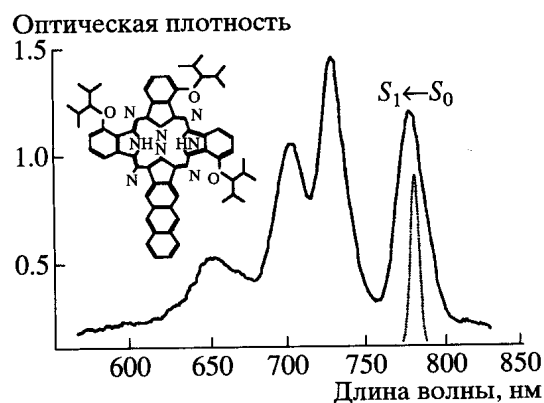


Рис. 2. Низкотемпературный спектр оптического поглощения молекул фталоцианина в пленке поливинилбутираля [7]. Слева вверху приведена структурная формула молекулы фталоцианина. На спектре также указана полоса поглощения, соответствующая $S_0 \rightarrow S_1$ энергетическому переходу, на котором происходило лазерное возбуждение молекул

1. Антистоксова модель формирования сигналов свободно-индуцированного спада неравновесной электрической поляризации и фемтосекундного фотонного эха

Известно [8], что оптическая полоса поглощения света примесной молекулой в аморфной матрице состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) лоренцевской формы и широкого фононного крыла (ФК), которому соответствуют электрон-фононные переходы. На практике такая структура полос нередко скрыта неоднородным уширением. Подобная ситуация имеет место и в случае молекулы фталоцианина в аморфной матрице поливинилбутираля, о чем свидетельствует рабочий участок спектра поглощения, приведенный на рис. 2 [1].

С ростом температуры образца до комнатной интенсивность БФЛ падает практически до нуля, а возбуждение оптических когерентных откликов осуществляется на электрон-фононных переходах через ФК [8]. Поэтому при теоретическом описании этого возбуждения используются многоуровневые системы, в состав которой

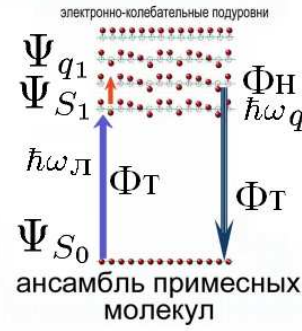


Рис. 3. Система энергетических уровней, в которой формируются антистоксовы сигналы свободной поляризации и эха. Обозначения: ФТ – фотон; ФН – фонон

входят (например, в случае молекулы фталоцианина) электронные уровни Ψ_{S_0} и Ψ_{S_1} и набор электронно-колебательных уровней Ψ_{q_i} , из которых в простейшем случае берется ближайший электронно-колебательный подуровень Ψ_{q_1} , где q_i – волновой вектор фонона, участвующего в энергетическом переходе. Ситуация пояснена на рис. 3.

Поскольку экспериментально установлено [9, 10], что при высоких температурах в подобных системах необратимая дефазировка обязана взаимодействию примесных молекул с локализованными низкоэнергетическими колебательными модами (НЧМ), а значения констант такого взаимодействия уже при 30 К достигают 110 ГГц [10], то далее будем предполагать, что в исследуемом примесном полимерном образце молекулы фталоцианина «черпают» энергию колебаний путем взаимодействия с НЧМ. Разумеется, при комнатной температуре предельные константы подобного взаимодействия могут быть на порядок выше (если принять во внимание однородную ширину линии $S_0 \rightarrow S_1$, снятую в [1, 2] и равную $5 \cdot 10^{12}$ Гц). Поскольку молекула фталоцианина является сложной (см. рис. 2 сверху, слева), то число ее нормальных колебаний, «подпитываемых» энергией НЧМ, велико. Сначала ограничимся трехуровневой системой: Ψ_{S_0} , Ψ_{S_1} и Ψ_{q_1} , где Ψ_{S_1} несет функции промежуточного состояния в двухквантовом переходе. Методика расчета оптических когерентных откликов в двухквантовом режиме изложена в [11]. Одновременное воздействие на образец лазерного и акустического импульсов, согласно [11], эквивалентно воздействию на примесные молекулы некоторого эффективного оптико-акустического генератора когерентных волн. В отношении акустической составляющей этого воздействия отметим, что на фемтосекундных временах действия оптического импульса даже «решеточный» фонон не успеет потерять свою фазу. Опуская детали расчета, приведем выражение для интенсивности сигнала свободно-индуцированного спада неравновесной электрической поляризации (СНЭП):

$$I_{\text{СНЭП}}(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \cdot \sin^2 \theta \cdot \gamma^2 \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \exp \{i[\mathbf{k} - (\mathbf{k}_L + \mathbf{q})](\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}, \quad (1)$$

где $I_0(\mathbf{k})$ – интенсивность спонтанного излучения одиночной примесной молекулы в «антистоксовом» направлении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_L + \mathbf{q}$; \mathbf{k}_L – волновой вектор лазерного импульса; \mathbf{q} – волновой вектор фонона; \mathbf{r}_l – радиус-вектор l -й активной примесной молекулы, число которых равно N ; $\gamma = \text{th} \frac{\hbar \omega_L}{2k_B T}$; ω_L – несущая частота лазерного импульса; k_B – постоянная Больцмана; T – температура образца в градусах

Кельвина; Δt – длительность импульса; θ – «площадь» импульса эффективного генератора, которая может быть оценена с помощью следующей формулы:

$$\theta \approx \hbar^{-2} \Delta t \left[\frac{\langle \Psi_{S_0} | \mathbf{p} \mathbf{E}_{0\text{Л}} | \Psi_{S_1} \rangle \langle \Psi_{S_1} | H'_{\text{СФ}} | \Psi_q \rangle}{\omega_{\text{Л}} - \omega_{S_0 S_1} + \Delta\omega_{\text{Н}}} \right], \quad (2)$$

в которой из-за малости частоты фононов по сравнению с частотой лазерного импульса $\omega_{\text{Л}}$ отброшен второй член. Здесь $\omega_{S_0 S_1}$ – частота перехода $S_0 \rightarrow S_1$; $\mathbf{E}_{0\text{Л}}$ – амплитуда напряженности электрического поля лазерного импульса; \mathbf{p} – электрический диполь; $H'_{\text{СФ}}$ – неоператорная часть гамильтониана спин-фононного взаимодействия [12]:

$$H'_{\text{СФ}} \approx \hbar \omega_{\text{НЧМ}} \left| \sum_{\alpha, \beta} F_{\alpha\beta\gamma\delta} d_{q,\gamma\delta} \right|, \quad (3)$$

$\hbar \omega_{\text{НЧМ}}$ – энергия взаимодействия активной примесной молекулы с резервуаром НЧМ (значения $\omega_{\text{НЧМ}}$ приведены, например, в работе [10]); $F_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензор, характеризующий пространственное положение ближайших НЧМ по отношению к направлениям колебательных мод в примесной молекуле и по отношению к вектору поляризации возбуждающего лазерного импульса ($|F_{\alpha\beta\gamma\delta}| \leq 1$); $d_{q,\alpha\beta}$ – тензор, характеризующий направление поляризации q -й колебательной моды по отношению к осям молекулы и по отношению к волновому вектору $\mathbf{k}_{\text{Л}}$ ($|d_{q,\alpha\beta}| \leq 1$). В результате оценку импульсной площади можно вести по формуле:

$$\theta \approx \hbar^{-1} \Delta t p_{S_0 S_1} E_0 \frac{\omega_{\text{НЧМ}}}{\Delta\omega_{\text{Н}}}, \quad (4)$$

где Δt – длительность фемтосекундного лазерного импульса, $p_{S_0 S_1}$ – модуль электрического дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$; E_0 – амплитуда напряженности электрического поля фемтосекундного лазерного импульса; $\omega_{\text{НЧМ}}$ – частота низкочастотной колебательной моды; $\Delta\omega_{\text{Н}}$ – неоднородная ширина $S_0 \rightarrow S_1$ линии. Оценим значение E_0 , исходя из известных экспериментальных данных [1, 2]: интенсивность I фемтосекундного лазерного импульса с длительностью $\Delta t = 6.5 \cdot 10^{-14}$ с и с энергией 600 мкДж (то есть 6000 эрг) при активном сечении пучка $S = 3 \cdot 10^{-2}$ см²

равна $3 \cdot 10^{18}$ эрг/с·см² (то есть $3 \cdot 10^{11}$ Вт/см²). Тогда $E_0 = \sqrt{\frac{8\pi}{c}} I = 5 \cdot 10^4$ В/см.

Предполагая, что $p_{S_0 S_1} \approx 10^{-20}$ ед. CGSE, $\omega_{\text{НЧМ}} \approx 10^{12}$ Гц и $\Delta\omega_{\text{Н}} \approx 10^{13}$ Гц, получаем $\theta \approx 10^{-3}$, то есть существенно меньше 1, и поэтому можно заменить $\sin \theta$ на θ . Обратим внимание на то, что при фокусировке луча до значений $S = 10^{-7}$ см² (как в [13]) мы имеем интенсивность $I = 10^{24}$ эрг/см²·с = 10^{17} Вт/см², а поле $E_0 \approx 3 \cdot 10^7$ В/см. В этом случае получаем $\theta \approx 0.5 < 1$, то есть все равно мы имеем дело с режимом малых импульсных «площадей».

В выражении (1) необходимо провести двойное суммирование по активным молекулам, интегрирование по телесным углам, по разбросу локальных полей ($\Delta\omega_j$), а также по разбросу волновых векторов фононных мод (q_i). В итоге, после проведения первых трех операций полная интенсивность СНЭП может быть оценена по формуле:

$$I_{\text{СНЭП}} = I_0 \cdot N^2 \frac{\lambda^2}{4\pi} \gamma^2 \theta^2, \quad (5)$$

где λ – длина волны СНЭП. Антистоксова компонента этого сигнала испускается образцом в направлении волнового вектора

$$\mathbf{k}_{\text{СНЭП}} = \mathbf{k}_{\text{Л}} + \mathbf{q}, \quad (6)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор «эффективной» фононной моды.

Аналогичный расчет интенсивности антистоксова фемтосекундного фотонного эха (АФФЭ) приводит к выражению:

$$I_{\text{АФФЭ}} = I_0 \cdot N^2 \frac{\lambda^2}{64\pi} \gamma^2 \theta^6, \quad (7)$$

а условие пространственного синхронизма имеет вид:

$$\mathbf{k}_{\text{АФФЭ}} = 2(\mathbf{k}_{\text{Л}_2} + \mathbf{q}) - (\mathbf{k}_{\text{Л}_1} + \mathbf{q}), \quad (8)$$

где $\mathbf{k}_{\text{Л}_1}$ и $\mathbf{k}_{\text{Л}_2}$ – волновые векторы первого и второго фемтосекундных лазерных импульсов.

Возникает вопрос: почему в экспериментах [1, 2] волновой вектор фонона \mathbf{q} никак не проявил себя в условиях пространственного синхронизма для сигнала АФФЭ? Один из вариантов ответа на этот вопрос состоит в том, что примесные молекулы в аморфной матрице расположены хаотично, и при усреднении по случайным направлениям \mathbf{q} для различных колебательных мод этот волновой вектор в условиях пространственного синхронизма практически выпадает.

2. Фемтосекундный когерентный антистоксовый режим лазерного охлаждения легированных полимерных пленок

Первым важным условием реализации такого режима является то, что образец (хладагент) находится при комнатной температуре. Очевидно, что хладагент реального лазерного рефрижератора должен быть именно при комнатной температуре. Поэтому результаты всех предыдущих твердотельных эхо-экспериментов, поставленных при низких температурах, не могли быть потенциально использованы для охлаждения. Вторым условием является фемтосекундный режим возбуждения, позволяющий на электрон-фононных переходах добиться существования в системе примесей фазовой памяти и обеспечить высокую скорость охлаждения, пропорциональную N^2 (где N – число активных молекул). Третье условие связано с выбором в качестве «рабочих» примесей именно молекул красителя, обладающих широкой полосой оптического поглощения, благодаря которой широкополосное фемтосекундное возбуждение оказывается полностью задействованным, обеспечивая высокий коэффициент полезного действия.

Режим работы такого хладагента представляется следующим. Возбуждение молекул красителя фемтосекундными импульсами происходит не на чисто электронном энергетическом переходе ($S_0 \rightarrow S_1$), а на переходе из нижнего электронного состояния (S_0) в верхнее электронно-колебательное состояние с участием лазерного фотона и «решеточного» фонона. В результате каждая из «рабочих» молекул оказывается в суперпозиционном состоянии, в котором она обладает неравновесным псевдоэлектрическим дипольным моментом и фазовой памятью. В этом состоянии ансамбль примесных молекул испускает когерентный сигнал свободноиндуцированного спада, уносящего из образца как энергию поглощенного фотона, так и фонона, охлаждая образец. Мы видим, что охлаждение осуществляется в антистоксовом режиме. Последующее резонансное воздействие на ту же область образца второго фемтосекундного импульса, а затем и третьего фемтосекундного импульса, вызывает испускание в том же режиме сигналов первичного и стимулированного ФФЭ с охлаждением образца. Их формирование в условиях существования фазовой памяти обязано обратимой расфазировке, напрямую связанной с неоднородным уширением линии.

Имеется еще одно важное обстоятельство – необратимая расфазировка, диктующая четвертое условие реализации когерентного режима охлаждения. Многолетние экспериментальные исследования Ю.Г. Вайнера с коллегами [9, 10] показали,

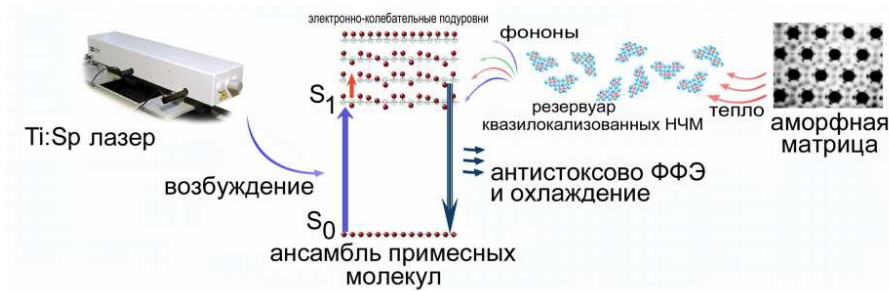


Рис. 4. Диаграмма, поясняющая режим фемтосекундного когерентного лазерного охлаждения

что в легированных полимерных пленках при высоких температурах необратимая расфазировка обязана существованию практически непрерывной полосы квазилокализованных низкочастотных колебательных мод, частота которых лежит в диапазоне от 10 до 30 см^{-1} при температуре 30 К, а при комнатной температуре образца частота НЧМ существенно выше. Четвертое условие оптимального охлаждения состоит в том, чтобы полоса частот НЧМ находилась в соответствии с однородной шириной линии, полученной в ходе фемтосекундного эхо-эксперимента ($\Gamma_{\text{hom}} = 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре [1]). Можно убедиться, что такое соответствие имеет место. С другой стороны должно быть согласие с величиной коротковолнового сдвига спектра эхо-сигнала. В этих условиях происходит непрерывная перекачка энергии из резервуара НЧМ к примесным молекулам. Сказанное можно сделать более наглядным с помощью рис. 4.

Заключение

Выше были изложены физические принципы функционирования хладагента в режиме фемтосекундного когерентного охлаждения. Были рассмотрены ситуации, связанные с генерацией сигналов свободно-индуцированного спада и фемтосекундных эхо-сигналов. В качестве предварительной проверки возможности нового режима лазерного охлаждения предлагается следующий наглядный эксперимент. Сначала на исследуемый образец следует воздействовать фемтосекундным лазерным импульсом или парой таких импульсов в отсутствие резонанса (например, на длине волны 750 нм) и убедиться, что это приводит к нагреву образца и даже к опасности его лазерного пробоя. Затем следует повторить эксперимент в условиях резонанса на длине волны 793 нм. Можно ожидать, что температура образца не будет возрастать, а условия его функционирования существенно улучшатся. Это может быть проверено с помощью дистанционного инфракрасного термометра. Поскольку исследуемый образец является перспективным для использования в качестве носителя информации оптического эхо-процессора, то возможность обсуждаемого когерентного режима оптического охлаждения имеет важное практическое значение. Дальнейшие перспективы этого режима охлаждения мы связываем с многоимпульсными лазерными последовательностями типа WANUNA [3, 4], позволяющими одновременно сужать однородную ширину линии.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 07-02-00883-а, 06-02-16491-а, 05-02-16003-а, 04-02-81009-Бел-а, 06-02-81003-Бел-а), «Фондом содействия отечественной науке», а также программами Президиума РАН «Квантовая макрофизика» и ОФН РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и «Когерентные акустические поля и сигналы».

Summary

A.Yu. Vorobyev, S.V. Petrushkin, V.V. Samartsev. Femtosecond anti-Stokes free-induction decay and photon echo in a dye-doped polymer film, doped with dye molecules, and the possibility of coherent optical cooling.

The anti-Stokes model, explaining of the experimental data of on study of the femtosecond photon echo in the dye-doped polymer film at room temperature, is developed. The possibility of realization of the anti-Stokes regime of coherent laser cooling in such films is analyzed.

Литература

1. *Lobkov V.S., Leontiev A.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu., Zuikov V.A.* Femtosecond primary and stimulated photon echoes in a dye-doped polymer film at room temperature // *Laser Physics*. – 2007. – V. 17, No 4. – P. 332–338.
2. *Lobkov V.S., Petrushkin S.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu.* Femtosecond photon echo in a dye-doped polymer film and a possibility of coherent optical cooling // *Laser Physics*. – 2007. – To appear.
3. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Твердотельный оптический рефрижератор: проблемы и ожидания. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2003. – 182 с.
4. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Лазерное охлаждение твердых тел. – М.: Физматлит, 2005. – 224 с.
5. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Лазерное охлаждение примесных кристаллов в режиме сверхизлучения // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. – 2002. – Т. 66. – С. 329–332.
6. *Леонтьев А.В., Иванов К.В., Лобков В.С. и др.* Фемтосекундное фотонное эхо в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. – 2006. – Т. 148, Кн. 1. – С. 158–162.
7. *Rebane A.K., Gallus J., Ollikainen O.* Femtosecond photon echo spectroscopy in single laser shot // *Laser Physics*. – 2002. – V. 12. – P. 1126–1134.
8. *Осадько И.С.* Спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000. – 319 с.
9. *Вайнер Ю.Г.* Динамика неупорядоченных молекулярных твердотельных сред: исследование методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул: Дис. . . д-ра физ.-мат. наук. – Троицк, 2005. – 250 с.
10. *Наумов А.В., Вайнер Ю.Г.* Параметры квазилокальных низкочастотных колебательных мод в стеклах: измерение методами фотонного эха и спектроскопии одиночных молекул // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. – 2006. – Т. 70. – С. 470–472.
11. *Манькин Э.А., Самарцев В.В.* Оптическая эхо-спектроскопия. – М.: Наука, 1984. – 270 с.
12. *Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловаров Н.К., Хабибуллин Б.М.* Магнитная квантовая акустика. – М.: Наука, 1977. – 200 с.
13. *Ахманов С.А., Нихитин С.Ю.* Физическая оптика – М.: Моск. гос. ун-т, 1998. – 665 с.

Поступила в редакцию
17.01.07

Воробьев Артем Юрьевич – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского государственного университета.

E-mail: *Artiyom.Vorobyev@ksu.ru*

Петрушкин Сергей Валериевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *petrushkin@samartsev.com*

Самарцев Виталий Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *samartsev@kfti.knc.ru*