

Антистоксово фемтосекундное фотонное эхо в полимерной пленке

С.В.Петрушкин, В.В.Самарцев

Предложена антистоксова модель, которая объясняет сдвиг при комнатной температуре спектра эхо-сигналов в коротковолновую область по отношению к спектру возбуждающих импульсов при фемтосекундном возбуждении фотонного эха в полимерной пленке, легированной молекулами красителя. Анализируется возможность реализации антистоксова режима когерентного лазерного охлаждения подобных пленок.

Ключевые слова: фотонное эхо, фемтосекундные импульсы, оптическое охлаждение.

1. Введение

В работах [1, 2] были проведены экспериментальные исследования сигналов фемтосекундного фотонного эха при комнатной температуре в полимерной пленке, легированной молекулами красителя. В частности, было обнаружено, что спектры эхо-сигналов сдвинуты в коротковолновую область по отношению к спектрам возбуждающих импульсов. В настоящей работе предложена антистоксова модель, объясняющая поставленные ранее эксперименты [1–3] по фемтосекундному фотонному эху в пленке поливинилбутираля, легированной молекулами фталоцианина.

Спектр первичного фемтосекундного фотонного эха (ПФФЭ), заимствованный из вышеуказанных работ, приведен на рис. 1. Видно, что спектр ПФФЭ сдвинут в коротковолновую сторону на 3.5 нм (60 см^{-1}) по отношению к спектру возбуждения. Это означает, что энергия эхо-фотона больше энергии фотона возбуждения на

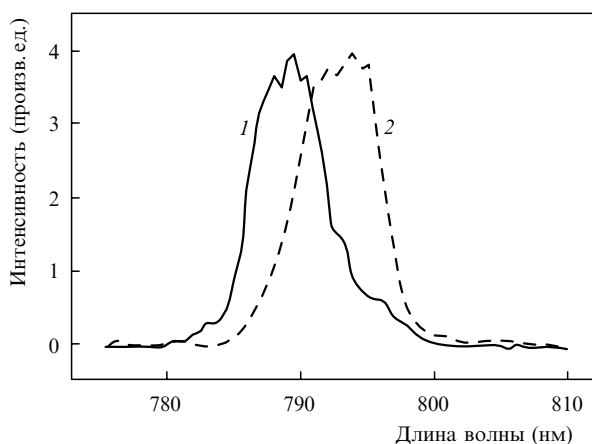


Рис. 1. Спектр первичного эха (1) и сигнал возбуждения, прошедший через образец (2). Спектр снят при комнатной температуре в полимерной пленке, легированной молекулами красителя.

С.В.Петрушкин. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский Тракт, 10/7; e-mail: petrushkin@samartsev.com

В.В.Самарцев. Казанский государственный университет, Россия, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 16; e-mail: samartsev@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 5 июля 2007 г.

энергию фонона, участвовавшего в процессе электрон-фононного возбуждения примесной молекулы красителя. Неоднородная ширина линии $S_0 \rightarrow S_1$ составляет 22 нм (370 см^{-1}) [4], а однородная ширина достигает 5×10^{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.

Следует отметить, что в настоящее время предпринимаются значительные усилия по созданию твердотельного лазерного рефрижератора [5, 6], способного обеспечить охлаждение конденсированных сред от комнатных 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 [6]. Исключение составляет схема, основанная на режиме оптического сверхизлучения [7]. В настоящей работе мы предлагаем новую схему антистоксова режима когерентного лазерного охлаждения с интенсивностью, пропорциональной квадрату числа активных примесных молекул N^2 . Идея обсуждаемого режима охлаждения возникла из анализа результатов вышеуказанных экспериментов по изучению особенностей спектров сигналов фемтосекундного фотонного эха в полимерной пленке.

2. Антистоксова модель формирования фемтосекундного фотонного эха

Молекулы в аморфных матрицах во многих отношениях подобны примесным центрам в кристаллах. Обычно считается, что энергия электронного возбуждения полимерной пленки значительно выше энергии электронных возбуждений молекул-примесей. Поэтому в интересующей нас спектральной области с лазерными импульсами будут взаимодействовать только электроны примесных молекул. Взаимодействием между самими молекулами мы будем пренебрегать, полагая их концентрацию достаточно малой.

Характер спектра примесных молекул определяется электронно-колебательным взаимодействием двух типов: вибранным и электрон-фононным. Первый тип обуслов-

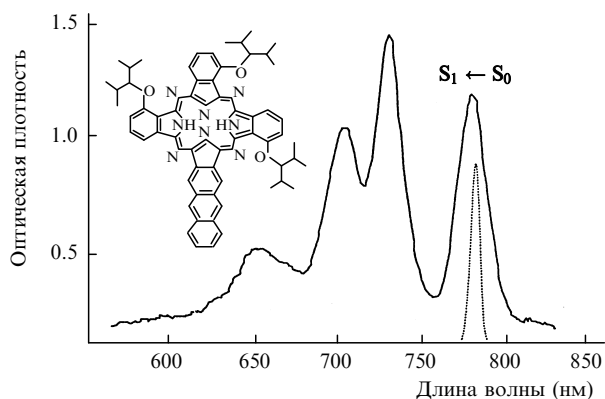


Рис.2. Низкотемпературный спектр оптического поглощения молекул фталоцианина в пленке поливинилбутираля [4]. Слева вверху приведена структурная формула молекулы фталоцианина. На спектре также указана полоса поглощения, соответствующая энергетическому переходу $S_0 \rightarrow S_1$, на котором происходило лазерное возбуждение молекул.

лен взаимным влиянием движения электронов молекулы и ее внутримолекулярных колебаний, а второй тип – взаимодействием движения электронов молекулы с межмолекулярными колебаниями аморфной матрицы. Характер и форма спектральных полос определяются электрон-фононным взаимодействием. Известно [8], что оптическая полоса поглощения света примесной молекулой в аморфной матрице состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) лоренцевской формы, отвечающей переходам в примеси без изменения числа фононов матрицы, и широкого фононного крыла (ФК), которому соответствуют электрон-фононные переходы с рождением или уничтожением фононов матрицы. 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. Какая именно картина будет наблюдаться в спектре, зависит как от силы электрон-фононного взаимодействия, так и от температуры.

Температура существенно влияет на вид спектральной полосы: на соотношение интенсивностей между БФЛ и ФК, на их ширину и форму, на величину сдвига БФЛ. 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, включающие (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_i} , где q_i – волновой вектор фонона, участвующего в энергетическом переходе (см. рис.3).

Поскольку экспериментально установлено [9, 10], что при высоких температурах в подобных системах необратимая дефазировка вызвана взаимодействием примесных молекул с локализованными низкоэнергетическими (низкочастотными) колебательными модами (НЧМ), а константы такого взаимодействия уже при 30 К достигают 110 ГГц [10], то далее будем предполагать, что в исследуемом примесном полимерном образце молекулы

Электронно-колебательные подуровни

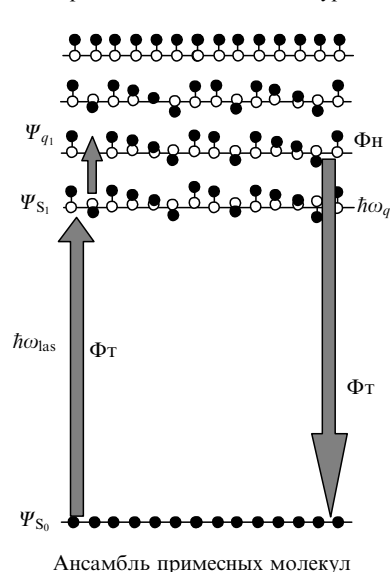


Рис.3. Система энергетических уровней, в которой формируются антистоксовы сигналы свободной поляризации и эха; Φ_T – фотон, Φ_n – фонон, ω_{las} – несущая частота лазерного импульса; ω_q – частота фононного импульса.

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 $S_0 \rightarrow S_1$, измеренную в [1, 2] и равную 5×10^{12} Гц). Поскольку молекула фталоцианина является сложной (см. рис.2 слева вверху), то число ее нормальных колебаний, «подпитываемых» энергией НЧМ, велико. Это позволяет нам интерпретировать резервуар НЧМ как эффективный фононный квантовый генератор (или генератор акустических волн), воздействующий на систему примесных молекул. Поскольку на фемтосекундных временах действия оптического импульса «решеточный» фонон не успевает потерять свою фазу, то такой квантовый «генератор» можно назвать когерентным.

Итак, предположим, что одновременное воздействие на образец лазерного и акустического импульсов эквивалентно воздействию на примесные молекулы некоторого эффективного фотон-фононного генератора когерентных волн. Для простоты сначала ограничимся рассмотрением трехуровневой системы: Ψ_{S_0} , Ψ_{S_1} и Ψ_{q_i} , где Ψ_{S_1} выполняет функцию промежуточного состояния в двухквантовом переходе. Пусть импульс действует в течение короткого промежутка времени Δt , после чего молекула примеси начинает релаксировать в течение времени $t \gg \Delta t$. Временная эволюция примесной молекулы под действием фотон-фононного импульса может быть описана в рамках второго приближения теории возмущений по гамильтониану взаимодействия

$$V_{mn}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{n'} \frac{V_{mn}(\mathbf{k}_{las}) V_{n'n}(\mathbf{q})}{\omega_{las} - \omega_{n'n}} + \frac{V_{mn}(\mathbf{q}) V_{n'n}(\mathbf{k}_{las})}{\omega_q - \omega_{n'n}}, \quad (1)$$

где V_{mn} – матричные элементы оператора взаимодействия; m, n, n' обозначают наборы состояний Ψ_{S_0} , Ψ_{q_i} и Ψ_{S_1} соответственно; \mathbf{k}_{las} – волновой вектор лазерного импульса; \mathbf{q} – волновой вектор фонона; ω_{las} – несущая частота лазерного импульса; ω_q – частота фононного импульса.

Таким образом, в условиях, когда форма каждого импульса предполагается прямоугольной, а длительность оптического и акустического импульсов – одинаковой, взаимодействие каждой активной примесной молекулы с номером j и радиус-вектором \mathbf{r}_j мы можем описать гамильтонианом вида

$$H_{\text{int}}^{\text{eff}} = -\frac{\hbar}{2} \left[\frac{\langle \Psi_{q_1} | \mathbf{p} \mathbf{E}_{0\text{las}} | \Psi_{S_1} \rangle \langle \Psi_{S_1} | H'_{\text{SPH}} | \Psi_{S_0} \rangle}{\omega_{\text{las}} - \omega_{S_0 S_1} + i\Delta\omega_{\text{inh}}} + \frac{\langle \Psi_{q_1} | H'_{\text{SPH}} | \Psi_{S_1} \rangle \langle \Psi_{S_1} | \mathbf{p} \mathbf{E}'_{0\text{las}} | \Psi_{S_0} \rangle}{\omega_q - \omega_{S_0 S_1} + i\Delta\omega_{\text{inh}}} \right] \times [R_+^j e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_j - \omega t)} + R_-^j e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r}_j - \omega t)}]. \quad (2)$$

Здесь $\omega = \omega_{\text{las}} + \omega_q$; частота $\omega_{S_0 S_1}$ соответствует переходу $S_0 \rightarrow S_1$; $\Delta\omega_{\text{inh}}$ – неоднородная ширина линии $S_0 \rightarrow S_1$; $\mathbf{E}_{0\text{las}}$ – амплитуда напряженности электрического поля лазерного импульса; \mathbf{p} – электрический диполь; R_+^j, R_-^j – повышающий и понижающий операторы атомной системы; \mathbf{k} – волновой вектор;

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

– неоператорная часть гамильтониана спин-фононного взаимодействия [11]; $\hbar\omega_{\text{LFM}}$ – энергия взаимодействия активной примесной молекулы с резервуаром НЧМ (значения ω_{LFM} 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 ($|F_{\alpha\beta\gamma\delta}| \leq 1$); $d_{q,\gamma\delta}$ – тензор, характеризующий направление поляризации q -й колебательной моды по отношению к осям молекулы и по отношению к волновому вектору \mathbf{k}_{las} ($|d_{q,\gamma\delta}| \leq 1$).

Опуская детали расчета, методика которого описана в [12], приведем выражение для интенсивности сигнала свободноиндуцированного спада неравновесной электрической поляризации (СНЭП) в направлении волнового вектора \mathbf{k} в единицу телесного угла:

$$I_{\text{FIDEP}}(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k})\gamma^2 \sin^2 \theta \times \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \exp\{i[\mathbf{k} - (\mathbf{k}_{\text{las}} \pm \mathbf{q})](\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}, \quad (4)$$

где $I_0(\mathbf{k})$ – интенсивность спонтанного излучения одиночной примесной молекулы в «антистоксовом» направлении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{las}} + \mathbf{q}$; $\gamma = \tanh(\hbar\omega_{\text{las}}/2k_{\text{B}}T)$; k_{B} – постоянная Больцмана; T – температура образца в градусах Кельвина;

$$\theta \approx \hbar^{-2} \Delta t \left[\frac{\langle \Psi_{q_1} | \mathbf{p} \mathbf{E}_{0\text{las}} | \Psi_{S_1} \rangle \langle \Psi_{S_1} | H'_{\text{SPH}} | \Psi_{S_0} \rangle}{\omega_{\text{las}} - \omega_{S_0 S_1} + i\Delta\omega_{\text{inh}}} \right] \quad (5)$$

– «площадь» импульса эффективного генератора. В (5) из-за малости частоты фононов по сравнению с частотой лазерного импульса ω_{las} отброшен второй член. В результате оценку импульсной площади можно выполнить по формуле

$$\theta \approx \hbar^{-1} \Delta t p_{S_0 S_1} E_0 \frac{\omega_{\text{LFM}}}{\Delta\omega_{\text{inh}}}, \quad (6)$$

где $p_{S_0 S_1}$ – модуль электрического дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$; E_0 – амплитуда напряженности электрического поля фемтосекундного лазерного импульса; ω_{LFM} – частота низкочастотной колебательной моды. Оценим значение E_0 , исходя из известных экспериментальных данных [1, 2]: интенсивность I фемтосекундного лазерного импульса длительностью $\Delta t = 6.5 \times 10^{-14}$ с и энергией 600 мкДж (т. е. 6000 эрг) при активном сечении пучка $S = 3 \times 10^{-2}$ см² составляет 3×10^{18} эрг·с⁻¹·см⁻² (т. е. 3×10^{11} Вт/см²). Тогда $E_0 = (8\pi I/c)^{1/2} = 5 \times 10^4$ В/см. Предполагая, что $p_{S_0 S_1} \approx 10^{-20}$ ед. СГСЕ, $\omega_{\text{LFM}} \approx 10^{12}$ Гц и $\Delta\omega_{\text{inh}} \approx 10^{13}$ Гц, получаем $\theta \approx 10^{-3}$, т. е. существенно меньше единицы, поэтому можно заменить $\sin \theta$ на θ . Обратим внимание на то, что при площади фокусировки пучка $S = 10^{-7}$ см² (как в [13]) мы имеем интенсивность $I = 10^{24}$ эрг·см⁻²·с⁻¹ = 10^{17} Вт/см², а напряженность поля $E_0 \approx 3 \times 10^7$ В/см. В этом случае получаем $\theta \approx 0.5 < 1$, т. е. все равно мы имеем дело с режимом малых импульсных «площадей».

В выражении (4) необходимо провести двойное суммирование по числу активных молекул, 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

$$I_{\text{FIDEP}} = I_0 N^2 \gamma^2 \theta^2 \lambda^2 / 4\pi, \quad (7)$$

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

$$\mathbf{k}_{\text{FIDEP}} = \mathbf{k}_{\text{las}} + \mathbf{q}_{\text{eff}}, \quad (8)$$

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

Аналогичный расчет интенсивности можно провести и для антистоксова фемтосекундного фотонного эха (АФФЭ). Для этого мы соберем наши фотон-фононные импульсы в совокупности пар импульсов, действующих последовательно на резонансную систему. В итоге получим следующее выражение:

$$I_{\text{AFPE}} = I_0 N^2 \gamma^2 \theta^6 \lambda^2 / 64\pi, \quad (9)$$

а условие пространственного синхронизма примет вид

$$\mathbf{k}_{\text{AFPE}} = 2(\mathbf{k}_{\text{las}1} + \mathbf{q}) - (\mathbf{k}_{\text{las}2} + \mathbf{q}), \quad (10)$$

где $\mathbf{k}_{\text{las}1}$ и $\mathbf{k}_{\text{las}2}$ – волновые векторы первого и второго фемтосекундных лазерных импульсов в образованной паре.

В экспериментах [1, 2] волновой вектор фонона \mathbf{q} никак не проявил себя в условиях пространственного синхронизма для сигнала АФФЭ. Объяснение такого факта требует отдельного исследования и выходит за рамки настоящей работы. На наш взгляд, это связано с тем, что в основе модели фонона лежит представление об энергии нормальной моды колеблющейся системы атомов и дан-

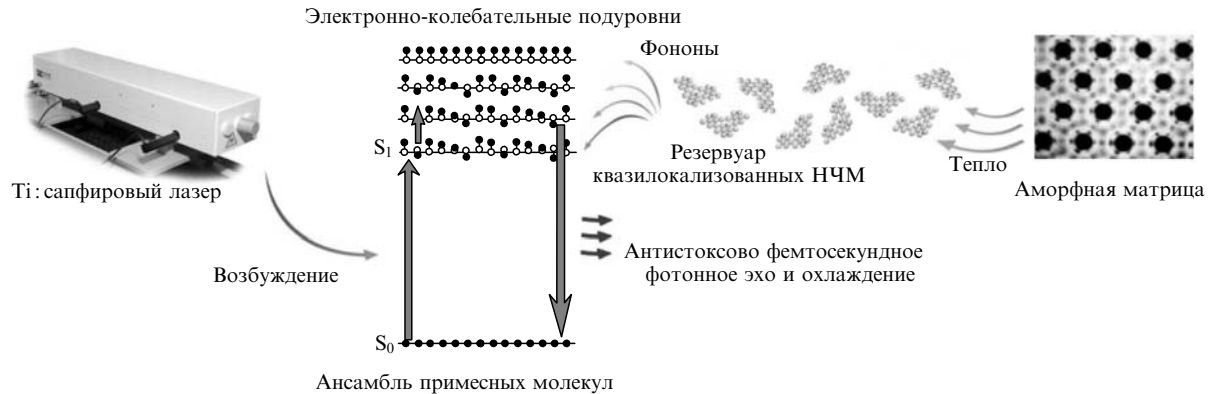


Рис.4. Диаграмма, поясняющая режим фемтосекундного когерентного лазерного охлаждения.

ную энергию рассматривают как частицу. На самом же деле энергия колебаний распределена в реальном пространстве по всей полимерной матрице, а локализована она – в пространстве величин q и ω_q . Поэтому один из вариантов объяснения состоит в том, что поскольку примесные молекулы в аморфной матрице расположены хаотично, то при усреднении по случайным направлениям q для различных колебательных мод этот волновой вектор из условий пространственного синхронизма практически выпадает.

3. Когерентный режим лазерного охлаждения легированных полимерных пленок

Первым важным условием реализации режима лазерного охлаждения является то, что хладагент реального лазерного рефрижератора должен находиться 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, который позволяет на электрон-фононных переходах добиться существования в системе примесей фазовой памяти и обеспечить высокую скорость охлаждения, пропорциональную квадрату числа активных молекул (N^2). Третье условие связано с выбором в качестве «рабочих» примесей именно молекул красителя, обладающих широкой полосой оптического поглощения, благодаря чему широкополосное фемтосекундное возбуждение оказывается полностью задействованным, обеспечивая высокий коэффициент полезного действия.

Холодильный режим работы 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 энергию фонона, охлаждая образец. Мы видим, что охлаждение осуществляется в антистоксовом режиме. Последующее резонансное воздействие на ту же область

образца второго, а затем и третьего фемтосекундных импульсов вызывает испускание в том же режиме сигналов первичного и стимулированного фемтосекундного фотонного эха с охлаждением образца. В условиях существования фазовой памяти они формируются в результате обратимой расфазировки, 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, что в легированных полимерных пленках при высоких температурах необратимая расфазировка обязана своим возникновением существованию практически непрерывной полосы квазилокализованных низкочастотных колебательных мод, частота которых лежит в диапазоне $10-30 \text{ см}^{-1}$ при температуре 30 К (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 ($\Gamma_{\text{hom}} = 5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре [1]). Можно убедиться, что такое соответствие имеет место. С другой стороны, должно быть согласие между полосой частот НЧМ и величиной коротковолнового сдвига спектра эхо-сигнала. В этих условиях происходит непрерывная перекачка энергии из резервуара НЧМ к примесным молекулам. Сказанное можно проиллюстрировать наглядно с помощью рис.4.

4. Заключение

Изложены физические принципы функционирования хладагента в режиме фемтосекундного когерентного охлаждения. Рассмотрены ситуации, связанные с генерацией сигналов свободноиндуцированного спада и фемтосекундных эхо-сигналов. В качестве предварительной проверки возможности реализации 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 оптического 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 реализации обсуждаемого когерентного режима оптического охлаждения имеет важное практическое значение. По нашему мнению, дальнейшие перспективы этого режима охлаждения связаны с многоимпульсными лазерными последовательностями типа WАНУНА [5, 6], позволяющими одновременно сужать однородную ширину линии.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 07-02-00883-а, 06-02-16491-а, 05-02-16003-а, 04-02-81009-Бел-а и 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».

1. Lobkov V.S., Leontiev A.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu., Zuikov V.A. *Laser Phys.*, **17**, 332 (2007).
2. Lobkov V.S., Petrushkin S.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu. *Laser Phys.*, **17**, 647 (2007).
3. Леонтьев А.В., Иванин К.В., Лобков В.С. и др. *Ученые записки Казанского государственного ун-та. Сер. Физико-математические науки*, **148**, 158 (2006).
4. Rebane A.K., Gallus J., Ollikainen O. *Laser Phys.*, **12**, 1126 (2002).
5. Петрушкин С.В., Самарцев В.В. *Твердотельный оптический рефрижератор: проблемы и ожидания* (Казань: изд-во КГУ, 2003).
6. Петрушкин С.В., Самарцев В.В. *Лазерное охлаждение твердых тел* (М.: Физматлит, 2005).
7. Петрушкин С.В., Самарцев В.В. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **66**, 329 (2002).
8. Осадько И.С. *Спектроскопия одиночных молекул* (М.: Физматлит, 2000).
9. Вайнер Ю.Г. *Докт. дисс.* (Троицк, Институт спектроскопии РАН, 2005).
10. Наумов А.В., Вайнер Ю.Г. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **70**, 470 (2006).
11. Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Соловаров Н.К., Хабидуллин Б.М. *Магнитная квантовая акустика* (М.: Наука, 1977).
12. Манькин Э.А., Самарцев В.В. *Оптическая эхо-спектроскопия* (М.: Наука, 1984).
13. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика* (М.: изд-во МГУ, 1998).