

Том 88, Номер 6

ISSN 0367-6765

Июнь 2024

ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



В журнале «Известия Российской академии наук. Серия физическая» публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



НАУКА

— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, номер 6, 2024

К 100-летию со дня рождения профессора Уно Хермановича Копвиллема <i>Г. И. Долгих, С. В. Пранц, С. В. Сазонов, В. М. Чудновский</i>	851
Квантовая оптика и когерентная спектроскопия	
Многопараметрическая квантовая метрология с использованием светлых солитонов <i>А. П. Алоджанц, Д. В. Царёв, С. В. Осипов, М. С. Подошведов, С. П. Кулик</i>	854
Моделирование движения атомов случайными сдвигами частот переходов в методе связанных осцилляторов <i>А. П. Аммосов, Г. В. Волошин, Я. А. Фофанов, И. М. Соколов</i>	862
Оптическая динамика суперкристалла квантовых излучателей V-типа: влияние дефазировки электронных состояний <i>Д. Я. Байрамдурдыев, Р. Ф. Маликов</i>	869
Атомно-фотонный кластер в нелинейной и квантовой оптике <i>А. М. Башаров</i>	876
Особенности биологического действия интенсивных лазерных импульсов на молекулярном уровне <i>А. Н. Бугай</i>	884
Пространственная когерентность экситон-поляритонных конденсатов Бозе—Эйнштейна <i>Н. В. Кузнецова, Д. В. Макаров, Н. А. Асриян, А. А. Елистратов, Ю. Е. Лозовик</i>	889
Тестирование сенсоров на основе частиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er для измерения температуры в биологических средах <i>А. В. Леонтьев, Л. А. Нуртдинова, Е. О. Митюшкин, А. Г. Шмелев, Д. К. Жарков, В. В. Андрианов, Л. Н. Муранова, Х. Л. Гайнутдинов, В. Г. Никифоров</i>	896
Три-эйри пучки и плоскость их автофокусировки <i>Д. В. Проконова, Е. Г. Абрамочкин</i>	902
Метод Клышко для аналоговых фотодетекторов и безэталонное измерение числа фотонов <i>П. А. Прудковский, Д. А. Сафроненков, Г. Х. Китаева</i>	909
Пространственная селективность четырехволнового преобразователя излучения с учетом поворота слоя полидисперсной наносuspension <i>М. В. Савельев, К. Е. Алеферкина</i>	917
Об оптических автоволнах в неравновесных средах <i>С. В. Сазонов</i>	925
Деактивация триплетных состояний металлопорфиринов молекулярным кислородом <i>А. С. Старухин, А. Ю. Ильин, Т. А. Павич</i>	929
Зависимость значений квантовых выходов флуоресценции порфиринов и фталоцианинов от эффектов реабсорбции <i>А. С. Старухин, В. В. Ковгар, В. С. Шершень, Т. А. Павич</i>	935
Генерация терагерцового излучения атомными системами при различных значениях отношения частот компонент воздействующих двухчастотных лазерных полей <i>С. Ю. Стремоухов</i>	941

Люминесценция и лазерная физика

Генерация на ионах молекулярного азота в лазерной плазме <i>В. Ф. Лосев, И. А. Зятиков</i>	947
Флуоресцентное исследование фототрансформации антибиотика в воде <i>Н. П. Безлепкина, О. Н. Чайковская, Е. Н. Бочарникова</i>	952
Фотофизические свойства люминофоров на основе 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксибензолсульфокислоты <i>Е. В. Парфенова, Н. В. Слюсаренко, С. В. Кулагин, А. В. Рогова, Ф. Н. Томилин, Е. А. Слюсарева</i>	960
Эффективность наземного приемного терминала для квантовой связи <i>К. А. Барбышев, А. В. Дуплинский, А. В. Хмелев, В. Л. Курочкин</i>	967
Оптимизированное восстановление частоты следования спутникового квантового сигнала <i>А. Н. Чернов, А. В. Хмелев, В. Л. Курочкин</i>	975
Улучшение оценки длины секретного ключа в канале Спутник—Земля <i>Е. И. Ивченко, А. В. Хмелев, В. Л. Курочкин</i>	981
Системы люминесценции в алмазе на 489 нм <i>С. В. Лепеха, Е. А. Васильев, А. С. Кобузов, Д. А. Зедгенизов</i>	986
Влияние температуры на фотолюминесценцию квантовых точек CdSe/ZnS в биополимерном композите с эритрозином В <i>Н. В. Слюсаренко, М. А. Герасимова, Е. В. Парфенова, Е. А. Слюсарева</i>	991
Фотолюминесценция с квазибелым спектром в кристаллах LiF-UO ₂ с центрами окраски <i>Л. И. Щепина, Н. А. Иванов, В. А. Ерофеева, Л. И. Ружников</i>	997

CONTENTS

Vol. 88, No. 6, 2024

- К 100-летию со дня рождения профессора Уно Хермановича Копвиллема
Г. И. Долгих, С. В. Пранц, С. В. Сазонов, В. М. Чудновский 851

Quantum Optics and Coherent Spectroscopy

- Multiparameter quantum metrology with bright solitons
A. P. Alodjants, D. V. Tsarev, S. V. Osipov, M. S. Podoshvedov, S. P. Kulik 854
- Simulation of atomic motion by random shift of transition frequencies in the method of coupled dipoles
A. P. Ammosov, G. V. Voloshin, Ya. A. Fofanov, I. M. Sokolov 862
- Optical dynamics of a supercrystal of V-type quantum emitters: effects of the electronic states' dephasing
D. Ya. Bayramdurdyev, R. F. Malikov 869
- Atom-photon cluster in nonlinear and quantum optics
A. M. Basharov 876
- Peculiarities of the biological action of intense laser pulses at the molecular level
A. N. Bugay 884
- Spatial coherence of exciton-polaritonic Bose—Einstein condensates
N. V. Kuznetsova, D. V. Makarov, N. A. Asriyan, A. A. Elistratov, Yu. E. Lozovik 889
- NaYF₄: Yb, Er based nanosensors testing for temperature measurements in biological media
A. V. Leontyev, L. A. Nutrdinova, E. O. Mityushkin, A. G. Shmelev, D. K. Zharkov, V. V. Andrianov, L. N. Muranova, Kh. L. Gainutdinov, V. G. Nikiforov 896
- Three-Airy beams and their autofocusing plane
D. V. Prokopova, E. G. Abramochkin 902
- Klyshko method for analog photodetectors and absolute measurement of the photon numbers
P. A. Prudkovskii, D. A. Safronenkov, G. Kh. Kitaeva 909
- Spatial selectivity of the four-wave radiation converter considering the rotation of the polydisperse nanosuspension layer
M. V. Savelyev, K. E. Aleferkina 917
- On the optical autowaves in none-equilibrium media
S. V. Sazonov 925
- Deactivation of triplet states of the metalloporphyrins by molecular oxygen
A. S. Starukhin, A. Yu. Ilyin, T. A. Pavich 929
- Dependence of the values of fluorescence quantum yields for porphyrins and phthalocyanines from the effects of reabsorption
A. S. Starukhin, V. V. Kouhar, V. S. Shershan, T. A. Pavich 935
- Generation of terahertz radiation by atomic systems at different ratios of frequencies between components of interacting two-color laser fields
S. Yu. Stremoukhov 941

Luminescence and Laser Physics

Lasing from molecular nitrogen ions in laser plasma <i>V. F. Losev, I. A. Zyatikov</i>	947
Fluorescent research of antibiotic phototransformation in aqueous solution <i>N. P. Bezlepina, O. N. Tchaikovskaya, E. N. Bocharnikova</i>	952
Photophysical properties of phosphors based on 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)-4-hydroxybenzenesulfonic acid <i>E. V. Parfenova, N. V. Slyusarenko, S. V. Kulagin, F. N. Tomilin, A. V. Rogova, E. A. Slyusareva</i>	960
Ground station efficiency for quantum communications <i>K. A. Barbyshev, A. V. Duplinsky, A. V. Khmelev, V. L. Kurochkin</i>	967
Optimized frequency recovery of the satellite quantum signal <i>A. N. Chernov, A. V. Khmelev, V. L. Kurochkin</i>	975
Improving length estimation of the secret key in satellite-to-ground quantum channel <i>E. I. Ivchenko, A. V. Khmelev, V. L. Kurochkin</i>	981
Luminescence systems in diamond at 489 nm <i>S. V. Lepekha, E. A. Vasilev, A. S. Kobuzov, D. A. Zedgenizov</i>	986
Effect of temperature on photoluminescence of CdSe/ZnS quantum dots in biopolymer composite with erythrosin B <i>N. V. Slyusarenko, M. A. Gerasimova, E. V. Parfenova, E. A. Slyusareva</i>	991
Photoluminescence with quasi-white spectrum in LiF-UO ₂ crystals with color centers <i>L. I. Shchepina, N. A. Ivanov, V. A. Erofeeva, L. I. Ruzhnikov</i>	997



К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА УНО ХЕРМАНОВИЧА КОПВИЛЛЕМА

DOI: 10.31857/S0367676524060018, EDN: PHPAWA

4 октября 2023 года исполнилось 100 лет со дня рождения советского физика профессора Уно Хермановича Копвиллема (04.10.1923—24.09.1991).

Физика была сильнейшей страстью в его жизни. Когда в 1956 г. при поступлении в аспирантуру Казанского университета его будущий научный руководитель спросит 33-летнего абитуриента, почему он хочет заниматься физикой, тот скажет: «А разве есть что-нибудь более интересное?». Добившись возможности заниматься наукой в возрасте, когда другие подумывают о докторской диссертации, Уно Копвиллем энергично наверстывает упущенное время.

Уже в 1958 г. Уно Херманович успешно защищает кандидатскую диссертацию по вопросам магнитного резонанса в твердых телах, а в 1966 г. — докторскую диссертацию.

В 1961 г. У.Х. Копвиллем стал заведующим сектором теоретической физики в Казанском физико-техническом институте АН СССР, который за двенадцать лет вырос с 3 до 50 сотрудников. Усилиями У.Х. Копвиллема в институте было создано новое научное направление — квантовая акустика. Здесь уместно напомнить, что со второй половины пятидесятих годов прошлого века начинается

очередной плодотворный период штурма и натиска в физике. Создаются основы квантовой электроники, знаменитыми детищами которой являются квантовые генераторы — мазеры и лазеры. За создание мазера советским ученым Н. Г. Басову, А. М. Прохорову и американцу Ч. Таунсу в 1964 г. присудили Нобелевскую премию. О том, какую революцию произвели лазеры практически во всех сферах человеческой деятельности, и говорить не нужно. Используя наработанный материал в области квантовой акустики, в 1961 г. У. Х. Копвиллем совместно с В. Д. Корепановым предлагает общую схему акустического мазера — квантового устройства, способного генерировать когерентный ультразвук подобно тому, как лазер генерирует когерентный луч света. Для этого предлагалось использовать инверсную населенность зеемановских подуровней электронных и ядерных спинов. Спустя десятилетие в США был запущен акустический мазер.

Обычно, уже в наше время, имена Уно Хермановича и его ученика Вилена Романовича Нагибарова связывают с предсказанием в 1963 году, одного из красивейших когерентных явлений — фотонного эха. Это верно, но только отчасти. Сам Уно Херманович предпочитал называть данный эффект световым эхом, а не фотонным. Ведь, для объяснения явления не нужно квантовать электромагнитное поле. Достаточно обычного полуклассического подхода, когда резонансная среда описывается уравнениями квантовой механики, а поле лазерного импульса — классическими уравнениями Максвелла. Через год, в 1964 году, американские физики из Колумбийского университета Н. Кёнит, Дж. Абелла и С. Хартман обнаружили фотонное эхо экспериментально. Примечательно, что американские физики в качестве рабочего вещества использовали рубин, который и был предложен в теоретической работе У. Х. Копвиллема и В. Р. Нагибарова.

Следует особо отметить, что световое (фотонное) эхо породило целую область физической науки, связанную с оптической эхо-спектроскопией, возможностью создания систем оптической памяти, оперативной обработки информации и т. д.

Отталкиваясь от физических аналогий, Уно Херманович выдвинул идею детектирования гравитационных волн. Тех самых, что были предсказаны Эйнштейном в 1915 году и, наконец, обнаружены экспериментально в 2015 году. У. Х. Копвиллем предлагал когерентно усиливать гравитационные волны, дошедшие из далекого космоса до нашей планеты, инвертированными спинами. Кроме того, по мысли У. Х. Копвиллема, спины сами могут порождать гравитационное поле в результате когерентного спонтанного излучения гравитонов. В этом случае интенсивность излучения гравитационных волн пропорциональна квадрату числа спинов. Здесь прослеживается явная аналогия с эффектом сверхизлучения Р. Дике. Следует отметить, что исследования У. Х. Копвиллема

в области гравитации получали признание и находили поддержку в кругах известных специалистов, включая В. Б. Брагинского, А. З. Петрова — автора классификации пространств Эйнштейна и др.

В последний период своей научной деятельности, во время работы в Дальневосточном отделении АН СССР с 1975 по 1991 гг., Уно Херманович значительное внимание уделял исследованиям физики океана и сейсмических колебаний земной коры. Им был фактически создан лазерный деформограф, способный регистрировать землетрясения различных магнитуд, а также промышленные и испытательные взрывы в самых отдаленных местах нашей планеты. Кроме того, У. Х. Копвиллем глубоко и серьезно занимался вопросами, связанными с лазерным зондированием атмосферы и поверхностного слоя океана, применениями парамагнитного резонанса для изучения примесей в морской воде, а также структуры течений и осадков. Не последнюю роль в его интересах играли нелинейная акустика морской воды и лазерная медицина.

До конца жизни У. Х. Копвиллема продолжали занимать фундаментальные теории. Метод аналогий широко используется в науке для открытия новых явлений. Однако аналогии, лежащие на поверхности, нечасто открывают нечто кардинально новое. Попытки формализовать оказавшийся столь плодотворным метод аналогий привели Уно Хермановича еще в 1960-е годы к мысли о поиске закономерностей, лежащих глубоко в основе эволюции систем, с помощью теории групп. В то время теория динамической симметрии только зарождалась. Подлинным ее триумфом стал знаменитый «восьмеричный путь» в физике элементарных частиц. Теория динамической симметрии в физике взаимодействия излучения с веществом позволила предсказать и помогла впоследствии обнаружить многие новые эффекты фазовой памяти в совершенно неожиданных системах.

Проводя классификацию физических эффектов на основе алгебр Ли, Уно Херманович высказывал мысль о прогнозировании новых явлений и автоматизации научных исследований. Здесь прослеживается связь с актуальными сегодня вопросами, связанными с искусственным интеллектом.

Сочетать в себе качества признанного специалиста, мыслителя и учителя, способного привлекать талантливую и пытлившую молодежь, дано далеко не каждому. Уно Херманович Копвиллем обладал этим свойством. Трое его учеников стали академиками и членами-корреспондентами РАН, а более пятидесяти защитили докторские и кандидатские диссертации. Семена научной и педагогической мысли, которые когда-то обронил профессор У. Х. Копвиллем, до сих пор дают свои всходы и, без сомнения, будут давать их в будущем.

*Г. И. Долгих, С. В. Пранц, С. В. Сазонов,
В. М. Чудновский*

Квантовая оптика и когерентная спектроскопия

Редакторы тематического выпуска
чл.- корр. РАН **А. В. Наумов**
чл.- корр. РАН **А. А. Калачев**

УДК 538.9

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ МЕТРОЛОГИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕТЛЫХ СОЛИТОНОВ

© 2024 г. А. П. Алоджанц^{1,2*}, Д. В. Царёв^{1,2}, С. В. Осипов³, М. С. Подошведов^{2,4},
С. П. Кулик^{2,5}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет ИТМО», Институт перспективных систем передачи данных,
Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»,
Лаборатория «Квантовая инженерия света», Челябинск, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Череповецкий государственный университет», Лаборатория математического и компьютерного моделирования
наноструктур, Череповец, Россия

⁴ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева — КАИ»,
Казанский квантовый центр, Казань, Россия

⁵ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Физический факультет,
Центр квантовых технологий, Москва, Россия

*e-mail: alexander_ap@list.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Рассмотрена проблема квантовой метрологии одновременного измерения и оценки нескольких фазовых параметров в парадигме современных тенденций развития альтернативной навигации. Исследованы фундаментальные пределы как линейной, так и нелинейной метрологии. Проанализировано влияние потерь на точность квантовой метрологии нескольких фазовых параметров и определены оптимальные пробные состояния для их измерения. Предлагается метод приготовления трехмодовых *NOON*-состояний с использованием светлых атомных солитонов.

Ключевые слова: квантовая метрология, запутанное состояние, светлый солитон, БЭК, предел Гейзенберга, сеть квантовых сенсоров

DOI: 10.31857/S0367676524060022, **EDN:** PHNVGO

ВВЕДЕНИЕ

Квантовая метрология и сенсорика на сегодняшний день являются важным прикладным результатом современных квантовых технологий [1, 2]. Они охватывают фундаментальные научные исследования, связанные с Землей и космосом, мониторингом окружающей среды, поиском природных ископаемых, технологий спутникового позиционирования и навигации (ГЛОНАСС, GPS, Galileo, Beidou) и т. д. [3, 4]. О навигации здесь стоит упомянуть отдельно в связи с объективными ограничениями тех же GPS, ГЛОНАСС и др. систем позиционирования и навигации. А именно, сигналы от этих систем могут быть недоступны под водой, под землей, в густых лесах, они чувствительны к помехам; технологии

обеспечивают положение, но не ориентацию в пространстве. Альтернативная инерциальная навигация, основанная на автономных навигационных системах, может стать как подспорьем для существующих уже систем навигации, так и их заменой на определенном этапе своего развития [5]. С фундаментальной (физической) точки зрения альтернативная навигация также нацелена на измерение времени, ускорения и вращения, гравитационных полей и гравитационных градиентов, а также магнитных полей. В этом отношении существующие методы и подходы квантовой метрологии, применяемые для разработки квантовых стандартов частоты и времени [6], квантовых сенсоров магнитного поля — магнетометров [7], акселерометров [8] должны быть

усовершенствованы с учетом новых возможностей, предоставляемых альтернативной навигацией. Эти возможности главным образом связаны с проведением метрологических измерений в космосе, в условиях микрогравитации. Идея таких измерений достаточно проста и основана на использовании ультрахолодных атомных ансамблей, помещенных в оптические решетки и управляемых электромагнитными импульсами [9], ср. с [10]. В мире развиваются технологии изготовления атомных чипов, содержащих бозе-эйнштейновские конденсаты (БЭК) атомов, которые могут быть задействованы для квантовой метрологии и сенсорики, использующие эффекты гравитации [11, 12]. Соответствующие метрологические схемы, по сути, представляют собой хорошо известные в оптике интерферометры Маха-Цендера, длины плеч которого определяют характерное время (interrogation time), за которое двухуровневые атомы приобретают фазовые набегги, являющиеся объектом тех или иных метрологических измерений [4], ср. с [13, 14]. В частности, по оценкам работы [5] конденсат атомов рубидия в космосе позволит достичь метрологической точности ускорения в $10^{-12} g / \sqrt{Gt}$ (g – константа свободного падения на Земле), что, в свою очередь, позволит проверить слабый принцип эквивалентности для квантовых объектов [15].

В общефизическом плане актуальной задачей является исследование ультрахолодных атомных систем за рамками эффективно двухмодового приближения [16], ср. с [17]. Такие задачи в альтернативной навигации могут возникнуть в силу ее специфики, например, при необходимости одновременного измерения и оценки сразу нескольких параметров, синхронизации результатов измерений распределенных в пространстве сенсоров и т. д. В данной работе будут выявлены основные фундаментальные ограничения точности измерений, которые возникают в результате использования эффективно многомодовых систем в задачах многопараметрических распределенных квантовых измерений. При этом мы не будем ограничиваться только проблемой линейной метрологии, но также обсудим и нелинейную метрологию, которая с недавних пор вызывает повышенный интерес в связи с использованием квантовых состояний ультрахолодных ансамблей атомов [18].

КВАНТОВЫЕ ПРЕДЕЛЫ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

В рамках линейной квантовой метрологии измеряемый фазовый сдвиг ϕ линейно зависит от среднего числа частиц N , т. е. $\phi = \chi N$, где χ — некоторый неизвестный параметр, значение которого необходимо измерить. В случае же нелинейной метрологии речь идет уже о неизвестном нелинейном фазовом сдвиге (определяемом параметром χ) $\phi = \chi N^k$, где $k = 2, 3, \dots$

В обоих случаях можно ввести обобщенный предел Гейзенберга (ОПГ)

$$\sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)} \geq \frac{1}{N^k}. \quad (1)$$

При $k=1$ (1) совпадает с известным пределом Гейзенберга (ПГ), который может быть достигнут с помощью *NOON*-состояний в двухмодовом интерферометре Маха–Цендера (см. например [19]). Процедура измерения, обеспечивающая точность на уровне ПГ, может быть осуществлена в рамках схем детектирования четности [20, 21]. При $k \geq 2$ выражение (1) определяет супергейзенберговский предел (СПГ), который устанавливает предельную точность измерения и оценки неизвестных параметров в рамках нелинейной квантовой метрологии. В этом случае ПГ может быть преодолен даже с помощью пробных глауберовских когерентных состояний за счет кубичной нелинейности среды [22, 23]. В работе [24] было показано, что квантовые светлые солитоны, образующиеся в атомной среде конденсата с отрицательной длиной рассеяния обеспечивают максимальное значение степени $k=3$. Нами также была предложена модель солитонных джозефсоновских контактов (СДК), позволяющая приготовить суперпозицию фоковских состояний, близких к *NOON*-состоянию, но защищенных от потерь небольшого числа частиц [25]. Эти работы могут стать основой для многопараметрической сенсорики и метрологии, которые рассмотрены ниже [26, 27].

Рассмотрим процедуру измерения и оценки d неизвестных фазовых параметров χ_j (см. рис. 1а), выполняемую на основе пробного n -модового ($n = d + 1$)

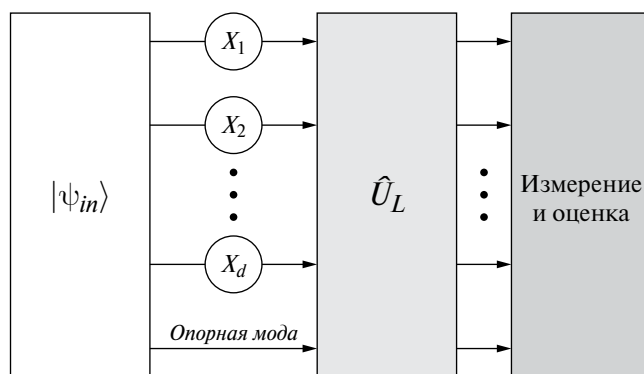


Рис. 1. Схема многопараметрической квантовой метрологии с солитонами. $|\psi_{in}\rangle$ — пробное многочастичное состояние квантовых солитонов, которое эволюционирует с накоплением фаз ϕ_j , содержащих информацию об измеряемых параметрах χ_j ($j = 1, \dots, d$). Оператор $\hat{U}_L$ обозначает линейные преобразования, которые позволяют построить процедуру измерения и оценки неизвестных параметров. Подробности приведены в тексте.

запутанного по пространству $NOON$ -состояния, которое имеет следующий вид:

$$|\psi_{in}\rangle = \varepsilon(|0, N, 0, \dots, 0\rangle + \dots + |0, 0, 0, \dots, N\rangle) + \varepsilon_0|N, 0, 0, \dots, 0\rangle, \quad (2)$$

где параметры $\varepsilon \neq 0$, $\varepsilon_0 = \sqrt{1 - \varepsilon^2 d}$ удовлетворяют условию нормировки состояния $|\psi_{in}\rangle$, которое является пробным для d неизвестных фазовых сдвигов $\phi \equiv \chi N^k$, где $\chi \equiv \{\chi_j\}$ — вектор неизвестных измеряемых параметров, см. рис. 1. В результате (2) преобразуется в состояние

$$|\psi_\chi\rangle = \varepsilon(e^{i\chi_1 N^k}|0, N, 0, \dots, 0\rangle + \dots + e^{i\chi_d N^k}|0, 0, 0, \dots, N\rangle) + \varepsilon_0|N, 0, 0, \dots, 0\rangle. \quad (3)$$

В работе показано, что как пробное состояние (2), так и состояние (3) могут быть получены на основе квантовых светлых солитонов, о которых речь пойдет ниже. В рамках многопараметрической квантовой метрологии интерес вызывает минимизация полной погрешности измерения

$$\sigma_\chi^2 = \sum_{j=1}^d \sigma_{\chi_j}^2, \quad (4)$$

где σ_{χ_j} — погрешность измерения и оценки параметра χ_j в условиях многопараметрической метрологии, которая характеризуется квантовой информацией Фишера (КИФ). В общем случае измерения d параметров с помощью чистых пробных состояний КИФ представляет собой матрицу размера $d \times d$, элементы которой имеют следующий вид:

$$F_{ij} = 4\text{Re} \left[\left\langle \frac{\partial \chi_i \psi_\chi}{\partial \chi_i} \middle| \frac{\partial \chi_j \psi_\chi}{\partial \chi_j} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \chi_i \psi_\chi}{\partial \chi_i} \middle| \psi_\chi \right\rangle \left\langle \psi_\chi \middle| \frac{\partial \chi_j \psi_\chi}{\partial \chi_j} \right\rangle \right], \quad (5)$$

где $|\psi_\chi\rangle$ — некоторое n -модовое состояние (3) с $n \geq d+1$; $\left| \frac{\partial \chi_i \psi_\chi}{\partial \chi_i} \right\rangle \equiv \frac{\partial}{\partial \chi_i} |\psi_\chi\rangle$. Общая точность измерения ограничена квантовой границей Крамера–Рао, которая для $\hat{F} = \{F_{ij}\}$ имеет вид $\sigma_\chi \geq \sqrt{\text{Tr}(\hat{F}^{-1})}$. Подставив (3) в (5), получим $F_{ij} = 4N^{2k} \varepsilon^2 (\delta_{ij} - \varepsilon^2)$, что дает

$$\sigma_\chi \geq \frac{1}{N^k} \sqrt{\frac{d(1 + \varepsilon^2 - d\varepsilon^2)}{2\varepsilon\sqrt{1 - d\varepsilon^2}}}. \quad (6)$$

Таким образом для симметричного $NOON$ -состояния с $\varepsilon = 1/\sqrt{d+1}$ получим:

$$\sigma_\chi \geq \frac{1}{N^k} \sqrt{\frac{d(d+1)}{2}}. \quad (7)$$

Так, в пределе двухмодовой метрологии, при $d=1$ выражение (7) сводится к ОПГ (1). В случае, когда $d>1$ общая точность измерения падает, т. е. $\sigma_\chi > \sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)}$. Предел (7) можно преодолеть с помощью несимметричных $NOON$ -состояний, если положить в (3) $\varepsilon = 1/\sqrt{d+\sqrt{d}}$, см. [28], что приводит к оценке

$$\sigma_\chi \geq \frac{1}{N^k} \frac{\sqrt{d}(\sqrt{d}+1)}{2}. \quad (8)$$

Например, для задач трехмодовой метрологии $d=2$, так что предельная погрешность составляет $\sqrt{3}\sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)}$, в случае симметричного $NOON$ -состояния (3) с $\varepsilon = 1/\sqrt{3}$. Формула (8) при этом дает оценку $\sigma_\chi \geq (1+1/\sqrt{2})\sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)} \simeq \sqrt{2.914}\sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)}$, что предоставляет собой небольшое преимущество точности по сравнению с симметричным $NOON$ -состоянием. В дальнейшем нами используется обозначение $\sigma_{\text{ОС}}^{(k)} = \sqrt{2.914}\sigma_{\text{ОПГ}}^{(k)}$, что соответствует предельной точности на основе оптимального состояния (ОС).

Реальный физический эксперимент по квантовой метрологии неизбежно сопряжен с потерями частиц и сопутствующей декогеренцией. Для моделирования этих процессов мы рассматриваем метод фиктивных делителей пучков (ФДП), согласно которому в каждом плече интерферометра «помещается» по ФДП, отбирающему частицы из системы и обеспечивающему взаимодействие солитонов с окружающей средой. Для простоты будем описывать три ФДП одинаковыми коэффициентами пропускания $0 < \eta \leq 1$, где $\eta=1$ соответствует идеальному случаю квантовой метрологии, когда потери отсутствуют вообще. Предполагается, что каждый ФДП действует на отдельный канал интерферометра, преобразуя соответствующее фоковское состояние следующим образом (см. [29]):

$$|m\rangle \rightarrow \sum_{l=0}^m \sqrt{C_m^l \eta^m (\eta^{-1} - 1)^l} |m-l\rangle \otimes |l\rangle, \quad (9)$$

где m — исходная населенность моды; l — число потерянных частиц; $C_m^l = \frac{m!}{l!(m-l)!}$. Для определенности остановимся на трехмодовой квантовой метрологии, принимая третью моду за опорную. Начальное трехмодовое N -частичное состояние в общем случае можно записать в фоковском базисе в виде

$$|\psi_{in}\rangle = \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^{N-N_1} A_{N_1, N_2} |N_1, N_2, N_3\rangle, \quad (10)$$

где A_{N_1, N_2} — амплитуды фоковских мод такие, что $\sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^{N-N_1} |A_{N_1, N_2}|^2 = 1$; $N_3 = N - N_1 - N_2$.

Эволюция состояния (10) в интерферометре Маха–

Цендера приведет к набегам фаз χ_1 и χ_2 в двух плечах интерферометра относительно третьего, что описывается оператором, $\hat{U}_\chi = \exp \left[i\chi_1 (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1)^k + i\chi_2 (\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2)^k \right]$,

который коммутирует с оператором Крауса, описывающим преобразование (9), [29]. Следовательно, не имеет значения, когда происходит потеря частиц: до, во время или после набег фаз; для удобства будем полагать, что потери имеют место после фазового сдвига, хотя в реальном эксперименте можно ожидать, что именно набег фаз является основным источником потерь. Поскольку нас не интересуют потерянные частицы, мы можем рассмотреть смешанное выходное квантовое состояние, описываемое матрицей плотности

$$\rho = \sum_{l_1=0}^N \sum_{l_2=0}^{N-l_1} \sum_{l_3=0}^{N-l_1-l_2} p_{l_1, l_2, l_3} |\xi_{l_1, l_2, l_3}\rangle \langle \xi_{l_1, l_2, l_3}|; \quad (11)$$

где

$$|\xi_{l_1, l_2, l_3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{p_{l_1, l_2, l_3}}} \times \sum_{N_1=l_1}^{N-l_1-l_3} \sum_{N_2=l_2}^{N-N_1-l_3} A_{N_1, N_2} \sqrt{B_{l_1, l_2, l_3}^{N_1, N_2}} e^{i\chi_1 N_1^k + i\chi_2 N_2^k} |N_1 - l_1, N_2 - l_2, N_3 - l_3\rangle \quad (12)$$

В (12) $B_{l_1, l_2, l_3}^{N_1, N_2} = C_{N_1}^{l_1} C_{N_2}^{l_2} C_{N_3}^{l_3} \eta^N (\eta^{-1} - 1)^l$; $l = l_1 + l_2 + l_3$ — полное число потерянных частиц; $p_{l_1, l_2, l_3} = \sum_{N_1=l_1}^{N-l_1-l_3} \sum_{N_2=l_2}^{N-N_1-l_3} |A_{N_1, N_2}|^2 B_{l_1, l_2, l_3}^{N_1, N_2}$ — вероятность потерять ровно l_1, l_2 и l_3 частиц из каждого из трех каналов интерферометра.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ NOON-СОСТОЯНИЙ И ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТРОЛОГИЯ НА ОСНОВЕ СВЕТЛЫХ СОЛИТОНОВ

Приготовление NOON-состояний (2) с $d > 1$ представляет собой нетривиальную задачу. Мы рассмотрим ее на примере трехмодовых солитонных джозефсоновских контактов (ТМСДК) ($d = 2$), являющихся обобщением модели СДК, разработанной нами в двухмодовом пределе, см. [21, 24]. ТМСДК представляет собой три светлых солитона, расположенных в трех потенциальных ямах и соединенных эффектом Джозефсона по принципу каждый с каждым. Такая система может быть реализована в атомтронике с помощью конденсатов Бозе–Эйнштейна, помещенных в три симметрично расположенные сигарообразные ловушки. Гамильтониан рассматриваемой системы в формализме вторичного квантования имеет вид [24]

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \left\{ \hat{a}_i^\dagger(x) \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{u}{2} \hat{a}_i^\dagger(x) \hat{a}_i(x) \right) \hat{a}_i(x) - \kappa \sum_{j \neq i} \hat{a}_i^\dagger(x) \hat{a}_j(x) \right\}, \quad (13)$$

где $\hat{a}_i^\dagger(x)$ — бозонный оператор рождения частицы в i -й ловушке, подчиняющийся правилу коммутации $[\hat{a}_i^\dagger(x), \hat{a}_j^\dagger(x')] = \delta_{i,j} \delta(x - x')$. Параметр $u = 2\pi |a_{sc}| / a_\perp$ описывает нелинейное (керровское) взаимодействие частиц в пределах одной ловушки атомов конденсата [30]; $a_\perp = \sqrt{\hbar / m \omega_\perp}$ — характерный линейный размер ловушки в поперечном направлении, определяемый массой частиц m и гармонической частотой ловушки $\omega_\perp$ [21, 24, 25]; κ — параметр туннельного взаимодействия частиц между соседними ловушками. Здесь и далее $u, \kappa > 0$, поскольку знаки взаимодействия были учтены в (13) явным образом. Наконец, отметим, что все величины в (13) безразмерны: пространственные переменные нормированы на $a_\perp$, время на $\omega_\perp^{-1}$, а энергия — на $\hbar \omega_\perp$.

Переход от (13) к эффективно трехмодовому гамильтониану может быть выполнен по процедуре, предложенной нами в [31]. Опуская громоздкие выкладки приведем лишь окончательный гамильтониан ТМСДК:

$$\hat{H}_{\text{ТМСДК}} = -\frac{\Lambda}{3N^3} \sum_i (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^3 - \frac{1}{8N} \sum_{i \neq j} \left\{ \sqrt{1 - \hat{z}_{ij}} (1 - 0.21 \hat{z}_{ij}^2) (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i) + \text{э. с.} \right\}, \quad (14)$$

соответствующий трем бозонным модам, $\hat{a}_i \hat{a}_i = \hat{N}_i$ — оператор населенности i -го солитона; $\hat{z}_{ij} = (\hat{a}_j \hat{a}_j - \hat{a}_i \hat{a}_i) / (\hat{a}_j \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_i)$ — оператор разности населенностей i -го и j -го солитонов; $\Lambda = u^2 N^2 / 16\kappa$ — основной параметр, определяющий режимы взаимодействующих солитонов ТМСДК; э. с. обозначает эрмитово-сопряженное слагаемое. Отметим, гамильтониан (14) описывает энергию системы, приходящуюся на одну частицу.

В отсутствие потерь квантовое состояние трех туннельно-связанных солитонов можно записать в фоковском базисе в виде состояния (10) с коэффициентами A_{N_1, N_2} , зависящими от безразмерного времени $\tau = 2\kappa t$ [21, 24, 30]. Эти коэффициенты

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial \tau} A_{N_1, N_2} &= \alpha_{N_1, N_2}(\Lambda) A_{N_1, N_2} + \beta_{N_1, N_2} A_{N_1-1, N_2+1} + \\ &+ \beta_{N_2, N_1} A_{N_1+1, N_2-1} + \beta_{N_2, N_3} A_{N_1, N_2-1} + \\ &+ \beta_{N_3, N_2} A_{N_1, N_2+1} + \beta_{N_3, N_1} A_{N_1+1, N_2} + \beta_{N_1, N_3} A_{N_1-1, N_2}; \end{aligned} \quad (15)$$

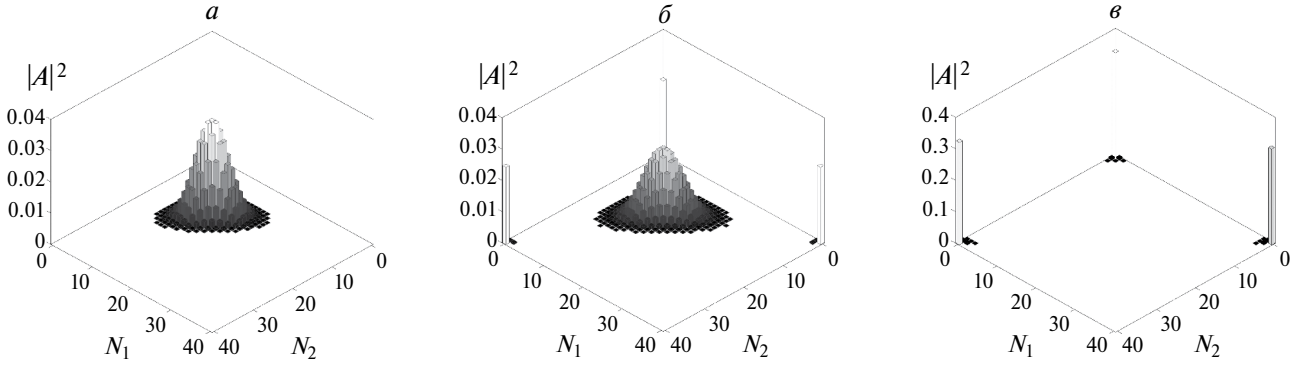


Рис. 2. Распределения основного состояния ТМСДК при (а) $\Lambda = 0$; (б) $\Lambda = \Lambda_{\text{кр}} = 3.34087496$; (в) $\Lambda = 3.345$. $N = 40$.

$$\alpha_{N_i, N_j} = -\frac{\Lambda}{3} \frac{N_i^3 + N_j^3 + (N - N_i - N_j)^3}{N^3}; \quad (16)$$

$$\beta_{N_i, N_j} = -\frac{1}{2N} \frac{1}{N_i + N_j} \times \left[(N_j + 1) \sqrt{N_i(N_i - 1)} \left[1 - 0.21 \left(\frac{N_j - N_i}{N_j + N_i} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + N_i \sqrt{N_j(N_j + 1)} \left[1 - 0.21 \left(\frac{N_j - N_i + 2}{N_j + N_i} \right)^2 \right] \right], \quad (17)$$

Коэффициент $\alpha_{N_i, N_j}(\Lambda)$ в (16) соответствует внутренней энергии взаимодействия частиц ТМСДК с квантовыми числами заполнения $N_1 = N_i$, $N_2 = N_j$ и $N_3 = N - N_i - N_j$ при заданном Λ . Коэффициент β_{N_i, N_j} в (17) характеризует межъямное взаимодействие, которое представляет собой туннелирование атома из i -го солитона в j -й.

Численное решение уравнений (15)–(17) выявило наличие квантового фазового перехода при критическом значении управляющего параметра $\Lambda_{\text{кр}} \approx 3.3$. При этом происходит переход системы от (атомно) когерентного состояния к когерентной суперпозиции фоковских состояний, близких к $NOON$ -состоянию [31]. На рисунке 2 представлены распределения амплитуд $|A_{N_1, N_2}|^2$ основного состояния ТМСДК (10) вблизи критической точки $\Lambda_{\text{кр}}$. Для лучшей визуализации моделирование производилось при $N = 40$, все результаты экстраполируемы и на большее число частиц. Можно видеть, что при $\Lambda < \Lambda_{\text{кр}}$ распределение гауссообразное, что характерно для когерентного состояния, см. рис. 2а. При $\Lambda = \Lambda_{\text{кр}}$ происходит переход в трехмодовое запутанное фоковское состояние, когда все N частиц стремятся заселить состояния $|N_1, 0, 0\rangle$, $|0, N_2, 0\rangle$ и $|0, 0, N_3\rangle$. В этом пределе как гауссоподобное, так и $NOON$ -состояние ТМСДК обладают одинаковой энергией и сосуществуют в когерентной

суперпозиции, см. рис. 2б. Наконец, при $\Lambda > \Lambda_{\text{кр}}$ реализуется основное состояние ТМСДК — трехмодовое $NOON$ -состояние, см. рис. 2в. Отметим, что с ростом N значение $\Lambda_{\text{кр}}$ несколько увеличивается: для $N = 20$ было получено $\Lambda = 3.30272$ [32], тогда как для $N = 40$ $\Lambda = 3.34087496$. Кроме того, с ростом N фазовый переход становится более резким.

Оценим точность квантовой метрологии с состояниями ТМСДК в присутствии потерь небольшого числа частиц. В таком случае КИФ представляет собой матрицу 2×2 , однако вычисление ее элементов не тривиально в случае смешанного состояния (11). Тем не менее, как показано в [33] и что уже использовалось нами в [25], можно вычислить приближенные значения элементов КИФ $\tilde{F}_{ij}$:

$$F_{ij} \leq \tilde{F}_{ij} = 4 \sum_{l_1=0}^N \sum_{l_2=0}^{N-l_1} \sum_{l_3=0}^{N-l_1-l_2} p_{l_1, l_2, l_3} \left[\left\langle \partial_{\chi_i} \xi_{l_1, l_2, l_3} \middle| \partial_{\chi_j} \xi_{l_1, l_2, l_3} \right\rangle - \right. \\ \left. - \left\langle \partial_{\chi_i} \xi_{l_1, l_2, l_3} \middle| \xi_{l_1, l_2, l_3} \right\rangle \left\langle \xi_{l_1, l_2, l_3} \middle| \partial_{\chi_j} \xi_{l_1, l_2, l_3} \right\rangle \right]. \quad (18)$$

Оценки, приведенные в нашей работе [25] для модели СДК показывают, что $\tilde{F}$ и F полностью совпадают в случае $NOON$ -состояния при $\Lambda > \Lambda_{\text{кр}}$, совпадают с точностью 0.5 % при $\Lambda < \Lambda_{\text{кр}}$, но существенно расходятся (до 60 %) вблизи точки фазового перехода $\Lambda \approx \Lambda_{\text{кр}}$. Таким образом, вдали от $\Lambda_{\text{кр}}$ мы можем положить $F \approx \tilde{F}$. Отметим также, что при $\eta = 1$ (в случае отсутствия потерь частиц) $B_{0,0,0}^{N_1, N_2} = 1$ и $B_{l_1, l_2, l_3}^{N_1, N_2} = 0$ для любых $l_{1,2,3} > 0$; в таком случае $\hat{F} = \tilde{F}$. При $\eta < 1$ мы полагаем $\hat{F} \simeq \tilde{F}$ лишь приближенно.

Подставив (11) и (12) в (18), легко получить выражение для $\tilde{F}_{ij}$, которое, однако мы не будем приводить здесь ввиду его громоздкости (см. подробности в [32]). Наконец, вычислив КИФ $\hat{F}$, можно оценить квантовую границу Крамера–Рао

$$\sigma^{(k)} \geq \sqrt{\text{Tr}(\hat{F}^{-1})} \quad (19)$$

для различных k и η . Выражение (19) зависит от коэффициентов A_{N_1, N_2} , описывающих начальное трехмодовое N -частичное состояние. Так, для $NOON$ -состояния все $A_{N_1, N_2} = 0$, кроме $A_{0,0} = A_{N,0} = A_{0,N} = 1/\sqrt{3}$ и в отсутствие потерь, при $\eta = 1$ (19) сводится к ОПГ (1), а при $\eta < 1$ это выражение стремительно деградирует, так что

$$\sigma^{(k)} \geq \frac{\sqrt{3}}{\eta^{N/2} N^k}. \quad (20)$$

С другой стороны, мы можем оценить точность классической метрологии, используя когерентные состояния $|\psi_{in}\rangle$ с гауссовым распределением A_{N_1, N_2} :

$$A_{N_1, N_2} = \frac{9}{2\sqrt{3}\pi N} \exp \left[-\frac{9}{4N} \left(N_1 + N_2 - \frac{2N}{3} \right)^2 - \frac{3}{4N} (N_1 - N_2)^2 \right], \quad (21)$$

при этом (19) сводится к т. н. стандартному интерферометрическому пределу (СИП) при $k = 1$

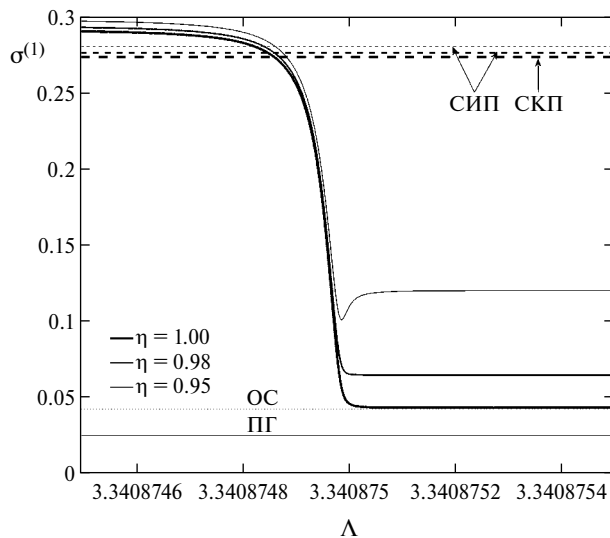


Рис. 3. Зависимость предельной погрешности измерения $\sigma^{(1)}$ от управляющего параметра Λ в окрестности критической точки $\Lambda = \Lambda_{кр}$ для линейной квантовой метрологии с использованием солитонов. Потери частиц характеризуются отклонением коэффициента прозрачности ФДП η от единицы. Число частиц $N = 40$. Предельная линейная квантовая метрология характеризуется СКП ($\sigma_{СКП} = \sqrt{3/N}$) и СИП ($\sigma_{СИП} = \sqrt{3/\eta N}$), которые обозначены пунктирными линиями. Черная точечно-пунктирная линия обозначает точность линейной метрологии, достигаемую с помощью оптимальных состояний $\sigma_{ОС} = \sqrt{2.9/N}$, а тонкая сплошная черная линия соответствует ПГ $\sigma_{ПГ} = 1/N$.

и нелинейному интерферометрическому пределу (НИП) при $k \geq 2$ соответственно:

$$\sigma^{(1)} \geq \sigma_{СИП} = \sqrt{\frac{3}{\eta N}}; \quad \sigma^{(3)} \geq \sigma_{НИП} \approx \sqrt{\frac{27}{\eta N^5}}. \quad (22)$$

Отметим, что при $\eta = 1$, т. е. в отсутствие потерь, (21) сводятся к стандартному квантовому пределу (СКП) $\sigma_{СКП} = \sqrt{3/N}$ и нелинейному квантовому пределу (НКП) $\sigma_{НКП} \approx \sqrt{27/N^5}$ соответственно.

На рис. 3 изображены оценки предельной точности квантовой метрологии с состояниями ТМСДК при $k = 1$ и разных значениях η в зависимости от Λ непосредственно вблизи точки фазового перехода $\Lambda_{кр} = 3.30272$. Наиболее жирные линии на рис. 3 соответствуют пределу $\eta = 1$, характеризующему максимальную точность квантовой метрологии, достигаемую в отсутствие потерь. В частности, жирная пунктирная линия характеризует СКП; тонкая сплошная линия — ПГ [34]. В отсутствие потерь точность $\sigma^{(1)}$ приближается к точности с использованием оптимального состояния. Как можно видеть из рис. 3, точность $\sigma^{(1)}$ превосходит СИП (21) при $\Lambda > \Lambda_{кр}$, т. е. когда ТМСДК готовится в состоянии, близком к $NOON$ -, даже при наличии умеренных потерь.

Важно иметь в виду, что в реальной ситуации нас интересует, разумеется, не сама область фазового перехода, а значения управляющего параметра $\Lambda > \Lambda_{кр}$. Оценим вкратце возможность достижения $\Lambda_{кр}$ на основе экспериментальных данных с солитонами БЭК [31, 35]. Для этого рассмотрим конденсат ^7Li , содержащий мезоскопическое число $N \approx 10^3$ притягивающихся атомов с длиной рассеяния $a_{sc} = -0.21$ нм. В эксперименте [35] использовалась магнитооптическая ловушка с гармонической частотой $\omega_{\perp} = 2\pi \cdot 710$ Гц, обеспечивающая характерный поперечный размер ловушки $a_{\perp} = 1.4$ мкм. При этом плотность конденсата в центре ловушки $n = Na_{\perp}^{-3}$ составит около $3.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а энергия внутриянного взаимодействия частиц $uN = 2\pi |a_{sc}| N / a_{\perp} \approx 1$, либо с учетом нормировки гамильтониана (13) в единицах температуры $UN = uN \cdot \frac{\hbar\omega_{\perp}}{k_b} \approx 34$ нК. Соответственно, для достижения $\Lambda \approx 3.3$ необходимо обеспечить энергию джозефсоновского взаимодействия между ловушками $\kappa \approx 0.02$ или в единицах температуры $K = \kappa \cdot \frac{\hbar\omega_{\perp}}{k_b} \approx 0.68$ нК. Можно видеть, что характерные температуры (энергии) элементов ТМСДК оказываются порядка $10^{-11} - 10^{-8}$ К, что вполне достижимо в современном эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотрена проблема многопараметрической квантовой метрологии на основе светлых атомных солитонов. Определен ОПГ (1) для случая как линейной, так и нелинейной квантовой

метрологии. Впервые рассмотрено получение многомодового *NOON*-состояния на основе таких связанных солитонов. Примечательно, что симметричные многомодовые *NOON*-состояния даже в идеальном случае без потерь демонстрируют ухудшение точности измерения и оценки $d > 1$ фазовых параметров (7). Однако при небольших значениях d метрологическая точность близка к фундаментальному пределу ОПП, установленному в данной работе. Предложена модель трехмодовых солитонных джозефсоновских контактов (ТМСДК), позволяющая получить трехмодовое *NOON*-состояние, подходящее для задачи двухпараметрической метрологии. Показано, что модель ТМСДК демонстрирует квантовый фазовый переход в суперпозицию запутанных фоковских состояний, способных в результате образовывать трехмодовое *NOON*-состояние с мезоскопическим числом частиц. Фазовый переход происходит при некотором критическом значении $\Lambda_{\text{кр}}$ безразмерного параметра Λ , которое достижимо в рамках современных экспериментов со слабосвязанными атомными конденсатами. Показано, что в условиях, близких к критическому значению параметра Λ , точность $\sigma^{(1)}$ приближается к точности метрологии на основе оптимального состояния даже при наличии небольших потерь частиц. Полученные нами результаты открывают новые возможности для решения задач пространственно-распределенной квантовой сенсорики, метрологии, которые могут быть использованы в задачах альтернативной навигации.

Авторы выражают признательность за поддержку, оказанную Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Южно-Уральского государственного университета (соглашение № 075-15-2022-1116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pezzé L., Smerzi A., Oberthaler M.K. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. Art. No. 035005.
2. Degen C.L., Reinhard F., Cappellaro P. // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. Art. No. 035002.
3. Crawford S.E., Shugayev R.A., Paudel H.P. et al. // Adv. Quantum Technol. 2021. V. 4. Art. No. 2100049.
4. Bongs K., Holynski M., Vovrosh J. et al. // Nature Rev. Phys. 2019. V. 1. P. 731.
5. Abend S., Allard B., Arnold A.S. et al. // AVS Quantum Sci. 2023. V. 5. No. 1. Art. No. 019201.
6. Ludlow A.D., Boyd M.M., Ye J. et al. // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87 P. 2.
7. Mitchell M.W., Alvarez S.P. // Rev. Mod. Phys. 2020. V. 92. No. 2. Art. No. 021001.
8. Templier S., Cheiney P., D'Armagnac De Castanet Q. // Sci. Advances. 2022. V. 8. Art. No. eadd3854.
9. Bloch I. // Nature Physics. 2005. V. 1. No. 1. P. 23.
10. Сазонов С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 766; Sazonov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 643.
11. Afanasiev A.E., Kalmykov A.S., Kirtaev R.V. et al. // Opt. Laser Tech. 2022. V. 148. Art. No. 107698.
12. Sewell R.J., Dingjan J., Baumgärtner F. et al. // J. Physics B. 2010. V. 43. No. 5. Art. No. 051003.
13. Царёв Д.В., Нго Т.В., Алоджанц А.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 332; Tsarev D.V., Ngo T.V., Alodjants A.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 257.
14. Сазонов С.В., Устинов Н.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 11; Sazonov S.V., Ustinov N.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 5.
15. Touboul P., Métris G., Rodrigues M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2022. V. 129. No. 12. Art. No. 121102.
16. Anglin J.R., Vardi A. // Phys. Rev. A. 2001. V. 64. No. 5. Art. No. 013605.
17. Калинович А.А., Захарова И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1701; Kalinovich A.A., Zakharova I.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1785.
18. Joo J., Park K., Jeong H. et al. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. Art. No. 043828.
19. Dowling L.P. // Cont. Phys. 2008. V. 49. P. 125.
20. Birrittella R.J., Alsing P.M., Gerry C. C. // AVS Quantum Sci. 2021. V. 3. Art. No. 014701.
21. Tsarev D.V., Arakelian S.M., Chuang Y.-L. et al. // Opt. Express. 2018. V. 26. Art. No. 19583.
22. Maldonado-Mundo D., Luis A. // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. Art. No. 063811.
23. Napolitano M., Mitchell M.W. // New J. Phys. 2010. V. 12. Art. No. 09301.
24. Tsarev D.V., Ngo T.V., Lee R.-K., Alodjants A.P. // New J. Phys. 2019. V. 21 Art. No. 083041.
25. Alodjants A.P., Tsarev D.V., Ngo T.V., Lee R.-K. // Phys. Rev. A. 2022. V. 105. Art. No. 012606.
26. Liu J., Lu X.M., Sun Z., Wang X. // J. Phys. A. 2016. V. 49. Art. No. 115302.
27. Gessner M., Pezzé L., Smerzi A. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 130503.
28. Humphreys P.C., Barbieri M., Datta A., Walmesley I.A. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. Art. No. 070403.
29. Demkowicz-Dobrzanski R., Dorner U., Smith B.J. et al. // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. Art. No. 013825.
30. Raghavan S., Agrawan G.P. // J. Mod. Optics. 2000. V. 47. P. 1155.
31. Tsarev D., Alodjants A., Lee R.-K. // New J. Physics. 2020. V. 22. No. 11. Art. No. 113016.
32. Tsarev D., Osipov S., Lee R.-K. et al. // Phys. Rev. A. 2023. V. 108. Art. No. 062612.
33. Dorner U., Demkowicz-Dobrzanski R., Smith B.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. Art. No. 040403.
34. Humphreys P.C., Barbieri M., Datta A., Walmesley I.A. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. Art. No. 070403.
35. Khaykovich L., Schreck F., Ferrari G. et al. // Science. 2002. V. 296. P. 1290.

Multiparameter quantum metrology with bright solitons**A. P. Alodjants^{1,2*}, D. V. Tsarev^{1,2}, S. V. Osipov³, M. S. Podoshvedov^{2,4}, S. P. Kulik^{2,5}**¹*National Research University ITMO, Institute of Advanced Data Transfer Systems, Saint-Petersburg, 197101, Russia*²*Southern Ural State University, "Quantum Light Engineering" Laboratory, Chelyabinsk, 454080, Russia*³*Cherepovets State University, Laboratory of Mathematical and Computer Modeling of Nanostructures, Cherepovets, 162600, Russia*⁴*Kazan National Research Technical University, Kazan Quantum Center, Kazan, 420111, Russia*⁵*Lomonosov Moscow State University, Quantum Technology Centre, Moscow, 119991, Russia***e-mail: alexander_ap@list.ru*

We consider the problem of quantum metrology with simultaneous measurement of several phase parameters in the framework of current tendencies of development of alternative navigation. The fundamental limits of linear and nonlinear metrology are studied. The effect of losses on the accuracy of quantum metrology for several parameters is revealed. A realistic scenario for preparing three-mode *NOON* states using atomic bright solitons is proposed.

Keywords: quantum metrology, entangled state, bright soliton, BEC, Heisenberg limit, quantum sensor network

УДК 539.186.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ СЛУЧАЙНЫМИ СДВИГАМИ ЧАСТОТ ПЕРЕХОДОВ В МЕТОДЕ СВЯЗАННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. П. Аммосов¹, Г. В. Волошин¹, Я. А. Фофанов², И. М. Соколов^{1,2*}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: sokolov_im@spbstu.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Проведен анализ влияния движения атомов на оптические свойства атомных ансамблей, охлажденных в специальных лазерных ловушках. Исследована возможность учесть смещение атомов в рамках приближения неподвижных связанных осцилляторов, в котором медленное движение моделируется, во-первых, посредством усреднения по их случайному пространственному распределению, а во-вторых, введением случайного сдвига их частот, имитирующих доплеровские эффекты. Прямое сравнение результатов, полученных при учете непрерывного смещения атомов, с модельными выявило весьма ограниченную область применимости последних.

Ключевые слова: коллективный лэмбовский сдвиг, эффект Доплера, диполь-дипольное взаимодействие, дрейф частоты, субизлучение, сильная локализация света

DOI: 10.31857/S0367676524060031, EDN: PHLURB

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физические свойства атомных ансамблей, охлажденных до низких и сверхнизких температур в специальных лазерных ловушках, обуславливают то огромное внимание, которое они привлекают при решении широкого круга задач квантовой информатики, квантовой метрологии, стандартизации частоты и т. п. [1–3]. При этом практически все предложенные схемы применения таких ансамблей, а также большинство методов диагностики основаны на их взаимодействии с электромагнитным излучением, что делает адекватное теоретическое описание этого взаимодействия весьма актуальным.

Сложность построения соответствующих теорий связана с пространственной неупорядоченностью и большой оптической толщиной газовых ансамблей в большинстве используемых ловушек. Еще одной их особенностью является возможность интерференционных эффектов при многократном рассеянии света внутри таких ансамблей (см. обзоры [4–7] и ссылки там).

Способы учета этих факторов существенно различаются в зависимости от плотности атомов. Для разреженных ансамблей, охлаждаемых, например, в магнитооптических ловушках (МОЛ), для которых среднее расстояние между атомами существенно

превышает длину световой волны, наиболее эффективным является так называемый метод случайных блужданий (СБ) [7, 8]. Надежно теоретически он может быть обоснован при использовании диаграммной техники для неравновесных систем [6]. Этот метод позволяет учесть большое число реальных факторов, влияющих на взаимодействие атомов со светом. Сюда относятся большая оптическая толщина, пространственная неоднородность и неупорядоченность ансамбля, движение атомов, возможная оптическая анизотропия, поляризация света и т. п. При использовании этого метода возникают некоторые технические сложности при учете интерференционных явлений, однако они не носят принципиального характера и требуют лишь более трудоемких в вычислительном плане расчетов. Помимо технических, у метода случайных блужданий есть и принципиальные ограничения. Он применим только тогда, когда атомы находятся в волновых зонах друг друга. Это не позволяет учесть, например, рекуррентное рассеяние, когда один фотон при случайных блужданиях несколько раз рассеивается на одном и том же атоме.

Рекуррентное рассеяние для разреженных сред в большинстве ситуаций не играет заметной роли. Однако для плотных ансамблей, в которых вероятность такого рассеяния велика, этот недостаток метода СБ является существенным. Здесь свою эффективность

показал метод связанных осцилляторов (СО). В рамках этого подхода атомный ансамбль рассматривается, по существу, как гигантская квазимолекула, в которой все атомы связаны друг с другом посредством диполь-дипольного взаимодействия.

Техническая сложность такого описания приводит к тому, что уже при исследовании мезоскопических систем задачу упрощают, используя простые “правдоподобные” модели. Одной из них является модель неподвижных атомов. Обычно считается, что, если характерные доплеровские сдвиги частоты меньше естественной ширины атомных переходов, то влияние движения несущественно и им можно пренебречь. Смещение атомов, обусловленное низкой, но конечной скоростью, учитывают усреднением наблюдаемых по случайному пространственному распределению неподвижных рассеивателей. В более точных подходах помимо изменения пространственной конфигурации пытаются также учесть доплеровские сдвиги частот, которые ослабляют эффективность обмена фотонами между атомами. Это обстоятельство учитывают введением для неподвижных атомов случайного сдвига уровней, разного для разных атомов [9, 10].

Основной целью настоящей работы является детальный анализ этого подхода. Мы рассматриваем несколько наиболее интересных эффектов, проявляющихся в холодных газах — коллективный лэмбовский сдвиг, однофотонное субизлучение, диффузионное пленение и сильную локализацию света. Для каждого эффекта мы проводим два расчета — один на основе метода связанных осцилляторов с учетом непрерывного смещения атомов в процессе эволюции ансамбля, второй — тем же методом, но моделируя движение случайными сдвигами частот атомных переходов и усреднением по пространственным конфигурациям. Мы покажем, что упрощенный подход не учитывает ряда существенных факторов, которые имеют место как для разреженных, так и для плотных атомных ансамблей, что может приводить не только к количественным ошибкам, но и к качественно неверным результатам.

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В основе нашего теоретического подхода лежит метод связанных осцилляторов. Впервые он был предложен в работе Фолди [11], а затем подробно обсужден Лаксом [12]. Позже аналогичный подход был использован для анализа различных типов коллективных эффектов, таких как многократное и рекуррентное рассеяние, коллективный лэмбовский сдвиг и коллективный спонтанный распад, сильная (андерсоновская) локализация света и субизлучение [13—25]. Сейчас имеется несколько близких вариантов этого метода. Мы будем использовать вариант модели связанных осцилляторов, сформулированный в рамках последовательного квантового подхода,

описанного в работе [25]. Опуская подробности, отметим лишь основные его особенности.

Используемый вариант основан на решении нестационарного уравнения Шредингера для волновой функции ψ , описывающей состояние замкнутой системы, состоящей из всех атомов и электромагнитного излучения, включая вакуумный термостат при нулевой температуре. Функцию ψ этой системы ищем в виде разложения по собственным функциям гамильтониана невзаимодействующих атомов и света. Рассматривая случай слабого возбуждения и ограничиваясь коллективными состояниями, содержащими не более одного фотона, для амплитуд b_e однократно возбужденных состояний $\psi_e = |g, g, \dots, e, g, \dots, g\rangle$ получаем следующую конечную систему связанных уравнений:

$$\frac{\partial b_e}{\partial t} = \left(i\delta_e - \frac{\gamma}{2} \right) b_e - i \frac{\Omega_e}{2} + \frac{i\gamma}{2} \sum_{e' \neq e} V_{ee'} b_{e'}. \quad (1)$$

Здесь индекс « e » показывает номер атома, возбужденного в состоянии ψ_e а также тот конкретный зеемановский подуровень, который заселен в этом состоянии.

Первое слагаемое в правой части (1) описывает свободную эволюцию независимых атомов. Второе — влияние внешнего возбуждающего лазерного излучения. Частота Раби этого излучения в точке расположения атома e равна Ω_e . Отстройка поля δ_e может быть различна для различных переходов $g \leftrightarrow e$. Такое различие имеет место при наличии, например, внешнего статического электрического или магнитного поля. Его же мы будем вводить для имитации доплеровских эффектов в приближении неподвижных атомов.

Последнее слагаемое в уравнении (1) учитывает резонансное диполь-дипольное взаимодействие атомов, обуславливающее многоатомные коллективные эффекты, имеющие место в исследуемом ансамбле. Матрица $V_{ee'}$ имеет следующий вид:

$$V_{ee'} = -\frac{2}{\gamma} \sum_{\mu, \nu} d_{eg}^{\mu} d_{ge'}^{\nu} \frac{e^{ik_0 r_{ij}}}{\hbar r_{ij}^3} \left\{ \delta_{\mu\nu} \left(1 - ik_0 r_{ij} - (k_0 r_{ij})^2 \right) - \frac{r_{ij}^{\nu} r_{ij}^{\mu}}{r_{ij}} \left(3 - 3ik_0 r_{ij} - (k_0 r_{ij})^2 \right) \right\}. \quad (2)$$

Здесь учтено, что в состояниях e и e' возбуждены соответственно атомы i и j ; d_{eg} — матричный элемент оператора дипольного момента для перехода $g \rightarrow e$, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ и $k_0 = \omega_0 / c$ — волновое число, соответствующее частоте ω_0 этого перехода, c — скорость света в вакууме. Индексы μ или ν обозначают проекции на оси выбранной системы координат.

Размер системы уравнений (1) зависит от структуры энергетических уровней атомов. В данной работе мы рассмотрим V -схему атомных состояний, позволяющую учесть поляризационные эффекты.

Основное состояние характеризуется угловым моментом $J_g = 0$, а возбужденное — $J_e = 1$. При этом возбужденное состояние содержит три зеемановских подуровня, различающихся проекцией углового момента на ось квантования z — $m = -1; 0; 1$. Времена жизни этих состояний одинаковы и равны $\tau_{\text{ат}} = 1/\gamma$.

Даже при такой простой схеме уровней система (1) содержит $3N$ уравнений, где N — число атомов в рассматриваемом ансамбле. По этой причине ее обычно упрощают. Одним из часто используемых упрощений является использование модели неподвижных атомов. При этом система (1) решается численно для различных случайных пространственных конфигураций неподвижных атомов, а доплеровские сдвиги частоты моделируются введением отстроек δ_e , распределенных по гауссову закону и разных для разных атомов.

В настоящей работе, наряду с модельным расчетом, мы будем проводить расчеты, считая атомы движущимися. Мы будем рассматривать диапазон температур типичный для магнитооптических и дипольных ловушек — 30–100 мК. Некоторые расчеты мы проведем для более нагретых ансамблей. При таких температурах импульс атомов значительно больше импульса фотона, что позволяет нам не учитывать изменение скорости, обусловленное отдачей, а также рассматривать движение атомов классическим. Их смещение с течением времени будем задавать явной зависимостью $\vec{r}_i(t) = \vec{r}_{i0} + \vec{v}_i t$. Распределение атомов в начальный момент времени считаем случайным, но, для простоты, в среднем однородным. Скорости атомов в этот момент времени также считаем случайными величинами. Их проекции $v_{i\mu}$ предполагаем распределенными по нормальному закону

$$f(v_{i\mu}) = \exp(-v_{i\mu}^2 / v_0^2) / \sqrt{2\pi v_0^2}. \quad (3)$$

Наиболее вероятная скорость v_0 определяется температурой ансамбля T и массой M атомов: $v_0 = \sqrt{2k_B T / M}$, k_B — постоянная Больцмана. Эта скорость и волновое число k_0 задают доплеровское уширение $\Gamma_D = 2\sqrt{2\ln 2} k_0 v_0$ спектральных линий.

Форма рассматриваемого ансамбля не является существенной для рассматриваемых в этой работе вопросов. Поэтому для простоты будем считать, что атомы движутся внутри объема, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда. Толщина его вдоль луча возбуждения — L . В поперечном сечении это квадрат со стороной $L_\perp$. Для того, чтобы не учитывать возможного ухода атомов из этого объема и связанного с этим изменения концентрации, будем полагать, что на границах объема имеются некоторые воображаемые поверхности, на которых атомы испытывают упругие столкновения.

Систему (1) при сделанных предположениях мы решаем численно, что позволяет нам найти амплитуды $b_e(t)$. На основе вычисленных значений $b_e(t)$ мы можем найти амплитуды всех других состояний,

которые определяют волновую функцию ψ объединенной системы атом–поле (подробнее см. [25]) и, следовательно, свойства как атомного ансамбля, так и рассеянного света. Этот расчет позволяет нам выявить влияние медленного движения на наблюдаемые свойства холодных атомных ансамблей, а сравнение полученных результатов с результатами модельного расчета позволяет определить область применимости последнего. В следующем разделе на основе описанных подходов мы проведем анализ некоторых коллективных эффектов, часть из которых имеет место только в плотных, а часть — как в плотных, так и в разреженных ансамблях.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Первой характеристикой холодных атомных ансамблей, расчет которой мы проведем, будет спектральная зависимость коэффициента поглощения когерентного излучения. Это позволит нам определить такую важную величину, как коллективный лэмбовский сдвиг Δ_L , обусловленный межатомным диполь-дипольным взаимодействием.

Коэффициент поглощения можно рассчитать разными способами. Можно проанализировать пространственную зависимость усредненной атомной поляризации, наводимой монохроматическим излучением [26], которая для однородного в среднем ансамбля будет совпадать с законом убывания амплитуды когерентной составляющей света. Можно также непосредственно исследовать характер поглощения, рассчитывая оптическую толщину ансамбля [27]. Мы провели серию пробных расчетов обоими способами и получили совпадение результатов.

На рис. 1 показана спектральная зависимость мнимой части волнового числа света в среде $k''(\omega)$.

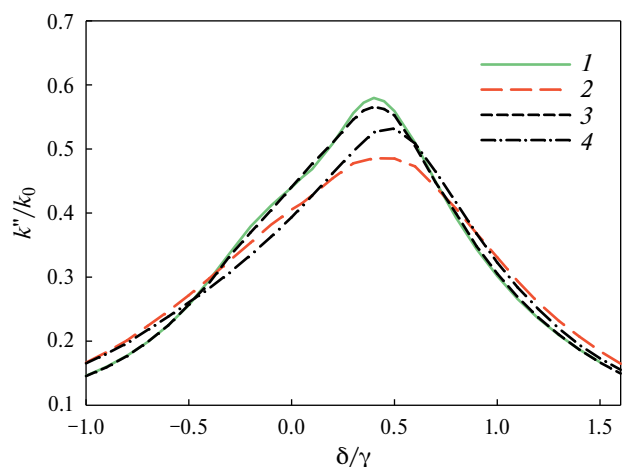


Рис. 1. Сравнение спектров возбуждения атомов в ансамбле, получаемых при моделировании движения доплеровскими сдвигами (кривые 1 и 2) и явном учете смещения атомов с течением времени (кривые 3 и 4), $n = 10^{-1} k_0^3$. Кривые 1 и 3 соответствуют $k_0 v_0 = 0.1\gamma$, кривые 2 и 4 — $k_0 v_0 = 0.5\gamma$.

Коэффициент поглощения нормирован на величину волнового числа резонансного излучения в вакууме k_0 . Расчет проведен для ансамблей с атомной плотностью $n = 0.1k_0^3$. Кривые 1 и 2 получены в модельном расчете, 3 и 4 — при явном учете движения атомов. Двум парам кривых — 1 и 3, и 2 и 4 — соответствуют две температуры ансамбля. Поскольку характер влияния движения определяется соотношением доплеровского и естественного уширения, вместо температур ансамбля на графиках мы будем указывать величину характерного доплеровского сдвига k_0v_0 . Так, кривые 1 и 3 получены для $k_0v_0 = 0.1\gamma$, кривые 2 и 4 — для $k_0v_0 = 0.5\gamma$.

Сравнивая кривые 1 и 3, можно сделать вывод, что моделирование движения случайными сдвигами хорошо воспроизводит спектральную зависимость поглощения для малых скоростей даже в случае больших плотностей, когда коллективные лэмбовские сдвиги соизмеримы с шириной линии атомного перехода. В рассматриваемом случае $\Delta_L = 0.4\gamma$.

При увеличении температуры (кривые 2 и 4) расхождение увеличивается, особенно в области максимума. При том, что форма спектральной кривой и ее сдвиг качественно описываются достаточно хорошо, имеется заметное количественное различие.

Наши расчеты для других плотностей, результаты которых мы здесь не приводим, показали, что по мере уменьшения концентрации атомов диапазон скоростей, для которых моделирование количественно хорошо воспроизводит спектр, расширяется. При плотностях и температурах, характерных для МОЛ, различие лежало в пределах ошибок численного расчета. Таким образом, модель неподвижных атомов со сдвинутыми частотами достаточно хорошо описывает стационарную восприимчивость ансамблей с низкой плотностью и/или при невысоких температурах.

Ситуация меняется при рассмотрении нестационарных процессов, например, при исследовании динамики флуоресценции атомных ансамблей после окончания импульсного возбуждения. Здесь погрешности модельных расчетов проявляются уже для разреженных сред при низких температурах, когда доплеровское уширение в десятки раз меньше естественного. Проблемы использования простой модели при описании нестационарных процессов иллюстрируется рис. 2.

На этом рисунке показана динамика мгновенного времени пленения света $\tau = \tau(t)$ после возбуждения его резонансным излучением. Величина $\tau(t)$ определяется как $\tau(t) = \Gamma(t)^{-1}$, где $\Gamma(t)$ — мгновенная скорость затухания полной интенсивности излучения $I(t)$: $\Gamma(t) = d \ln(I(t)) / dt$.

Расчет проведен для неупорядоченного разреженного ансамбля со средней плотностью атомов $n = 0.005k_0^3$. Возбуждение осуществляется импульсом

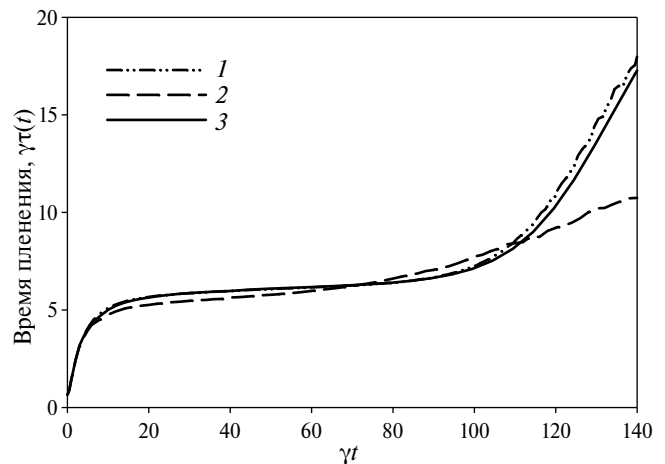


Рис. 2. Динамика мгновенного времени задержки флуоресценции для ансамбля атомов при $k_0v_0 = 0.05$, рассчитанная при моделировании движения доплеровскими сдвигами (1) и учете смещения атомов с течением времени (2). Для сравнения показана кривая 3, соответствующая неподвижным атомам.

прямоугольной формы, длительность которого $T_p = 50\gamma^{-1}$.

Вычисление полной интенсивности, излучаемой по всем направлениям и во всех поляризационных каналах, мы провели, учитывая, что полная излучаемая энергия за некоторый интервал времени равна уменьшению энергии атомной подсистемы. Последняя определяется полной заселенностью всех возбужденных атомных состояний $P_B(t) = \sum_e |b_e(t)|^2$.

Рисунок 2 демонстрирует различия в предсказаниях двух расчетов как на этапе диффузионного пленения (практически горизонтальный участок $\gamma t < 80$), так и на этапе, на котором задержка флуоресценции определяется вкладом двухатомных кластеров, случайно образующихся в неупорядоченной среде [22]. Этому этапу соответствует область времен $\gamma t > 80$.

На этапе диффузионного пленения модельный расчет заметно завышает время пленения. Он предсказывает характерные времена τ_d , практически совпадающие с теми, что наблюдаются для неподвижных атомов (кривая 3). Причиной является неучет для неподвижных атомов дрейфа частоты фотонов при многократном рассеянии в оптически плотной среде. При рассеянии на движущемся атоме фотон испытывает случайный сдвиг частоты порядка k_0v_0 . За счет этого появляется некоторое число нерезонансных фотонов, для которых длина свободного пробега больше, а время пленения меньше, чем резонансных. В случае неподвижных атомов сдвигов частоты при рассеянии не происходит.

Роль дрейфа частоты усиливается при нагревании, что хорошо иллюстрируется рис. 3. На нем показана зависимость диффузионного времени пленения от наиболее вероятной скорости (температуры) для

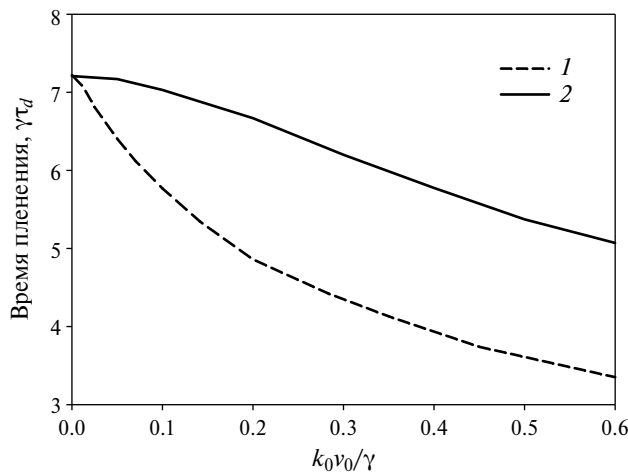


Рис. 3. Сравнение диффузионного времени пленения τ_d , рассчитанного методом связанных осцилляторов с учетом непрерывного смещения атомов (1) и тем же методом, но моделируя движения сдвигами частоты (2).

атомного облака размером $k_0L = 60$ и содержащего $N = 1080$ атомов. Параметр τ_d вычислен для момента времени $\gamma t = 40$ после окончания импульса возбуждения. Кривая 1 рассчитана для движущихся атомов, кривая 2 — результат модельного расчета. Для $k_0v_0 = 0.5\gamma$ времена пленения различаются почти в полтора раза.

Более существенные различия наблюдаются на этапе субизлучения кластеров. Здесь отличие скоростей субизлучения в полтора раза имеет место при температурах МОЛ. Кривые 1 и 2 на рис. 2 получены для $k_0v_0 = 0.05\gamma$.

Усиление различий связано с тем, что в области малых межатомных расстояний существенную роль начинает играть еще один механизм влияния движения, который не учитывается в модели неподвижных рассеивателей со сдвинутыми частотами.

При изменении расстояния между атомами в кластере происходит изменение спектра его энергетических состояний — их энергий и времен жизни. Скорость этого изменения определяется скоростью атомов. При этом для движущихся атомов помимо адиабатических изменений, когда квазимолекула не меняет своего состояния, возможны переходы между разными подуровнями.

Наиболее сильно этот механизм проявляется для плотных сред, в которых есть anomalно долгоживущие состояния и возможен эффект сильной локализации света. Это имеет место, например, в холодных плотных ансамблях, помещенных в магнитное поле [24]. Для таких ситуаций применение модели неподвижных атомов приводит к качественно неверным результатам.

На рис. 4 показана зависимость усредненно-го коэффициента полного пропускания атомного

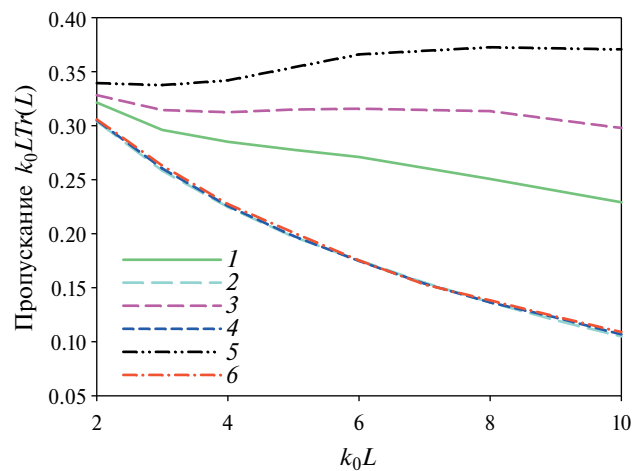


Рис. 4. Зависимость усредненного коэффициента пропускания атомного ансамбля Tr от его толщины k_0L при различных температурах. Для удобства приведен коэффициент пропускания, умноженный на толщину ансамбля k_0LTr . Кривые 1, 3, 5 рассчитаны с учетом непрерывного смещения атомов, 2, 4, 6 — моделирование движения случайными сдвигами частот переходов неподвижных атомов. Пары кривых 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 получены для $k_0v_0 = 0.1\gamma$, $k_0v_0 = 0.025\gamma$ и $k_0v_0 = 0.05\gamma$ соответственно.

ансамбля Tr от его толщины k_0L при различных температурах. Расчет проведен для $k_0L_t = 50$. Плотность атомов $n = 0.2k_0^3$. Величина зеемановского расщепления, вызванного внешним постоянным магнитным полем $\Delta = 100\gamma$. Отстройка частоты излучения от частоты перехода в свободном атоме δ равна 0.5γ . Для удобства интерпретации результатов приведен коэффициент пропускания, умноженный на толщину ансамбля k_0LTr . Пары кривых 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 получены для $k_0v_0 = 0.01\gamma$, $k_0v_0 = 0.025\gamma$ и $k_0v_0 = 0.05\gamma$ соответственно.

Кривые 1, 3 и 5 рассчитаны с учетом непрерывного смещения атомов, 2, 4, 6 — моделирование движения случайными сдвигами частот переходов неподвижных атомов. Хорошо видно качественное расхождение описываемых этими кривыми результатов. Кривые 2, 4 и 6 демонстрируют убывание, близкое к экспоненциальному. Это означает наличие локализации. Но точный расчет (кривые 1, 3, 5) это не подтверждает. Движение атомов при рассматриваемых температурах разрушает эффект локализации.

Причина в том, что наряду с неадиабатическими переходами, для долгоживущих состояний, существование которых и обуславливает локализацию, равновесная заселенность не успевает устанавливаться из-за смещения атомов. Это смещение вызывает непрерывные переходные процессы, которых нет для неподвижных атомов. Таким образом среднее по времени для движущихся атомов оказывается не равно среднему по ансамблю неподвижных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность упростить учет движения атомов в методе связанных осцилляторов. На примере анализа коллективного лэмбовского сдвига, субизлучения, сильной локализации света проведено прямое сравнение результатов, полученных с учетом непрерывного смещения атомов, с результатами предсказываемыми моделью рассеивателей, в которой медленное движение моделируется, во-первых, посредством усреднения по их случайному пространственному распределению, а во-вторых, введением случайного сдвига их частот, имитирующих доплеровские эффекты. Сравнение выявило весьма ограниченную область применимости модельного подхода.

Анализ показал, что причиной этого является ряд эффектов, которые не учитываются в используемой модели. Во-первых, это дрейф частоты света при многократном рассеянии, что модифицирует спектр вторичного излучения. Вторая причина — нестационарные процессы установления равновесия, вызванные смещением атомов. Наконец, движение может вызывать неадиабатические переходы между различными коллективными состояниями.

Проведение исследований поддержано грантом #21-1-1-36-1 Фонда развития теоретической физики и математики БАЗИС. Исследование спектра фотовозбуждения проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-10004). Результаты получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (<http://www.spbstu.ru>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hau L.V.* // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 451.
2. *Bouwmeester D., Ekert A., Zeilinger A.* The physics of quantum information. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
3. *Bloom B.J., Nicholson T.L., Williams J.R. et al.* // Nature. 2014. V. 506. P. 71.
4. *Labeyrie G.* // Modern Phys. Lett. B. 2008 V. 22. P. 73.
5. *Müller C.A., Delande D.* / in: Les Houches 2009—Session XCI: Ultracold Gases and Quantum Information. Oxford University Press, 2011. P. 441.
6. *Kupriyanov D.V., Sokolov I.M., Havey M.D.* // Phys. Reports. 2017. V. 671. P. 1.
7. *Guerin W.* // Adv. Atom. Mol. Opt. Physics. 2023. V. 72. P. 253.
8. *Sokolov I.M., Guerin W.* // JOSA B. 2019. V. 36. P. 2030.
9. *Javanainen J., Ruostekoski J., Li Y., Yoo S.-M.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. Art. No. 113603.
10. *Jenkins S.D., Ruostekoski J., Jennnewein S. et al.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. Art. No. 023842.
11. *Foldy L.L.* // Phys. Rev. 1945. V. 67. P. 107.
12. *Lax M.* // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 287.
13. *Pellegrino J., Bourgain R., Jennnewein S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. No. 133602.
14. *Bromley S.L., Zhu B., Bishof M. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. Art. No. 11039.
15. *Guerin W., Araujo M.O., Kaiser R.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. No. 083601.
16. *Friedberg R., Manassah J.T.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. Art. No. 023839.
17. *Balik S., Win A.L., Havey M.D. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. Art. No. 053817.
18. *Scully M.O.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. Art. No. 243602.
19. *Svidzinsky A.A., Li F., Li H. et al.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 93. Art. No. 043830.
20. *Курапцев А.С., Соколов И.М., Баранцев К.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 293; *Kuraptsev A.S., Sokolov I.M., Barantsev K.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. P. 242.
21. *Курапцев А.С., Баранцев К.А., Литвинов А.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. С. 787; *Kuraptsev A.S., Barantsev K.F., Litvinov A.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 661.
22. *Соколов И.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 7. С. 518; *Sokolov I.M.* // JETP Lett. 2023. V. 117. P. 517.
23. *Skipetrov S.E., Sokolov I.M.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. Art. No. 023905.
24. *Skipetrov S.E., Sokolov I.M.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. Art. No. 053902.
25. *Соколов И.М., Куприянов Д.В., Хэви М.Д.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. С. 288; *Sokolov I.M., Kupriyanov D.V., Havey M.D.* // JETP. 2011. V. 112. P. 246.
26. *Fofanov Ya.A., Kuraptsev A.S., Sokolov I.M., Havey M.D.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. Art. No. 053811.
27. *Chomaz L., Corman L., Yefsah T. et al.* // New J. Phys. 2012. V. 14. Art. No. 055001.

Simulation of atomic motion by random shift of transition frequencies in the method of coupled dipoles

A. P. Ammosov¹, G. V. Voloshin¹, Ya. A. Fofanov², I. M. Sokolov^{1,2*}

¹*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, 190103, Russia*

**e-mail: sokolov_im@spbstu.ru*

We study the influence of atomic motion on the optical properties of atomic ensembles cooled in special laser traps. We analyze the possibility to simulate the continuous displacement of atoms within the framework of motionless coupled dipoles method, in which slow motion is modeled, firstly, by averaging over their random spatial distribution, and, secondly, by introducing a random shift of their frequencies, simulating Doppler effects. A direct comparison of the results obtained for moving atoms with the model ones revealed a very limited range of applicability of the latter.

Keywords: collective Lamb shift, Doppler effect, dipole-dipole interaction, frequency drift, sub-radiance, strong localization of light

УДК 535.2

ОПТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА СУПЕРКРИСТАЛЛА КВАНТОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ V-ТИПА: ВЛИЯНИЕ ДЕФАЗИРОВКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

© 2024 г. Д. Я. Байрамдурдыев¹, Р. Ф. Маликов^{1*}

¹ Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», Уфа, Россия

*e-mail: rfmalikov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Проведено теоретическое исследование оптического отклика двумерного суперкристалла (монослоя) квантовых излучателей с дублетом в возбужденном состоянии на действие непрерывного внешнего поля с учетом дефазировки электронных состояний системы. Вторичное поле, действующее на V-излучатель со стороны других V-излучателей системы, формирует их нелинейность и обеспечивает внутреннюю положительную обратную связь, что приводит к бистабильности, периодическим и аperiodическим автоколебаниям и в том числе хаотическому поведению. При наличии дефазировки мультистабильность оптического отклика сохраняется. Фазовая релаксация приводит к изменению сценария динамики системы от хаоса к периодическим осцилляциям амплитуды поля, т. е. к бифуркации «хаос — предельный цикл» и уменьшению отражательной способности монослоя в линейном и нелинейном режимах.

Ключевые слова: суперкристалл, метаматериал, трехуровневый квантовый излучатель, квантовая точка, монослой, оптическая бистабильность, нелинейная оптическая динамика, автоколебание, хаос, дефазировка

DOI: 10.31857/S0367676524060049, EDN: PHLAMN

ВВЕДЕНИЕ

После открытия графена [1, 2] были синтезированы двумерные (2D) метаматериалы с экстраординарными оптическими и транспортными свойствами, такие как диалкогениды переходных металлов [3–6], гексагональный нитрид бора, черный фосфор и другие неорганические квази-двумерные системы [7–10], а также ван-дер-ваальсовские гетероструктуры смешанной размерности [11], искусственные 2D-суперкристаллы на основе полупроводниковых квантовых точек (ПКТ) [12–14], органические 2D-полимеры [15] и 2D-наноструктуры, составленные из молекул, в определенной последовательности (ДНК, пептиды и т. д.) [16]. Двумерные сверхрешетки на основе графена и периодические решетки ПКТ, представляют особый интерес с точки зрения электронных и оптических приложений [17, 18], поскольку они могут генерировать единенные электромагнитные волны и поглощать свет в широком диапазоне длин волн, от инфракрасного до ультрафиолетового. Современные методы нанотехнологий позволяют создавать такие метаматериалы [19].

Одним из ключевых компонентов плотных двумерных оптических систем является дальнедействующее взаимодействие между излучателями; это приводит ко многим многообещающим эффектам [20–22].

В данной работе мы исследуем нелинейный оптический отклик двумерного суперкристалла, состоящего из трехуровневых квантовых излучателей с дублетом в возбужденном состоянии при наличии дефазировки электронных состояний и это важно для выяснения условий экспериментального наблюдения исследуемого явления. Моделирование влияния фазовой релаксации для явлений сверхизлучения и фемтосекундного и некогерентного фотонного эхо проводилось в работах [23, 24].

Примером модели квантового излучателя V-типа могут быть полупроводниковые квантовые точки с вырожденной валентной зоной в магнитном поле [25], а также асимметричные полупроводниковые квантовые точки, в которых анизотропное обменное взаимодействие электрона и дырки являются причиной дублетного расщепления одноэкситонного состояния (см., например, [26]). В силу высокой плотности квантовых излучателей (КИ) и больших сил осциллятора оптических переходов, диполь-дипольное взаимодействие КИ является определяющим в формировании оптического отклика суперкристалла, обеспечивая положительную обратную связь. В совокупности с нелинейностью КИ это приводит к мультистабильности, автоколебаниям и динамическому хаосу в оптическом отклике этих нанообъектов [20–22].

МОДЕЛЬ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Рассмотрим монослой квантовых излучателей в виде 2D-решетки, с периодом a . Будем считать, что излучатели, составляющие монослой, имеют энергетическую структуру уровней в виде дублета в возбужденном и основном состояниях. Схема энергетических уровней и переходов изолированных квантовых излучателей V-типа представлена на рис. 1.

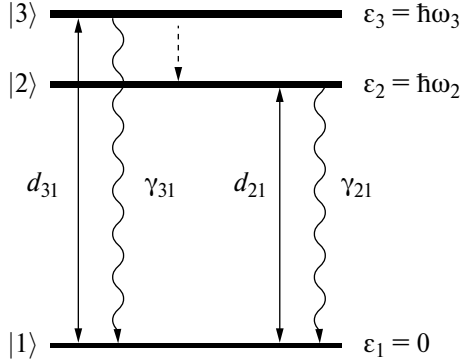


Рис. 1. Схема энергетических уровней и переходов квантового V-излучателя.

Оптические переходы разрешены только между верхними состояниями дублета $|3\rangle$ и $|2\rangle$ и нижним состоянием $|1\rangle$ (V-схема оптических переходов). Эти переходы (сплошные стрелки) характеризуются векторами дипольных моментов переходов d_{31} и d_{21} , которые параллельны друг другу, а значения их вещественны, так что $d_{31} = \mu d_{21} \equiv \mu d$. Верхние дублетные состояния $|3\rangle$ и $|2\rangle$ спонтанно затухают (волнистые стрелки) в основное состояние $|1\rangle$ со скоростями γ_{31} и γ_{21} соответственно, которые подчиняются соотношению $\gamma_{21} = \mu^2 \gamma_{31}$. Предполагается, что частота дублетного расщепления ω_{32} мала по сравнению с частотами оптического перехода $\omega_{31} = \omega_3 - \omega_1$ и $\omega_{21} = \omega_2 - \omega_1$. На монослой падает нормально поляризованная вдоль дипольных моментов переходов плоская волна с частотой ω_0 , квазирезонансная оптический переходом в V-квантовых излучателях. Безызлучательная релаксация в дублете задана константой γ_{32} и на графике показана пунктирной стрелкой.

Оптическая динамика суперкристалла квантовых V — излучателей с учетом дефазировки электронных состояний описывается системой уравнений для элементов матрицы плотности и поля:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{33} &= -(\gamma_{32} + \gamma_{31})\rho_{33} - \Omega\rho_{31} - \Omega^*\rho_{31}, \\ \dot{\rho}_{22} &= \gamma_{32}\rho_{33} - \gamma_{21}\rho_{22} - \mu(\Omega\rho_{21}^* + \Omega^*\rho_{21}), \\ \dot{\rho}_{11} &= \gamma_{31}\rho_{33} + \gamma_{21}\rho_{22} + \Omega\rho_{31}^* + \Omega^*\rho_{31} + \\ &\quad + \mu(\Omega\rho_{21}^* + \Omega^*\rho_{21}), \\ \dot{\rho}_{32} &= -\left[i\Delta_{32} + \frac{1}{2}(\gamma_{31} + \gamma_{32} + \gamma_{21}) + 2\Gamma\right]\rho_{32} - \\ &\quad - \Omega\rho_{21}^* - \mu\Omega^*\rho_{31}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{31} &= -\left[i\Delta_{31} + \frac{1}{2}(\gamma_{31} + \gamma_{32}) + \Gamma\right]\rho_{31} + \\ &\quad + \Omega(\rho_{33} - \rho_{11}) + \mu\Omega\rho_{32}, \\ \dot{\rho}_{21} &= -\left[i\Delta_{21} + \frac{1}{2}\gamma_{21} + \right]\rho_{21} + \mu\Omega(\rho_{22} - \rho_{11}) + \Omega\rho_{32}^*, \\ \Omega &= \Omega_0 + (\gamma_R - i\Delta_L)(\rho_{31} + \mu\rho_{21}). \end{aligned}$$

При выводе уравнений использовано пространственно-однородное приближение, когда элементы матрицы плотности излучателей и поля не зависят от положения излучателя в суперкристалле. Здесь точка над $\dot{\rho}_{ij}$ означает производную по времени, Δ_{31} и Δ_{21} — величины отстройки частоты внешнего поля от частот резонансных переходов, Γ — параметр, отвечающий за дефазировку энергетических состояний квантовых излучателей, зависящую от температуры термостата, Ω — амплитуда Раби действующего поля, которое представляет собой сумму внешнего поля Ω_0 и поля всех остальных квантовых излучателей в месте расположения данного (второе слагаемое) [22]. Таким образом, учитывается полное (запаздывающее) диполь-дипольное КИ-КИ взаимодействие. В силу того, что дипольный момент КИ зависит от степени возбуждения последнего, КИ-КИ взаимодействие также оказывается функцией текущего состояния КИ. Ближнезонная часть КИ-КИ взаимодействия приводит к динамическому сдвигу частот переходов $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ и $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, зависящему от разности населенностей уровней. Дальнезонная же его часть обуславливает коллективную радиационную релаксацию КИ, также зависящую от разности населенностей. Эти два эффекта описываются константами Δ_L (сдвиг) и γ_R (релаксация), причем для монослоя $\Delta_L \gg \gamma_R$. Выражения для констант γ_R и Δ_L зависят от соотношения между размером решетки $N \cdot a$ (N — латеральное число узлов, a — постоянная решетки) и длиной волны излучения $\lambda = 2\pi c / \omega_0$, c — скорость света. Для простой квадратной решетки с размером $N \cdot a \ll \lambda$ (точечная система) величины γ_R и Δ_L даются формулами [20]

$$\gamma_R = \frac{3}{8}\gamma_{31}N^2, \quad (2)$$

$$\Delta_L \approx -3.35\gamma_{31}\left(\frac{\lambda}{a}\right)^3, \quad (3)$$

где $\lambda = \lambda / 2\pi$. В противоположном случае $N \cdot a \gg \lambda$ (протяженная система) [20]

$$\gamma_R \approx 4.51\gamma_{31}\left(\frac{\lambda}{a}\right)^2, \quad (4)$$

$$\Delta_L \approx 3.35\gamma_{31}\left(\frac{\lambda}{a}\right)^3, \quad (5)$$

Как следует из уравнений (2) и (4), константа γ_R для точечной системы зависит от полного числа

V-КИ в решетке, N^2 , в то время как в случае протяженной системы величина γ_R пропорциональна числу V-КИ внутри площади размером λ^2 . Здесь γ_R — сверхизлучательная константа Дике [27–29], отвечающая за коллективную релаксацию V-КИ в монослое.

Параметр Δ_L не зависит от размера системы, в [20] он описывает диполь-дипольное взаимодействие излучателя со всеми остальными в ближней зоне. Последнее взаимодействие вводит в систему сильную обратную связь, для реалистичных систем $\Delta_L \geq 1000\gamma_{31}$ что приводит к дополнительной сильной нелинейности. Также, как и для точечной системы, для плотной протяженной системы ($N \cdot a \gg \lambda$) выполняется условие: $\Delta_L \gg \gamma_R$.

СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ И ДИНАМИКА

Очень важное значение имеет исследование стационарных режимов динамических систем. Анализ стационарного режима представленного в виде графика зависимости полного поля $|\Omega(t)|$ от падающего поля $|\Omega_0|$ позволяет оценить проявление мультистабильности, соответственно оптического гистерезиса, устойчивость и неустойчивость и возможные сценарии поведения динамической системы. Стационарные уравнения можно получить из системы уравнений (1), полагая в них нулю производные по времени. Отметим, что стационарность решения не означает его устойчивость, стационарное решение может быть как устойчивым, так и неустойчивым. Стационарные решения рассматриваемой задачи ($\dot{\rho}_{\alpha\beta} = 0$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$) с учетом фазовой релаксации Γ находятся из следующей системы нелинейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} & Z_{31}(\gamma_{32} - \gamma_{21}) + Z_{32}(\gamma_{32} + 2\gamma_{21}) + 3\mu\rho_{32}\Omega^* + \\ & + 3\mu\rho_{32}^*\Omega = -\gamma_{32} + \gamma_{21}, \\ & Z_{31}(\gamma_{31} + \gamma_{21}) + Z_{32}(\gamma_{31} - 2\gamma_{21}) + 3\rho_{31}\Omega^* + \\ & + 3\rho_{31}^*\Omega = -\gamma_{31} - \gamma_{21}\Omega Z_{31} - \\ & - \left[i\Delta_{31} + 0.5(\gamma_{31} + \gamma_{32}) + \Gamma + \frac{\mu^2|\Omega|^2}{i\Delta_{21} + 0.5\gamma_{21}} \right] \rho_{31} - \\ & - \frac{\mu\Omega^2}{i\Delta_{21} + 0.5\gamma_{21}} \rho_{32}^* = 0, \\ & \mu\Omega Z_{32} - \left[i\Delta_{32} + 0.5(\gamma_{31} + \gamma_{32} + \gamma_{21}) + \right. \\ & \left. + 2\Gamma + \frac{|\Omega|^2}{0.5\gamma_{21} - i\Delta_{21}} \right] \rho_{32} - \\ & - \frac{\mu\Omega^2}{0.5\gamma_{21} - i\Delta_{21}} \rho_{31}^* = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \Omega^* Z_{31} - \frac{\mu\Omega^2}{0.5\gamma_{21} - i\Delta_{21}} \rho_{32} - \\ & - \left[-i\Delta_{31} + 0.5(\gamma_{31} + \gamma_{32}) + \right. \\ & \left. + \Gamma - \frac{\mu^2|\Omega|^2}{0.5\gamma_{21} - i\Delta_{21}} \right] \rho_{31}^* = 0, \\ & \mu\Omega^* Z_{32} - \frac{\mu\Omega^2}{0.5\gamma_{21} + i\Delta_{21}} \rho_{31} - \\ & - \left[-i\Delta_{32} + 0.5(\gamma_{31} + \gamma_{32} + \gamma_{21}) + \right. \\ & \left. + \Gamma + \frac{|\Omega|^2}{0.5\gamma_{21} + i\Delta_{21}} \right] \rho_{32}^* = 0, \\ & \Omega = \Omega_0 + (\gamma_R - i\Delta_L)(\rho_{31} + \mu\rho_{21}). \end{aligned} \quad (7)$$

Для получения системы уравнений (6) были использованы обозначения $Z_{21} = \rho_{22} - \rho_{11}$, $Z_{31} = \rho_{33} - \rho_{11}$ и подстановки $\rho_{22} = \frac{1}{3}(1 - Z_{31} + 2Z_{21})$, $\rho_{33} = \frac{1}{3}(1 + Z_{31} - Z_{21})$, $\rho_{32} = -\frac{\Omega\rho_{21}^* + \mu\Omega^*\rho_{31}}{i\Delta_{32} + 0.5(\gamma_{31} + \gamma_{21} + \gamma_{32}) + 2\Gamma}$.

Систему (6) относительно неизвестных $(Z_{31}, Z_{32}, \rho_{31}, \rho_{21}, \rho_{31}^*, \rho_{21}^*)$ можно представить в матрично-векторной форме

$$M\vec{R} = \vec{R}_0, \quad (8)$$

где $\vec{R} = (Z_{31}, Z_{32}, \rho_{31}, \rho_{21}, \rho_{31}^*, \rho_{21}^*)$ и $\vec{R}_0 = (-\gamma_{31} - \gamma_{21}, -\gamma_{32} + \gamma_{21}, 0, 0, 0, 0)$, M — матрица может быть получена из уравнений (6).

Находя обратную матрицу, можем найти решение этого уравнения

$$\vec{R} = M^{-1}\vec{R}_0. \quad (9)$$

В численных расчетах использовалось следующий набор параметров [18]: $\gamma_{31} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, отношение $\mu = d_{32}/d_{31} = (\gamma_{32}/\gamma_{31})^{1/2}$ для простоты принимается равным единице. Величины γ_R и Δ_L зависят от отношения λ/a . Принимая $\lambda \approx 100\text{--}200 \text{ нм}$ и $a \approx 10\text{--}20 \text{ нм}$, получаем следующие оценки: $\gamma_R \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $\Delta_L \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Соответственно, положим $\gamma_R = 100\gamma_{31}$ и $\Delta_L = 1000\gamma_{31}$. В дальнейшем скорость спонтанного излучения γ_{31} будем использовать в качестве единицы измерения всех величин, имеющих размерность частоты, в то время как γ_{31}^{-1} используется в качестве единицы измерения времени. Оставшиеся два параметра — это расщепление дублета Δ_{32} и скорость релаксации γ_{32} в канале дублета $3 \rightarrow 2$. Оптический отклик системы очень чувствителен к этим двум параметрам, которые могут быть настроены в эксперименте, например, с помощью магнитного поля или температуры, по этой причине они считаются переменными величинами. Канал релаксации $3 \rightarrow 2$ обеспечивает дополнительную настраиваемую степень свободы, которая может

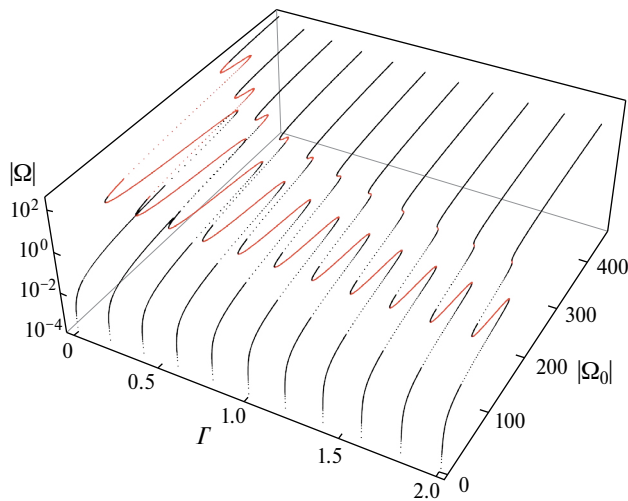


Рис. 2. Стационарные решения при учете фазовой релаксации.

использоваться для настройки оптического отклика монослоя V-излучателей.

На рис. 2 приведены стационарные решения при изменении фазовой релаксации. Следует отметить, что кроме нестабильных ветвей с отрицательным наклоном, существуют нестабильные участки на ветвях с положительным наклоном, которые исчезают при наличии фазовой релаксации.

Далее исследовали влияние фазовой релаксации на динамику и спектр оптического отклика суперкристалла. На рис. 3 показаны графики величины поля от значений входного поля для следующих параметрах монослоя и поля $\gamma_R = 100\gamma_{31}$, $\Delta_L = 1000\gamma_{31}$, $\gamma_{32} = 0.05\gamma_{31}$ при различных значениях константы фазовой релаксации Γ .

Величина расщепления равна $\Delta_{32} = 40\gamma_{31}$. Возбуждение излучателей проводится в центр дублета электронного перехода $\Delta_{31} = \Delta_{32}/2$. Значение поля $\text{Re}\Omega_0 = 40\gamma_{31}$.

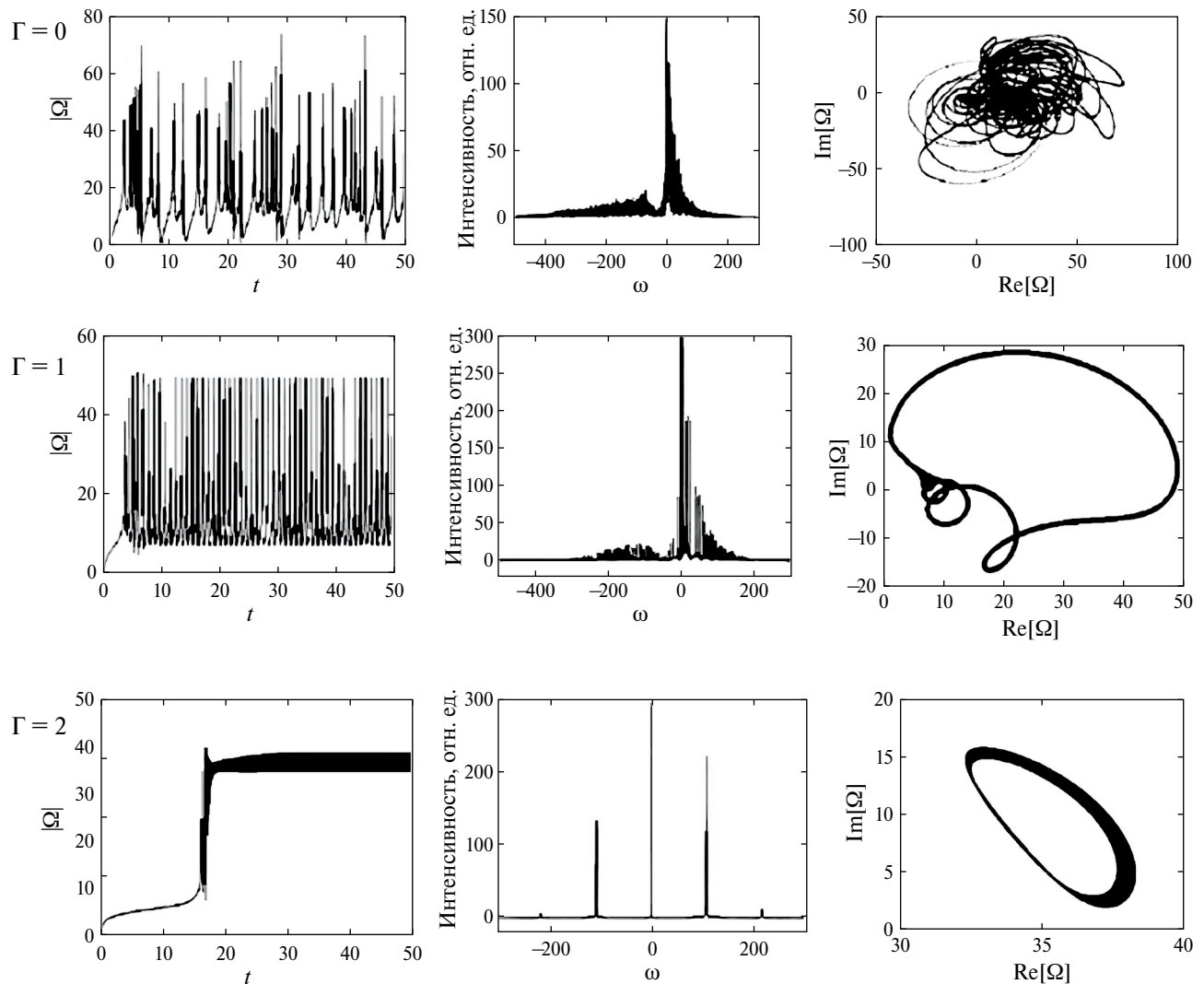


Рис. 3. Динамика и спектр оптического отклика суперкристалла при наличии фазовой релаксации.

При таком возбуждении мы наблюдаем оптические отклики суперкристалла, представленного на рис. 3: слева — динамика абсолютной величины $|\Omega|$ амплитуды Раби поля в монослое, в центре спектр излучения, справа фазовая диаграмма ($\text{Re}\Omega, \text{Im}\Omega$) при различных значениях фазовой релаксации Γ .

В отсутствие фазовой релаксации (верхний ряд) динамика отклика представляет нерегулярные осцилляции поля, их спектры представляют собой непрерывный набор частот излучения, фазовая траектория в диаграмме хаотична. Мы наблюдаем хаотичный режим излучения. Фазовая релаксация регулирует колебания поля (средний ряд), динамическая система переходит в аттрактор режима периодических осцилляций, с дискретным множеством эквидистантных наборов частоты излучения. При дальнейшем увеличении фазовой релаксации амплитуда периодических колебаний аттрактора и набор частот излучения убывает, а расстояние между частотами излучения (эквидистантность) увеличивается (нижний ряд). При увеличении дефазировки электронных состояний Γ происходит изменение режима движения системы от хаотического к предельному циклу, т. е. система испытывает бифуркацию. «хаос — предельный цикл».

ОТРАЖЕНИЕ

Отраженное и прошедшее поля задаются выражениями:

$$\Omega_{refl} = \gamma_R (\rho_{31} + \mu \rho_{21}), \quad (10a)$$

$$\Omega_{tr} = \Omega_0 + \gamma_R (\rho_{31} + \mu \rho_{21}), \quad (10б)$$

Коэффициент отражения R и пропускания T определяются следующим образом:

$$R = \left| \frac{\Omega_{refl}}{\Omega_0} \right|^2, \quad T = \left| \frac{\Omega_{tr}}{\Omega_0} \right|^2. \quad (11)$$

Рассмотрим линейный режим отражения ($|\Omega_0| \ll 1$, $\rho_{11} \approx 1$). С этой целью удержим в уравнениях для ρ_{31} и ρ_{21} лишь линейные по Ω_0 слагаемые. Подставляя в коэффициент отражения R светового потока линейное решение уравнений для ρ_{31} и ρ_{21} , получаем аналитическое выражение для коэффициента отражения R .

$$R = \gamma_R \frac{\left| \frac{1}{i\Delta_{31} + \frac{1}{2}(\gamma_{31} + \gamma_{32}) + \Gamma} + \frac{\mu^2}{i\Delta_{21} + \frac{1}{2}\gamma_{21} + \Gamma} \right|^2}{\left| 1 + (\gamma_R - i\Delta_L) \frac{1}{i\Delta_{31} + \frac{1}{2}(\gamma_{31} + \gamma_{32}) + \Gamma} + \frac{\mu^2}{i\Delta_{21} + \frac{1}{2}\gamma_{21} + \Gamma} \right|^2}$$

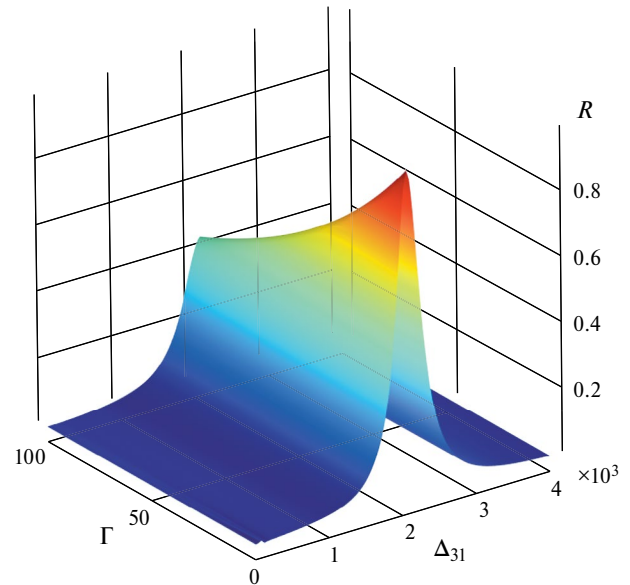


Рис. 4. Влияние дефазировки на линейный коэффициент отражения R , являющийся функцией отстройки от резонанса Δ_{31} . Значение дублетного расщепления $\Delta_{32} = 200$.

На рис. 4 приведен график зависимости коэффициента отражения с учетом дефазировки состояний (для слабого внешнего поля) как функция отстройки от резонанса Δ_{31} . Виден пик отражения ($R \approx 1$) в области $\Delta_{31} \approx 2\Delta_L$.

Здесь показана полевая зависимость коэффициента отражения R для набора значений отстройки от резонанса Δ_{31} . Как видно, поведение R существенно зависит от Δ_{31} .

$\Omega_{refl} = \gamma_R(\rho_{31} + \mu\rho_{21})$ — Раби амплитуда отраженного поля, в области резонанса, перенормированного полем в ближней зоне, т. е. $\Delta_{31} = \Delta_L = 1000\gamma_{31}$.

Полное отражение монохроматического излучения от суперкристалла можно объяснить тем, что вторичное поле, создаваемое диполями монослоя противофазно падающему полю, поэтому проходящее поле гасится и мы имеем полное отражение. Это отражение является уникальным свойством для монослоя, в этом смысле оно сходно с отражением от металлического зеркала, где отражение идет на слое порядка длины. Отличие заключается в том, отражение от металлического зеркала не зависит от увеличения интенсивности падающего поля. Для монослоя бистабильное зеркало начинает пропускать излучение, если мощность внешнего излучения больше интенсивности вторичного поля.

Из графика следует, что R имеет максимум при $\Delta_{31} = 2400\gamma_{31}$, причем, в этой точке R близок к единице, т. е. монослой практически полностью отражает падающее поле. Тот факт, что это происходит не при перенормированном ближним полем резонансе $\Delta_{31} = 1200\gamma_{31}$, как можно было ожидать,

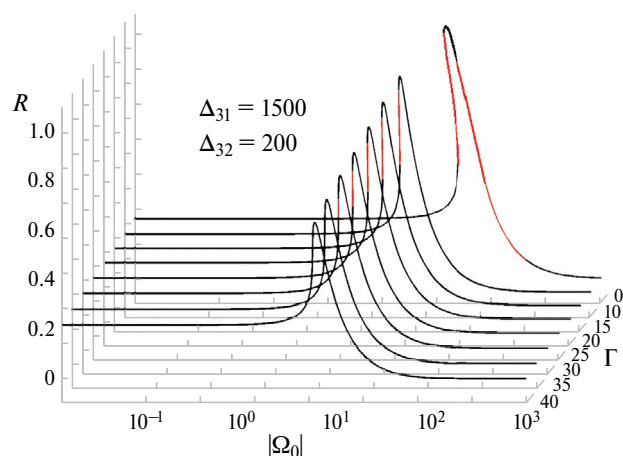


Рис. 5. Нелинейный коэффициент отражения R суперкристалла от интенсивности при разных значениях Γ дефазировки энергетических состояний. Темные (красные) линии отвечают устойчивым (неустойчивым) участкам коэффициента отражения R .

имеет простое объяснение: система с V-конфигурацией оптических переходов представляет собой два осциллятора, связанных ближним полем, что и является причиной сдвига частоты, при которой R имеет максимум.

На рис. 5 представлены графики зависимости коэффициента нелинейного отражения R от величины входного поля при различных значениях дефазировки (фазовой релаксации) энергетических состояний вблизи истинного резонанса, которая учитывается величиной отстройки. Более того, в некотором диапазоне изменения Δ_{31} коэффициент отражения R является трехзначной функцией $|\Omega_0|$, что означает бистабильность.

Влияние дефазировки энергетических состояний Γ приводит исчезновению бистабильности и к уменьшению отражательной способности суперкристалла.

Для анализа устойчивости мы использовали метод показателей Ляпунова. Другим свойством нашего монослоя, является его большая (почти стопроцентная) способность отражения в определенной полосе частот, т. е. в данной полосе частот монослой работает как идеальное нанометровое зеркало, причем отражение может резко меняться при небольшом изменении амплитуды поля (бистабильность).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено теоретическое исследование оптического отклика суперкристалла квантовых точек V-типа с учетом дефазировки электронных состояний. Учтено дипольно-дипольное взаимодействие излучателей. Данное взаимодействие, в силу его зависимости от текущего квантового состояния излучателя, обеспечивает положительную обратную связь, которая вместе с нелинейностью

самих излучателей приводит к мультистабильности, периодическим и аperiodическим автоколебаниям и динамическому хаосу в оптическом отклике монослоя. Динамические системы суперкристаллов состоящие из ПКТ V-типа, могут быть проанализированы методами нелинейной динамики [30, 31, 33].

В определенной полосе частот монослой полностью отражает падающее поле, т. е. является идеальным зеркалом в нанометровом диапазоне, которое, кроме того, бистабильно.

Исследование влияния фазовой релаксации на оптическую динамику показывает, что мультистабильность оптического отклика сохраняется. Фазовая релаксация приводит к изменению сценария динамики системы от хаоса к периодическим осцилляциям амплитуды поля, т. е. к бифуркации «хаос — предельный цикл». Дефазировка также уменьшает отражательную способность монослоя в линейном и нелинейном режимах.

Суперкристаллы квантовых точек V-типа, являются перспективными объектами для применений в нанопотонике [10, 32]. В качестве реализации подобной системы может рассматриваться суперкристалл из ПКТ с вырожденной валентной зоной, в частности ПКТ CdSe и CdTe, помещенный в магнитное поле [25, 26].

Авторы выражают глубокую благодарность и признательность В. А. Малышеву за обсуждение работы и консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.*
2. *Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R. et al. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109.*
3. *Manzeli S., Ovchinnikov D., Pasquier D. et al. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 17033.*
4. *Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. // УФН 2018. Т. 188. С. 3; Chernozatonskii L.A., Artyukh A.A. // Phys. Usp. 2018. V. 61. P. 2.*
5. *Back P., Zeytinoglu S., Ijaz A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. Art. No. 037401.*
6. *Scuri G., Zhou Y., High A.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. Art. No. 037402.*
7. *Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T. et al. // Mater. Today. 2012. V. 15. P. 564.*
8. *Bhimanapati G.R., Lin Z., Meunier V. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. Art. No. 11509.*
9. *Tan C., Cao X., Wu X.J. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6225.*
10. *Solntsev A.S., Agarwal G.S., Kivshar Y.S. // Nature Photon. 2021. V. 15. P. 327.*
11. *Jariwala D., Marks T.J., Hersam M.C. // Nature Mater. 2017. V. 16. P. 170.*

12. Evers W.H., Goris B., Bals S. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2317.
13. Baranov A.V., Ushakova E.V., Golubkov V.V. et al. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 506.
14. Ushakova E.V., Cherevkov S.A., Litvin A.P. et al. // J. Phys. Chem. 2016. V. 120. P. 25061.
15. Liu W., Luo X., Bao Y. et al. // Nature Chem. 2017. V. 9. P. 563.
16. Mu P., Zhou G., Chen C.L. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2018. V. 15. P. 153.
17. Бабина О.Ю., Глазов С.Ю., Федулов И.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 1. С. 30; Babina O.Yu., Glazov S.Yu., Fedulov I.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 1. P. 22.
18. Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Хасанов О.Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 302; Samartsev V.V., Mitrofanova T.G., Khasanov O.Kh. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 216.
19. Zheludev N.I. // Science. 2010. V. 328. P. 582.
20. Ryzhov I.V., Malikov R.F., Malyshev A.V., Malyshev V.A. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. No. 3. Art. No. 033820.
21. Ryzhov I.V., Malikov R.F., Malyshev A.V., Malyshev V.A. // J. Optics. 2021. V. 23. Art. No. 115102.
22. Байрамдурдыев Д.Я., Маликов Р.Ф., Рыжов И.В., Малышев В.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 2(8). С. 269; Bairamdurdyev D.Ya., Malikov R.F., Ryzhov I.V., Malyshev V.A. // JETP. 2020. V. 131. No. 2. P. 244.
23. Маликов Р.Ф. Математическое моделирование кооперативных когерентных эффектов в спектроскопии: монография. Уфа: Изд-во «Гилем», 2006. — 206 с.
24. Федянин В.В., Каримуллин К.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 361.
25. Efros A.L., Rosen M., Kuno M. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 7. P. 4843.
26. Stufler S., Machnikowski P., Ester P. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. Art. No. 125304.
27. Dicke R.H. // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 99.
28. Маликов Р.Ф., Трифонов Е.Д., Зайцев А.И. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 65; Malikov R.F., Trifonov E.D., Zaitsev A.I. // Sov. Phys. JETP. 1979. V. 49. P. 33.
29. Benedict M.G., Ermolaev A.M., Malyshev V.A. et al. Super-radiance: multiatomic coherent emission. Bristol: IOP Publ., 1996.
30. Andronov A.A., Vitt A.A., Khaikin S.E. Theory of oscillators. New York: Pergamon Press, 1966.
31. Guckenheimer J., Holmes P. Nonlinear oscillations, dynamical systems and bifurcations of vector fields. Berlin: Springer, 1986.
32. Ding F., Bozhevolnyi S.I. // Mater. Today. 2023. V. 71. P. 63.
33. Тимощенко Е.В. Моделирование нелинейной динамики материального отклика плотных оптических слоев на резонансное излучение: монография. Могилев: МГУ им. А.А. Кулешова, 2023. 236 с.

Optical dynamics of a supercrystal of V-type quantum emitters: effects of the electronic states dephasing

D. Ya. Bayramdurdyev¹, R. F. Malikov^{1*}

¹ Akmullah Bashkir State Pedagogical University, Ufa, 450008, Russia

* e-mail: rfmalikov@mail.ru

A theoretical study of the optical response of a two-dimensional supercrystal (monolayer) of quantum emitters with a doublet in the excited state to the action of a continuous external field has been carried out, considering the dephasing of the electronic states of the system. The secondary field acting on the V-emitter from other V-emitters of the system forms their nonlinearity and provides internal positive feedback, which leads to bistability, periodic and aperiodic auto-oscillations and including chaotic behavior. In the presence of dephasing, the multistability of the optical response is preserved. Phase relaxation leads to a change in the scenario of the system dynamics from chaos to periodic oscillations of the field amplitude, i. e., to a “chaos — limit cycle” bifurcation, a decrease in the reflectivity of the monolayer in linear and nonlinear modes.

Keywords: supercrystal, metamaterial, three-level quantum emitter, quantum dot, monolayer, optical bistability, nonlinear optical dynamic, self-oscillation, chaos, dephasing

УДК 535.2

АТОМНО-ФОТОННЫЙ КЛАСТЕР В НЕЛИНЕЙНОЙ И КВАНТОВОЙ ОПТИКЕ

© 2024 г. А. М. Башаров^{1,*}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

* e-mail: basharov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Построены модели излучательных квантовых систем, реализующие аналоги многофотонного и комбинационного резонансов квантов классического поля на атомной системе с участием квантов мод резонаторов. Отличительной особенностью моделей является описание ансамбля атомов и квантов при помощи либо образующих полиномиальной алгебры, либо двухмодового представления Йордана — Швингера алгебры $su(2)$, так что можно говорить об атомно-фотонном и/или фотонном кластере. Возникающие алгебры являются математически неразрешимыми в отличие от алгебры Гейзенберга — Вейля, что обеспечивает возможность реализации и наблюдения в ансамблях описанных кластеров фундаментальных эффектов когерентной нелинейной оптики, таких как фотонное эхо, оптическая нутация, сверхизлучение.

Ключевые слова: оператор электродипольного взаимодействия, гармонический квантовый осциллятор, алгебраическая теория возмущений, условия резонанса, эффективный гамильтониан

DOI: 10.31857/S0367676524060051, EDN: PHIMF

ВВЕДЕНИЕ

Многие задачи нелинейной и квантовой оптики, как правило, сводятся к рассмотрению процессов взаимодействия различных полей с элементарными эффективными объектами — квантовыми излучателями, — после чего на основе полученных результатов рассматривается динамика ансамбля(ей) таких излучателей [1–5]. Статья посвящена рассмотрению некоторых классов квантовых излучателей, о которых можно говорить как об атомно-фотонном кластере. Во взаимодействии с классической когерентной волной или квантованным термостатом атомно-фотонный кластер характеризуется своей алгеброй операторов, а в остальном эффективный оператор резонансного взаимодействия аналогичен оператору резонансного взаимодействия двухуровневого атома или гармонического квантового осциллятора с когерентной волной или термостатом. Слово «эффективный» подчеркивает, что в конечных уравнениях исходной модели, на основе которых и исследуются физические явления, возникли операторы, схожие с аналогичными простейших моделей, какими является модель резонансного атома или квантового гармонического осциллятора. Иначе говоря, эффективные величины занимают те же «места» в операторе взаимодействия атома или

квантового гармонического осциллятора после выполнения над исходным оператором взаимодействия всех приближений, связанных с условием резонанса во взаимодействии.

Следует отметить, что адекватным методом анализа основных уравнений моделей резонансных явлений в оптике служит метод усреднения Крылова — Боголюбова — Митропольского [1, 6, 7], алгебраическим вариантом и обобщением которого является метод алгебраической теории возмущений [5, 8–10]. Алгебраическая теория возмущений дает инструмент систематического построения эффективного гамильтониана задачи при помощи использования унитарной симметрии квантовой теории в условиях различных резонансных взаимодействий.

Эффективный оператор $V^{Eff}(t)$ резонансного взаимодействия классического поля с гармоническим осциллятором или двухуровневым атомом в электродипольном приближении в низшем порядке алгебраической теории возмущений в представлении взаимодействия можно записать в едином и простом виде как [1–5]

$$V^{Eff}(t) = g\mathcal{E}(t)\exp[-i(\bar{\omega} - \Omega)t]X_+ + H.c., \quad (1)$$

где $\mathcal{E}(t)$ — амплитуда электрического поля $E(t) = \mathcal{E}(t)\exp(-i\bar{\omega}t) + c.c.$ когерентной волны несущей

частоты $\bar{\omega}$, X_+ и $X_- = X_+^\dagger$ — суть операторы, описывающее рождение и уничтожение «возбуждения» в резонансной квантовой системе, в которой Ω — частота указанного возбуждения или частота эффективного резонансного перехода ($\bar{\omega} \approx \Omega$), а g — эффективная константа связи. Буквами *H.c.* и *c.c.* обозначаем слагаемые, эрмитово и комплексно-сопряженные предыдущим слагаемым, соответственно. Явным написанием аргумента времени у операторозначных величин подчеркиваем их принадлежность представлению взаимодействия.

В ансамблях одинаковых квантовых частиц специфика алгебры операторов квантовой системы X_+ , X_- определяет все многообразие нелинейных когерентных эффектов, типа фотонного эхо, и другие. Например, в случае гармонических одинаковых квантовых осцилляторов X_+ представляет оператор рождения c^+ кванта $\hbar\Omega$, $X_+ = c^+$. Оператор X_- представляет оператор уничтожения кванта $\hbar\Omega$, $X_- = c$. Коммутационные соотношения $[c, c^+] = 1$ отвечают алгебре Гейзенберга — Вейля. Эта алгебра в математическом смысле разрешима [11], и поэтому в ансамблях гармонических осцилляторов эффекты, типа фотонного эхо, невозможны [12]. Причину такого положения дел мы рассмотрим в третьем разделе статьи.

В случае атомов $X_+ = R_+$ и $X_- = R_-$ удовлетворяют коммутационным соотношениям $[R_\pm, R_\pm] = \pm R_\pm$, $[R_+, R_-] = 2R_3$ алгебры $\text{su}(2)$, которая неразрешима. Поэтому оказываются возможными эффекты, типа фотонного эхо, сверхизлучения, оптической нутации и др. [1—5, 9, 10, 12, 13].

Сейчас различные многорезонаторные системы предлагаются для устройств квантовой памяти [14, 15]. При этом квантовый гармонический осциллятор является основной моделью подобных квантовых систем. Он эффективно моделирует не только резонаторные устройства [3, 4, 16], но и сверхпроводящие структуры на основе эффекта Джозефсона [17, 18]. Поэтому представляет интерес построение моделей с участием квантовых гармонических осцилляторов, в которых бы реализовалось все многообразие когерентных нелинейных эффектов, некоторые из которых, например фотонное эхо, востребованы в устройствах квантовой памяти и квантовых процессорах.

РАССМАТРИВАЕМЫЕ ОБЪЕКТЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Пусть имеются два одномодовых микрорезонатора, в общей области которых присутствуют как кванты внутрирезонаторных мод, так и внутрирезонаторный неподвижный атом (или молекула, квантовая точка и т. п., или их ансамбль). Также внутрирезонаторный атом может взаимодействовать с внешним классическим когерентным полем. Будем характеризовать имеющиеся объекты следующим образом.

1. Микрорезонаторы отличаются высокой добротностью, единственной собственной модой частоты ω_A и ω_r у каждого из микрорезонаторов, операторами рождения A^+ , r^+ и уничтожения A , r фотонов этих мод и квантовыми состояниями указанных фотонов. При этом потерями на зеркалах, наличием других мод, пренебрегаем. Гамильтонианы микрорезонаторов даются выражениями

$$H_c = \hbar\omega_c c^+ c, \quad H_r = \hbar\omega_r r^+ r,$$

где $[c, c^+, c] = -c$, $[c, c^+, c^+] = c^+$, $[c, c^+] = 1$, $[r, r^+, r] = -r$, $[r, r^+, r^+] = r^+$, $[r, r^+] = 1$. Операторы различных резонаторов коммутируют друг с другом. Можно также говорить об одном двухмодовом резонаторе с независимыми модами и даже о многомодовом резонаторе, если дальнейшее условие резонанса будет затрагивать только указанные две моды.

2. Атомы, молекулы, квантовые точки для простоты будем именовать просто атомами с квантовыми стационарными невырожденными состояниями $|E_j\rangle$ энергии E_j в случае изолированного атома. Считаем, что уровень $|E_g\rangle$ является основным, а некоторый уровень $|E_u\rangle$ связан с основным оптически запрещенным (двухквантовым) переходом $E_u \rightarrow E_g$. Атомы сосредоточены в объеме с размерами, много меньшими длин электромагнитных волн, а взаимодействием между атомами пренебрегаем, кроме диполь-дипольного. Диполь-дипольное взаимодействие учитывается автоматически в высших порядках алгебраической теории возмущений [19, 20]. Число атомов N_a со временем не меняется. Гамильтониан отдельного i -го атома имеет вид

$$H_a^{(i)} = \sum_j E_j |E_j\rangle^{(i)} \langle E_j|^{(i)},$$

$$\sum_j |E_j\rangle^{(i)} \langle E_j|^{(i)} = 1^{(i)},$$

$$\langle E_j|^{(i)} E_k \rangle^{(i)} = \delta_{jk}, \quad E_j - E_i = \hbar\Omega_{ji},$$

а гамильтониан всей атомной подсистемы является прямой суммой гамильтонианов отдельных атомов

$$H_a = \sum_{i=1}^{N_a} H_a^{(i)}.$$

Верхний индекс у векторов состояний и операторов отмечает пространство состояний i -го атома. В данной статье при формулировке модели резонансного взаимодействия с атомно-фотонным кластером часто будем рассматривать только один атом $N_a = 1$, а квантовые состояния не будут характеризоваться определенной четностью, так что и прямой двухфотонный переход $E_u \rightarrow E_g$ не запрещен.

3. Внешнее классическое когерентное электромагнитное поле характеризуется напряженностью электрического поля $E = \mathcal{E}(t)e^{i(\vec{k}\vec{r} - \nu t)} + c.c.$ с несущей частотой ν , волновым вектором $\vec{k}$ и медленно меняющейся по сравнению с $e^{\pm i(\vec{k}\vec{r} - \nu t)}$ амплитудой

$\mathcal{E}$. Для простоты считаем, что атомы локализованы в окрестности точки $\vec{r} = 0$. Чтобы различать разные модели атомно-фотонного кластера, в одной из моделей для несущей частоты когерентной волны будем использовать обозначение $\bar{\omega}$, а в другой будем говорить о двухчастотной когерентной волне с несущими частотами ν_1 и ν_2 .

4. Предполагаем, что электромагнитные поля задачи, как внешние, так и микрорезонаторных мод, взаимодействуют электродипольным образом с атомами, что описывается операторами взаимодействия в представлении взаимодействия

$$V_c(t) = \gamma_c (c e^{-i\omega_c t} + c^+ e^{i\omega_c t}) \sum_{kj} d_{kj} e^{i\Omega_{kj} t} |E_k \rangle \langle E_j|,$$

$$V_r(t) = \gamma_r (r e^{-i\omega_r t} + r^+ e^{i\omega_r t}) \sum_{kj} d_{kj} e^{i\Omega_{kj} t} |E_k \rangle \langle E_j|,$$

$$V_e(t) = (\mathcal{E} e^{-i\nu t} + \mathcal{E}^* e^{i\nu t}) \sum_{kj} d_{kj} e^{i\Omega_{kj} t} |E_k \rangle \langle E_j|. \quad (2)$$

Вид указанных операторов является следствием вида $-\vec{E}\vec{d}$ электродипольного оператора взаимодействия, $\vec{d}$ — оператор дипольного момента атома, $\vec{E}$ — оператор напряженности электрического поля, которые создают осцилляторы в месте нахождения атома. Константы γ_c и γ_r учитывают местоположение атома в микрорезонаторах, а знак «минус» включаем в матричные элементы d_{kj} .

В системе представленных объектов возможно множество резонансных процессов. Их классификацию удобно проводить в терминах алгебраической теории возмущений. При этом нас интересует поведение объектов по отношению к поглощению (испусканию) одного кванта когерентной волны, поскольку именно так мы определяем эффективный излучатель. Первому порядку алгебраической теории возмущений отвечают однофотонные резонансные процессы, когда один поглощенный квант вызывает возбуждение атомной или фотонной подсистем. Здесь можно говорить о резонансе первого порядка. Это детально исследовано в рамках резонансного взаимодействия двухуровневой системы и не предполагает совместного взаимодействия всех перечисленных объектов.

Во втором и более высоких порядках алгебраической теории возмущений возможно множество различных резонансных процессов, среди которых выделим процессы с возбуждением в атомной подсистеме и без такого возбуждения. При этом интересуемся процессами совместного взаимодействия с когерентным классическим полем атомной и фотонной подсистем. Мы также предполагаем отсутствие резонансов первого порядка. Эффективный оператор взаимодействия удобно искать в представлении взаимодействия при помощи алгебраической теории возмущений. Обязательность атомной подсистемы в атомно-фотонном кластере и невозможность чисто фотонного кластера следует из структуры слагаемых

алгебраической теории возмущений и разрешимости алгебры Гейзенберга — Вейля.

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Построение эффективного оператора взаимодействия между рассматриваемыми объектами состоит в таком преобразовании исходного вектора состояния всех объектов рассматриваемой системы $|\Psi(t)\rangle$,

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle \geq \exp(-iS(t)) |\Psi(t)\rangle, \quad (3)$$

и разложения генератора $S(t)$ преобразования вектора состояния и преобразованного суммарного оператора взаимодействия $V(t) = V_c(t) + V_r(t) + V_e(t)$,

$$\begin{aligned} S(t) &= S^{(1,0,0)}(t) + S^{(0,1,0)}(t) + \dots, \\ \tilde{V}(t) &= \tilde{V}^{(1,0,0)}(t) + \tilde{V}^{(0,1,0)}(t) + \tilde{V}^{(0,0,1)}(t) + \\ &+ \tilde{V}^{(1,1,0)}(t) + \tilde{V}^{(1,1,1)}(t) + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

чтобы в эффективном гамильтониане $\tilde{V}(t)$ в представлении взаимодействия не было бы быстромеханиющихся во времени слагаемых. Это требование, с одной стороны, отвечает методу усреднения Крылова — Боголюбова — Миропольского [6, 7] и алгебраической теории возмущений [9]. С другой стороны, оно является неотъемлемым условием применимости марковского приближения, если в рассмотрение, наряду с классической когерентной волной, включить термостатное поле, окружающее рассматриваемую систему [21, 22]. Требование отсутствия быстромеханиющихся во времени слагаемых однозначно определяет слагаемые эффективного гамильтониана $\tilde{V}(t)$,

$$\begin{aligned} \tilde{V}(t) &= \exp(-iS(t)) V(t) \exp(iS(t)) - \\ &- i\hbar \exp(-iS(t)) \frac{d}{dt} \exp(iS(t)), \end{aligned}$$

при использовании формулы Кэмпбелла — Бейкера — Хаусдорфа:

$$\begin{aligned} \tilde{V}(t) &= V - i[S, V] - \frac{1}{2}[S, [S, V]] + \frac{i}{6}[S, [S, [S, V]]] + \\ &+ \dots - i\hbar e^{-iS} \frac{d}{dt} e^{iS}. \end{aligned}$$

Верхние индексы в разложениях (4) отмечают слагаемые, имеющие соответствующий порядок по константе связи осцилляторов и когерентного поля атомом: левый — по константе γ_c , средний — по константе γ_r , правый — по связи когерентного поля. Общие формулы алгебраической теории возмущений нетрудно получить, используя формулу Кемпелла — Бейкера — Хаусдорфа и соответствующие разложения в ряды. Они приведены в [5, 9, 10]. Например,

$$\tilde{V}^{(1,0,0)}(t) = \hbar \frac{dS^{(1,0,0)}(t)}{dt} + V_c(t),$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{(1,1,0)}(t) = & i\hbar \frac{d}{dt} S^{(1,1,0)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_r(t)] - \\ & - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{V}^{(0,1,0)}(t)] - \\ & - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_c(t)] - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), \tilde{V}^{(1,0,0)}(t)] \end{aligned} \quad (5)$$

и т. п.

Можно иначе представить выражения (5), используя явное обозначение различных типов слагаемых при помощи штрихов. Пусть штрих у выражения, например, $V_c'(t)$, обозначает слагаемые, медленно меняющиеся во времени, а два штриха, например, $V_c''(t)$ — слагаемые, быстро меняющиеся во времени. Тогда мы каждый оператор представляем в виде суммы медленно и быстро меняющихся во времени слагаемых, например, $V_c''(t) = V_c'(t) + (t)V_c''(t)$. Оставляя в эффективном гамильтониане только медленно меняющиеся во времени слагаемые, мы, тем самым, относим все быстро меняющиеся слагаемые к генератору унитарного преобразования. При этом произведение медленно меняющихся во времени величин на быстроменяющиеся, очевидно, быстро меняются во времени, тогда как произведение быстрых во времени выражений могут содержать не только быстрые во времени слагаемые, но и слагаемые, которые медленно меняются во времени. В таких обозначениях выражения (5) принимают вид

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{(1,0,0)}(t) = & V_c'(t), \quad \tilde{V}^{(0,1,0)}(t) = V_r'(t), \quad \tilde{V}^{(0,0,1)}(t) = V_e'(t), \\ \hbar \frac{dS^{(1,0,0)}(t)}{dt} + & V_c''(t) = 0, \quad \hbar \frac{dS^{(0,1,0)}(t)}{dt} + V_r''(t) = 0, \\ \hbar \frac{dS^{(0,0,1)}(t)}{dt} + & V_e''(t) = 0; \\ \tilde{V}^{(1,1,0)}(t) = & -\frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_r''(t)]' - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_c''(t)]', \\ \tilde{V}^{(0,1,1)}(t) = & -\frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_e''(t)]' - \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), V_r''(t)]', \\ \tilde{V}^{(1,0,1)}(t) = & -\frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_e''(t)]' - \\ & - \frac{i}{2} [S^{(0,0,1)}(t), V_c''(t)]', \\ \hbar \frac{d}{dt} S^{(1,1,0)}(t) - & \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_r(t)]'' - \\ & - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), \tilde{V}^{(0,1,0)}(t)] - \\ & - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_c(t)]'' - \frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), \tilde{V}^{(1,0,0)}(t)], \dots \\ \tilde{V}^{(2,0,0)}(t) = & -\frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_c''(t)]', \\ \tilde{V}^{(0,2,0)}(t) = & -\frac{i}{2} [S^{(0,1,0)}(t), V_r''(t)]' \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Введенные обозначения позволяют выразить условие отсутствия резонансов первого порядка как

$$V_c'(t) = V_r'(t) = V_e'(t) = 0. \quad (7)$$

Соответственно, и последующие формулы упрощаются очевидным образом.

Представленная коммутаторная структура эффективного оператора взаимодействия объясняет также отсутствие эффектов, типа фотонного эхо, в системах квантовых гармонических осцилляторов. Дело в том, что унитарное преобразование (3) можно также рассматривать как преобразование вектора состояния из начального момента времени в момент времени t , генератором которого служит гамильтониан системы. В случае алгебры Гейзенберга — Вейля коммутатор осцилляторных операторов либо равен нулю, либо пропорционален тождественному оператору (разрешимость алгебры). Тогда вычисления по теории возмущений уже в первом порядке показывают, что никакого сигнала эхо нет и быть не может, как и нет таких эффектов как высокочастотный эффект Штарка в поле когерентной волны. Отсюда также следует невозможность чисто фотонного кластера из гармонических осцилляторов, в которых нет резонансов первого порядка. Однако, говоря об атомно-фотонном кластере, мы оставим это название в случае, когда в атомной системе совершаются реальные квантовые переходы и будем использовать термин фотонный кластер, когда в атомной системе имеют место только виртуальные переходы, так что начальное состояние атома не меняется (считаем, что в начальном состоянии атом заселяет только нижнее энергетическое состояние).

АТОМНО-ФОТОННЫЙ КЛАСТЕР

Для реализации резонанса второго порядка в описанной системе достаточно иметь один одномодовый микрорезонатор, например, с частотой моды ω_c , и ансамбль N_a одинаковых неподвижных одинаковых частиц, например, атомов. Энергетические уровни основного состояния атома E_g и некоторого возбужденного состояния E_u связаны двухквантовым переходом и выполнено условие комбинационного резонанса

$$(E_u - E_g) / \hbar \equiv \Omega_0 \approx \nu - \omega_c. \quad (8)$$

Эту ситуацию удастся проанализировать аналитически. Считаем, что $\gamma_r = 0$ и не рассматриваем процессы, типа $\tilde{V}^{(200)}$ и подобные. Нетрудно получить

$$\tilde{V}^{(101)} = \gamma_c c^+ \sum_i |E_u \rangle \langle E_g|^{(i)} \mathcal{E}^{-i\nu t} \Pi_{ug}(-\omega_c) + H.c.,$$

где введен стандартный параметр теории оптических резонансных процессов [5, 10]

$$\Pi_{nm}(\nu) = \sum_j \frac{d_{nj} d_{jm}}{\hbar} \left(\frac{1}{\Omega_{jn} + \nu} + \frac{1}{\Omega_{jm} - \nu} \right) = \Pi_{mn}^*(-\nu). \quad (9)$$

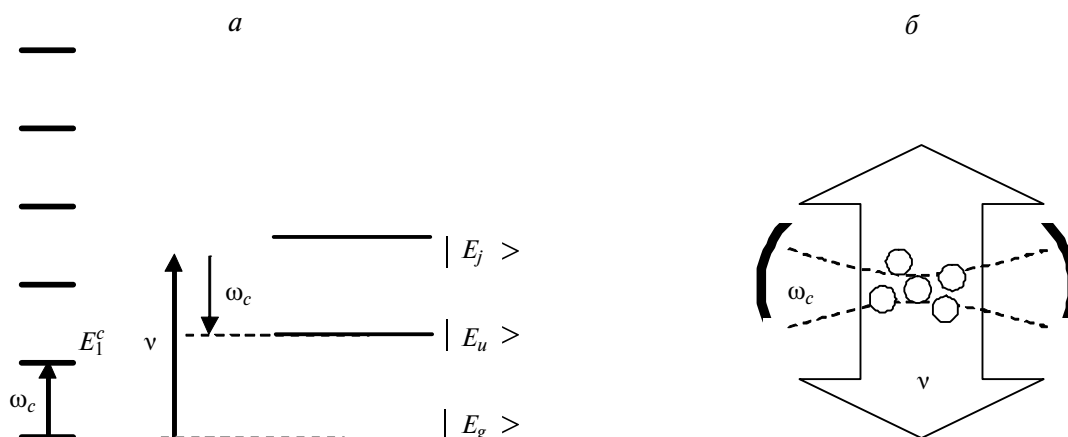


Рис. 1. Условие комбинационного резонанса и структура энергетических уровней атомов и фотонной моды (а), локализованных в микрорезонаторе (б), в случае (слева) воздействия внешней когерентной волны.

В силу условия резонанса (7) для резонансных атомных энергетических уровней $|E_g\rangle$ и $|E_u\rangle$ справедливо соотношение $\Pi_{ug}(\nu) = \Pi_{ug}(-\omega_c)$.

Эффективный гамильтониан $V^{eff}(t) = \tilde{V}^{(101)}(t)$ можно также записать как (1) с параметрами

$$g = \gamma_c \mu \Pi_{ug}(-\omega_c), \quad X_+ = c^+ R_+, \quad X_- = c R_-, \\ \Omega = \omega_c + (E_u - E_g) / \hbar.$$

Фактор $\mu \sim 1$ введен для учета геометрии задачи.

Операторы $X_{\pm}$ и $X_0 = \frac{R_3 + c^+ c}{2}$, где

$$R_+ = |E_u\rangle \langle E_g|, \quad R_- = |E_g\rangle \langle E_u|, \\ R_3 = \frac{1}{2}(|E_u\rangle \langle E_u| - |E_g\rangle \langle E_g|), \quad (10)$$

удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[X_0, X_{\pm}] = \pm X_{\pm}, \quad [X_-, X_+] = p_n(X_0 + 1) - p_n(X_0) \quad (11)$$

с характеристическим полиномом

$$X_+ X_- = p_n(X_0) = c_0 \prod_{i=1}^n (X_0 - q_i)$$

третьего порядка ($n = 3$) с параметрами

$$c_0 = -1, \quad q_1 = (r - X) / 2, \quad q_2 = (X - 3r) / 2, \\ q_3 = (X + r) / 2 + 1.$$

Операторы

$$X = c^+ c - R_3 + r$$

$$\text{и } R^2 = R_+ R_- + R_3^2 - R_3 = R_- R_+ + R_3^2 + R_3$$

являются операторами Казимира рассматриваемой алгебры, причем на неприводимом представлении

собственные значения оператора X неотрицательны, а оператора R^2 равны $r(r+1)$. Описанная алгебра бесконечномерная и называется полиномиальной алгеброй третьего порядка [23]. Ее представления и применения в оптике рассмотрены в работах [24–27].

Основной параметр атомно-фотонного кластера $\Pi_{ug}(-\omega_c)$ отличен от нуля, вообще говоря, и в случае, когда атомные состояния могут характеризоваться определенной четностью и в произвольном случае.

Таким образом, вовлечение реальных квантовых переходов в атомах в оптических резонансных процессах второго порядка позволяет ввести в рассмотрение атомно-фотонный кластер как единый излучатель, при взаимодействии с которым возможен весь спектр нелинейно-оптических эффектов вследствие коммутационных соотношений (9).

ФОТОННЫЙ КЛАСТЕР

Для системы из двух квантовых гармонических осцилляторов с различными частотами ω_c и ω_r существует естественное условие резонанса,

$$\omega_r - \omega_c \approx \overline{\omega}, \quad (12)$$

которое «выделяет» двухуровневую систему (рис. 2). Однако разрешимость алгебры Гейзенберга — Вейля делает невозможным эффективное резонансное взаимодействие когерентной волны с такой двухуровневой системой. Другими словами, рассматривая только гармонические осцилляторы, невозможно получить эффективный гамильтониан в форме (1), отвечающий условию (11), и невозможно формирование когерентных эффектов двухуровневых систем, типа фотонного эхо.

Тем не менее реализовать ситуацию, представленную на рис. 2, можно, если рассматривать нерезонансное взаимодействие когерентной волны не с микрорезонаторными модами ω_c и ω_r , а только с внутрирезонаторными атомами. Микрорезонаторные моды также должны нерезонансно взаимодействовать с теми же внутрирезонаторными атомами. Опять возникает атомно-фотонный кластер, в котором, в отличие от предыдущего случая, в атомной подсистеме при взаимодействии с когерентной волной в условиях (11) реальных квантовых переходов не происходит. Поскольку атомная подсистема не меняет своего состояния, а условие резонанса (11) относится только к фотонным системам, то такой кластер будем называть фотонным. Исходные операторы взаимодействия в таком случае имеют вид (2), но, в отличие от предыдущего раздела, необходимо рассматривать два микрорезонатора ω_c и ω_r . Вклад в эффективный обсуждаемого резонансного взаимодействия гамильтониан дает только слагаемое

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{(1,1,1)}(t) = & -\frac{i}{2}[S^{(1,1,0)}, V_e]' - \frac{i}{2}[S^{(1,0,1)}, V_r]' - \\ & -\frac{i}{2}[S^{(0,1,1)}, V_c]' - \frac{i}{12}[S^{(1,0,0)}(t), [S^{(0,1,0)}(t), V_e]]' - \\ & -\frac{1}{12}[S^{(1,0,0)}(t), [S^{(0,0,1)}(t), V_r]]' - \\ & -\frac{1}{12}[S^{(0,1,0)}(t), [S^{(1,0,0)}(t), V_e]]' - \\ & -\frac{1}{12}[S^{(0,1,0)}(t), [S^{(0,0,1)}(t), V_c]]' - \\ & -\frac{1}{12}[S^{(0,0,1)}(t), [S^{(1,0,0)}(t), V_r]]' - \\ & -\frac{1}{12}[S^{(0,0,1)}(t), [S^{(0,1,0)}(t), V_c]]'. \end{aligned}$$

Тот факт, что в системе, как считаем, нет никаких резонансов, кроме резонанса, описанного выше ((11) и рис. 2), выражается в требованиях

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{(1,0,0)}(t) = \tilde{V}^{(0,1,0)}(t) = \tilde{V}^{(0,0,1)}(t) = \tilde{V}^{(1,1,0)}(t) = \\ = \tilde{V}^{(0,1,1)}(t) = \tilde{V}^{(1,0,1)}(t) = 0. \end{aligned}$$

Необходимые слагаемые генератора унитарного преобразования выведены из уравнений [9]

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dS^{(1,0,0)}(t)}{dt} + V_c(t) = 0, \quad \hbar \frac{dS^{(0,1,0)}(t)}{dt} + V_r(t) = 0, \\ \hbar \frac{dS^{(0,0,1)}(t)}{dt} + V_e(t) = 0, \\ \hbar \frac{dS^{(1,1,0)}(t)}{dt} - \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_r(t)] - \frac{i}{2}[S^{(0,1,0)}(t), V_c(t)] = 0, \\ \hbar \frac{dS^{(0,1,1)}(t)}{dt} - \frac{i}{2}[S^{(0,0,1)}(t), V_r(t)] - \frac{i}{2}[S^{(0,1,0)}(t), V_e(t)] = 0, \\ \hbar \frac{dS^{(1,0,1)}(t)}{dt} - \frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_e(t)] - \frac{i}{2}[S^{(0,0,1)}(t), V_c(t)] = 0. \end{aligned}$$

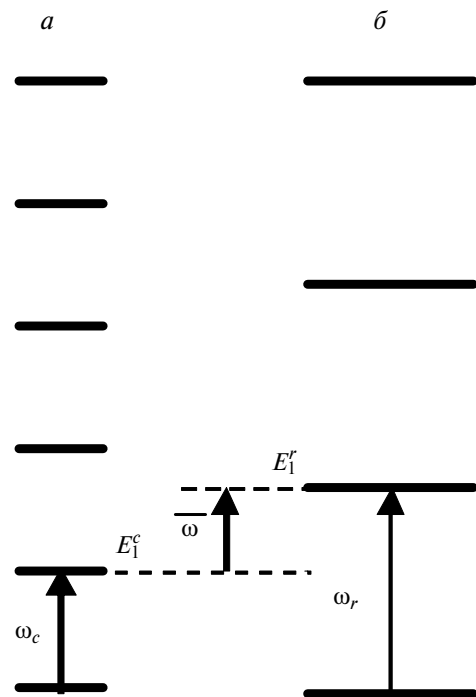


Рис. 2. Спектры гармонических осцилляторов (а) и (б). В поле когерентной волны эффективно осуществляется переход с уровня на уровень с поглощением кванта и обратным, с излучением кванта. При этом в силу условия других энергетических уровней осцилляторов при определенных начальных условиях можно считать не задействованными. Возникающая двухуровневая система отмечена пунктиром.

В результате стандартных вычислений получаем эффективный гамильтониан резонансного взаимодействия фотонного кластера с когерентной волной в виде (1) с операторами:

$$X_+ = cr^+, \quad X_- = c^+r, \quad \Omega = \omega_r - \omega_c,$$

$$g = \gamma_r \gamma_c \mu \Pi_{ph}(\bar{\omega}) |E_g > E_g|,$$

$$\Pi_{ph}(\bar{\omega}) =$$

$$\begin{aligned} = \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\bar{\omega}) + \Pi_{gj}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} + \omega_r - \bar{\omega}} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\bar{\omega}) + \Pi_{jg}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} - \omega_r + \bar{\omega}} \right) + \\ + \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\omega_c) + \Pi_{gj}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} + \omega_r - \omega_c} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\omega_c) + \Pi_{jg}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} - \omega_r + \omega_c} \right) + \\ + \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\omega_c) + \Pi_{gj}(\bar{\omega})}{\Omega_{gj} - \bar{\omega} - \omega_c} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\omega_c) + \Pi_{jg}(\bar{\omega})}{\Omega_{gj} + \bar{\omega} + \omega_c} \right). \quad (13) \end{aligned}$$

Фактор $\mu \sim 1$ введен для учета геометрии задачи.

Основной параметр фотонного кластера $\Pi_{ph}(\bar{\omega})$ отличен от нуля только в случае, когда атомные состояния не характеризуются четностью.

Заметим, что форма параметра (12) непосредственно отвечает слагаемым $-\frac{i}{2}[S^{(1,1,0)}, V_e]' - \frac{i}{2}[S^{(1,0,1)}, V_r]' - \frac{i}{2}[S^{(0,1,1)}, V_c]'$. Однако если учесть условие резонанса (11), то (12) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \Pi_{ph}(\bar{\omega}) = & \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\bar{\omega}) + \Pi_{gj}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} + \omega_c} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\bar{\omega}) + \Pi_{jg}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} - \omega_c} \right) + \\ & + \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\omega_c) + \Pi_{gj}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} + \bar{\omega}} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\omega_c) + \Pi_{jg}(-\omega_r)}{\Omega_{gj} - \bar{\omega}} \right) + \\ & + \sum_j \left(\frac{\Pi_{gj}(\omega_c) + \Pi_{gj}(\bar{\omega})}{\Omega_{gj} - \omega_r} d_{jg} + d_{gj} \frac{\Pi_{jg}(\omega_c) + \Pi_{jg}(\bar{\omega})}{\Omega_{gj} + \omega_r} \right). \end{aligned}$$

Такая форма параметра $\Pi_{ph}(\bar{\omega})$ непосредственно отвечает другим слагаемым эффективного оператора взаимодействия $\tilde{V}^{(1,1,1)}(t)$. При сравнении этого выражения с (12) видна характерная структура параметров эффективных резонансных моделей, аналогичная и другим условиям резонанса, таким, например, как в случае атомно-фотонного кластера предыдущего раздела.

Полученные результаты для фотонного кластера можно интерпретировать как физическую реализацию представления Йордана — Швингера алгебры $su(2)$. Представление об эффективности этого представления в расчетах задача нелинейной оптики можно получить из [10]. Сам факт, что реальное взаимодействие рассмотренного фотонного кластера с когерентной волной описывается в терминах алгебры $su(2)$, говорит о возможности наблюдения в ансамблях таких объектов всего спектра нелинейных когерентных эффектов, характерных для резонансного взаимодействия когерентной волны с ансамблем двухуровневых атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовые осцилляторные системы постоянно находятся в фокусе внимания не только физиков, но и математиков. В работах [28, 29] развивается специфический метод рассмотрения осцилляторных систем, обобщающий преобразования Боголюбова, в статьях [30, 31] предложены другие варианты построения теории возмущений, отличные от алгебраической теории возмущений. При этом упор сделан на выводе кинетических уравнений, описывающих взаимодействие квантовых систем с термостатом. В нашем подходе взаимодействие с термостатом состоит в замене амплитуды электрического поля классической когерентной волны на соответствующие операторы термостата и дальнейшее рассмотрение и решение квантовых стохастических дифференциальных уравнений в марковском приближении,

согласно общей схеме [9]. В какой мере получится согласовать кинетические уравнения для рассмотрения релаксационных процессов — вопрос открытый, поскольку непонятно, как в подходах [28—31] будут вводиться рассмотренные в статье кластеры, происхождение моделей которых обязано алгебраической теории возмущений. Наш метод объединяет и вывод кинетического уравнения, и сведение резонансных взаимодействий с квантовыми системами к эффективным моделям и системам. Любопытно, что такие разные задачи, как построение двухуровневой модели в резонансном взаимодействии ангармонического осциллятора с когерентной волной [32] и рассмотренная в данной статье ситуация с ансамблем гармонических квантовых осцилляторов, решены в рамках алгебраической теории возмущений. Найденная физическая реализация представления Йордана — Швингера алгебры $su(2)$ позволяет в дальнейшем рассматривать на квантовых гармонических осцилляторах все нелинейно-оптические эффекты, характерные для двухуровневых систем [33]. При этом рассмотрение таких эффектов представляет собой отдельную задачу, так как они еще определяются специфическими начальными условиями.

Автор выражает благодарность Калачеву А. А. и Сазонову С. В. за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутылкин В. С., Каплан А. Е., Хронопуло Ю. Г., Якубович Е. И. Резонансные взаимодействия света с веществом. М.: Наука, 1977. 350 с.
2. Мандель Л., Вольф Э. Оптическая когерентность и квантовая оптика, М.: Физматлит, 2000. 896 с.
3. Скалли М. О., Зубайри М. С. Квантовая оптика. М.: Физматлит, 2003. 512 с.
4. Шляйх В. П. Квантовая оптика в фазовом пространстве. М.: Физматлит, 2005. 760 с.
5. Maimistov A. I., Basharov A. M. Nonlinear optical waves, Dordrecht, Kluwer Academic, 1999. 650 p.
6. Крылов Н. М., Боголюбов Н. Н. Введение в нелинейную механику. М.: РХД, 2004. 352 с.
7. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Наука, 1974. 410 с.
8. Bogaeviski V. N., Povzner A. Algebraic methods in nonlinear perturbation theory. Springer, 1991.
9. Башаров А. М. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 5. С. 978; Basharov A. M. // JETP. 2020. V. 131. No. 5. P. 853.
10. Башаров А. М. Фотоника. Метод унитарного преобразования в нелинейной оптике. М.: МИФИ, 1990. 108 с.
11. Исаев А. П., Рубаков В. А. Теория групп и симметрий. М.: URSS, 2018. 504 с.
12. Копвиллем У. Х., Пранц С. В. Поляризационное эхо. М.: Наука, 1985. 192 с.

13. Алексеев А.И., Башаров А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. С. 557.
14. Мусеев С.А., Перминов Н.С. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. С. 602; Moiseev S.A., Perminov N.S. // JETP Lett. 2020. V. 111. P. 500.
15. Мусеев С.А., Перминов Н.С., Желтиков А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 5-6. С. 353; Moiseev S.A., Perminov N.S., Zheltikov A.M. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 6. P. 318.
16. Dutra S.M. Cavity quantum electrodynamics: the strange theory of light in a box. N.Y.: J. Wiley, 2005. 389 p.
17. Krantz P., Kjaergaard M., Yan F. et al. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. No. 2. P. 21318.
18. Gu X., Kockum A., Miranowicz A. et al. // Phys. Reports. 2017. V. 718-719. P. 1.
19. Basharov A.M. // Phys. Rev. A 2011. V. 84. Art. No. 013801.
20. Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. Photons and atoms. Introduction to quantum electrodynamics. N.Y.: J. Wiley, 1997. 488 p.
21. Трубилко А.И., Башаров А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 7-8. С. 505; Trubilko A.I., Basharov A.M. // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 7. P. 517.
22. Basharov A.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1890. Art. No. 012001.
23. Карасев В.П. // ТМФ. 1993. Т. 95. № 1. С. 3; Karasev V.P. // Theor. Math. Phys. 1993. V. 95. No. 1. P. 367.
24. Vadeiko I.P., Miroshnichenko G.P., Rybin A.V., Timonen J. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. Art. No. 053808.
25. Башаров А.М. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. С. 1090; Basharov A.M. // JETP. 2010. V. 110. P. 951.
26. Башаров А.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 176; Basharov A.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 2. P. 161.
27. Башаров А.М. // Учен. зап. КГУ. Сер. физ.-мат. науки. 2010. Т. 152. № 3. С. 43.
28. Teretenkov A.E. // Math. Notes. 2022. V.112. No. 2. P. 318.
29. Teretenkov A.E. // Infin. Dimens. Anal. Quantum Probab. Relat. Top. 2019. V. 22. Art. No. 1930001.
30. Trushechkin A. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. Art. No. 062226.
31. Timofeev G.M., Trushechkin A.S. // Int. J. Modern Phys. A. 2022. V. 37. Art. No. 2243021.
32. Алексаин М.К., Башаров А.М., Трубилко А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1642; Aleksashin M.K., Basharov A.M., Trubilko A.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1702.
33. Эберли Дж., Аллен Л. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. М.: Мир, 1978. 222 с.

Atom-photon cluster in nonlinear and quantum optics

A. M. Basharov^{1,*}

¹ National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182, Russia

*e-mail: basharov@gmail.com

We described the constructed models of radiative quantum systems analogous of multiphoton and Raman resonances of classical field quanta on an atomic system with the participation of resonator mode quanta. A distinctive feature of the models is the possibility to describe an atomic ensemble and quanta using either the generators of polynomial algebra or the two-mode Jordan-Schwinger representation of the $su(2)$ algebra, that could point to atomic-photon and/or photon clusters. The algebras are arising that are mathematically insoluble, in contrast to the Heisenberg — Weyl algebra, which makes it possible to implement and observe fundamental effects of coherent nonlinear optics, such as photon echo, optical nutation, and superradiance in ensembles of the described clusters.

УДК 539.1.04

ОСОБЕННОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИНТЕНСИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

© 2024 г. А. Н. Бугай¹, *

¹Международная межправительственная организация «Объединенный институт ядерных исследований», Дубна, Россия

* e-mail: bugay@jinr.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Предложена биофизическая модель формирования основных типов радиационных повреждений ДНК в клетках млекопитающих и человека при взаимодействии с интенсивными фемтосекундными импульсами видимого и ближнего ИК диапазонов.

Ключевые слова: лазерная фотоионизация, повреждение ДНК

DOI: 10.31857/S0367676524060061, **EDN:** PNNLGE

ВВЕДЕНИЕ

Исследование молекулярных механизмов действия излучений на живые клетки важно не только в общепроизводственном плане, но и крайне актуально при решении прикладных задач, связанных с радиационной безопасностью, разработкой новых типов радиопротекторов, а также развитием методов лучевой терапии рака. Радиационное повреждение ДНК в ядре клетки может привести к ошибкам в транскрипции и репликации, и при неправильном восстановлении может привести к мутации, геномной нестабильности и даже гибели клетки.

Развитие технологий микроманипуляции и диссекции клеточных структур с помощью интенсивного лазерного излучения в последние десятилетия открыло новые подходы для исследования радиационных эффектов в ядрах клеток [1, 2]. Интенсивные сверхкороткие лазерные импульсы позволяют создавать чрезвычайно локализованные химические, термические и механические эффекты в биологических средах и других прозрачных материалах, связанные нелинейным поглощением фотонов и генерацией свободных электронов в процессе фотоионизации [3].

Как показывают эксперименты с лазерными филаментами [1–6], спектр молекулярных повреждений в ДНК включает в себя как фотодимеры и сшивки пиримидиновых оснований, типичные и для других световых источников, так и повреждения нуклеиновых оснований, односторонние и двусторонние разрывы, формирующиеся в трековых структурах при действии ионизирующих излучений.

Несмотря на большое число экспериментальных работ, теоретическое описание формирования повреждений ДНК представляет собой весьма сложную задачу. И если в случае ионизирующих излучений за несколько десятков лет достигнут значительный прогресс с использованием методов Монте-Карло моделирования [7], то в случае лазерной плазмы теория еще только развивается [3, 6].

Настоящая работа призвана восполнить существующий пробел и предложить биофизическую модель для количественного расчета ключевых типов повреждений ДНК в клетках млекопитающих и человека на основе физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии с интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами.

ДИНАМИКА ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Уравнение для описания динамики комплексной огибающей ψ лазерного импульса в биологическом материале (основной компонент — вода с объемным содержанием ρ_w) можно записать в следующем виде [3, 8]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial z} - \frac{i}{2k} \Delta_{\perp} \psi + \frac{i\beta_2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} - \frac{\beta_3}{6} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \tau^3} - i\gamma |\psi|^2 \psi + \\ + \frac{\gamma}{\omega} \frac{\partial}{\partial \tau} (|\psi|^2 \psi) + i\gamma T_R \frac{\partial |\psi|^2}{\partial \tau} + \frac{\sigma}{2} (1 + i\omega\tau_c) \rho_e \psi + \\ + \alpha \psi + \beta_n |\psi|^{2n-2} \psi = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь ω — центральная частота сигнала, k — волновое число на центральной частоте, z — координата, вдоль которой распространяется импульс,

$\tau = t - z / v_g$ — время в сопутствующей системе координат, $\Delta_{\perp}$ — лапласиан по координатам x и y , v_g — групповая скорость, β_2 — коэффициент дисперсии групповой скорости, β_3 — коэффициент дисперсии третьего порядка, γ — коэффициент кубической нелинейности, параметр T_R учитывает вклад вынужденного комбинационного саморассеяния. Величина $\sigma = k\omega\tau_c / \rho_c(1 + \omega^2\tau_c^2)$ определяет сечение лавинной ионизации на основе модели Друде с характерным временем столкновений τ_c и критической плотностью плазмы ρ_c , а соответствующие члены в уравнении (1) учитывают вклад плазмы в нелинейный показатель преломления и потери за счет эффекта обратного тормозного излучения. Коэффициенты α и β_n учитывают линейное поглощение и потери на ионизацию (многофотонное поглощение), соответственно.

В дальнейшем будем рассматривать диапазон интенсивностей и длительностей импульсов [3], не приводящий к пробоем с образованием кавитационных пузырьков, ударных волн и локальным ростом температуры, так что соответствующими эффектами можно пренебречь.

КИНЕТИКА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА

Кинетика носителей заряда и химических продуктов учитывается в настоящей модели на основе систем типа реакции-диффузии. Схемы основных процессов с соответствующими скоростями приведены в табл. 1, а продукты радиолиза и коэффициенты их диффузии — в табл. 2. При определении параметров использованы данные из работ [3, 6, 7, 9—11].

Динамика концентрации электронов ρ_e определяется процессами фотоионизации и лавинной ионизации в поле импульса. В видимом и ближнем ИК диапазонах, где линейное поглощение биологических тканей минимально, фотоионизация происходит в многофотонном режиме, когда для перехода электрона в зону проводимости воды требуется $n = \text{Floor}(U_{H_2O} / \hbar\omega + 1)$ фотонов. ДНК в настоящей модели рассматривается как аморфный диэлектрик, распределенный по объему ядра клетки с концентрацией ρ_{dna} . Поскольку в ДНК эффективная ширина запрещенной зоны U_{dna} на участках цепи с гуанином может быть несколько меньше, чем в воде $U_{dna} < U_{H_2O}$, то соответствующий вклад может оказаться существенным. Скорости ионизации для воды σ_w и ДНК σ_{dna} в данной работе рассчитываются по модели Келдыша [12]. Попавший в зону проводимости электрон может набирать энергию в поле импульса за счет эффекта обратного тормозного излучения, сечение которого определяется σ . На данном этапе становится возможным возбуждение или ударная ионизация молекул. Поскольку данные процессы критичны для расчета повреждений ДНК,

Таблица 1. Константы скорости процессов при радиолизе и повреждении ДНК

Схема процесса	Константа скорости	
	Обозначение	Величина, $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \cdot\text{OH}$	k_h	9.0
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	k_r	600
$\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^-$	k_{att}	1802
$\text{H}_2\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{H}_2$	$k_{\text{H}_2\text{O}^-}$	9.0
$\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e}_{aq}^-$	k_{ea}	6.0
$\text{e}_{aq}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	k_{eOH}	2.95
$2\text{e}_{aq}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$k_{e\text{H}_2\text{O}}$	0.5
$\text{e}_{aq}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{e\text{H}_3\text{O}^+}$	2.11
$\text{e}_{aq}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	$k_{e\text{H}_2\text{O}_2}$	1.41
$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{OH}\text{H}_2}$	0.00417
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	k_{OH}	0.44
$\cdot\text{OH} + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	k_{HOH}	1.44
$\text{H} \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2$	k_H	1.2
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{OH}^-\text{H}_3\text{O}^+}$	14.3
$\text{e}^- + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-BD}$	k_{ebd}	163420
$\text{e}^- + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-SSB}$	k_{essb}	48696
$\text{e}^- + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-DSB}$	k_{edsb}	1615
$\cdot\text{OH} + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-BD}$	$k_{\text{OH}bd}$	0.695
$\cdot\text{OH} + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-SSB}$	$k_{\text{OH}ssb}$	0.25
$2 \cdot\text{OH} + \text{DNA} \rightarrow \text{DNA-DSB}$	$k_{\text{OH}dsb}$	125 M^{-1}

Таблица 2. Коэффициенты диффузии продуктов радиолиза воды

Молекулярный продукт	Коэффициент диффузии	
	Обозначение	Величина, $10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
e_{aq}^-	D_{ea}	4.9
$\cdot\text{OH}$	D_{OH}	2.8
$\text{H} \cdot$	D_H	7.0
H_3O^+	$D_{\text{H}_3\text{O}^+}$	9.0
H_2	D_{H_2}	4.8
OH^-	D_{OH^-}	5.0
H_2O_2	$D_{\text{H}_2\text{O}_2}$	2.3

следуя работе [13], учтем кинетику набора энергии электроном за дискретное число скачков q , определяемое выражением $q = \text{Floor}(3U_{H_2O} / 2\hbar\omega + 1)$. При этом концентрация электронов разбивается на $q + 1$ компонент $\rho_e = \sum_{l=0}^q \rho_l$, каждая из которых имеет кинетическую энергию $l\hbar\omega$. Считаем, что ионизация происходит на временах порядка 1 фс, тогда соответствующая скорость процесса $k_i = 1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Кинетические уравнения для концентраций электронов ρ_e и дырок ρ_h можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \sigma_w I^n \rho_w + \sigma_{dna} I^{n*} \rho_{dna} - \sigma I \rho_0 / \hbar\omega + 2k_i \rho_q - k_{ea} \rho_w \rho_0 - k_r \rho_h \rho_0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} = \sigma I (\rho_{l-1} - \rho_l) / \hbar\omega - k_r \rho_h \rho_l - k_{att} \theta_l \rho_w \rho_l - (k_{ebd} b_l + k_{essb} s_l + k_{edsb} d_l) \rho_{dna} \rho_l, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_q}{\partial t} = \sigma I \rho_{q-1} / \hbar\omega - k_i \rho_q - k_r \rho_h \rho_q - (k_{ebd} b_q + k_{essb} s_q + k_{edsb} d_q) \rho_{dna} \rho_q, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_h}{\partial t} = \sigma_m I^m \rho_w + k_i \rho_q - k_h \rho_w \rho_h, \quad (5)$$

где дополнительно учтены процессы сольватирования электронов, захват свободных электронов молекулами воды с образованием анионов H_2O^- (величина θ_l учитывает порог по кинетической энергии 6 эВ), рекомбинация электронов и дырок, а также ударная ионизация и захват электронов на участках ДНК с образованием повреждений нуклеиновых оснований (ПО) ρ_{bd} , одонитевых (ОР) ρ_{ssb} и двунитевых (ДР) ρ_{dsb} разрывов цепи ДНК. Данные процессы учтены неявно путем умножения известных констант реакций k на зависящие от энергии электрона эффективные выходы продуктов $b_l = f_{bd}(l\hbar\omega)$, $s_l = f_{ssb}(l\hbar\omega)$, $d_l = f_{dsb}(l\hbar\omega)$, полученные по интерполированным экспериментальным данным из работы [11]. Отметим, что в соответствующих сечениях процессов имеются резонансы. Так для ДР ДНК они наблюдаются на энергиях электронов примерно 5 и 10 эВ [11].

Дырки и анионы H_2O^- в воде достаточно быстро распадаются на различные активные продукты, которые затем вступают в диффузионно-контролируемые реакции друг с другом и с сольватированными электронами (табл. 1), что можно записать в виде следующей цепочки уравнений:

$$\frac{\partial \rho_{H_2O^-}}{\partial t} = k_{att} \rho_w \sum_{l=1}^{q-1} \theta_l \rho_l - k_{H_2O^-} \rho_w \rho_{H_2O^-}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho_{ea}}{\partial t} = D_{ea} \Delta \rho_{ea} + k_{ea} \rho_w \rho_0 - k_{eOH} \rho_{ea} \rho_{OH} - k_{eH_3O^+} \rho_{ea} \rho_{H_3O^+} - k_{eH_2O} \rho_{ea} \rho_w - k_{eH_2O_2} \rho_{ea} \rho_{H_2O_2}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_{H_3O^+}}{\partial t} = D_{H_3O^+} \Delta \rho_{H_3O^+} + k_h \rho_h \rho_w - k_{eH_3O^+} \rho_{ea} \rho_{H_3O^+} - k_{OH^- H_3O^+} \rho_{OH^-} \rho_{H_3O^+}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho_{OH^-}}{\partial t} = D_{OH^-} \Delta \rho_{OH^-} + k_{eH_2O} \rho_{ea} \rho_0 + k_{H_2O^-} \rho_w \rho_{H_2O^-} + k_{eH_2O_2} \rho_{ea} \rho_{H_2O_2} - k_{OH^- H_3O^+} \rho_{OH^-} \rho_{H_3O^+}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \rho_H}{\partial t} = D_H \Delta \rho_H + k_{eH_3O^+} \rho_{ea} \rho_{H_3O^+} + k_{OH H_2} \rho_{OH} \rho_{H_2} - k_H \rho_H^2 - k_{HOH} \rho_H \rho_{OH} - k_{eH} \rho_{ea} \rho_H, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \rho_{OH}}{\partial t} = D_{OH} \Delta \rho_{OH} + k_h \rho_h \rho_w + k_{eH_2O_2} \rho_{ea} \rho_{H_2O_2} + k_{H_2O^-} \rho_w \rho_{H_2O^-} - k_{eOH} \rho_{ea} \rho_{OH} - k_{OH} \rho_{OH}^2 - k_{HOH} \rho_H \rho_{OH} - k_{OH H_2} \rho_{OH} \rho_{H_2} - (k_{OHbd} + k_{OHssb} + k_{OHdsb} \rho_{OH}) \rho_{dna} \rho_{OH}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho_{H_2}}{\partial t} = D_{H_2} \Delta \rho_{H_2} + k_H \rho_H^2 + k_{eH_2O} \rho_{ea} \rho_0 + k_{H_2O^-} \rho_w \rho_{H_2O^-} - k_{OH H_2} \rho_{OH} \rho_{H_2}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \rho_{H_2O_2}}{\partial t} = D_{H_2O_2} \Delta \rho_{H_2O_2} + k_{OH} \rho_{OH}^2 - k_{eH_2O_2} \rho_{ea} \rho_{H_2O_2}. \quad (13)$$

Полученная система учитывает как прямые процессы диссоциации связей в воде и ДНК при ионизации и захвате электронов молекулами, так и химические реакции с продуктами радиолиза, которые в свою очередь будут приводить к образованию поврежденных участков ДНК (табл. 1). Как известно, наибольший вклад в последнем случае вносят $\bullet OH$ радикалы [9], поэтому остальными реакциями можно пренебречь.

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ПОВРЕЖДЕНИЙ ДНК

Чтобы перейти к непосредственному расчету отмеченных выше типов повреждений ДНК и замкнуть систему (1)–(13) дополним её следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \rho_{bd}}{\partial t} = k_{ebd} \rho_{dna} \sum_{l=1}^q b_l \rho_l + k_{OHbd} \rho_{dna} \rho_{OH}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial \rho_{ssb}}{\partial t} = k_{essb} \rho_{dna} \sum_{l=1}^q s_l \rho_l + k_{OHssb} \rho_{dna} \rho_{OH}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \rho_{dsb}}{\partial t} = k_{edsb} \rho_{dna} \sum_{l=1}^q d_l \rho_l + k_{OHdsb} \rho_{dna} \rho_{OH}^2. \quad (16)$$

Геометрия биологической среды, в которой распространяется импульс, может быть весьма сложной, что требует учета локальных неоднородностей показателя преломления, поглощения и распределения молекул-мишеней, в первую очередь интересующий

нас генетический материал в виде ДНК, расположенный в ядре клеток.

Для простейшего анализа наилучшим образом подходят эксперименты с монослоями клеточных культур, когда лазерный импульс может быть сфокусирован в тонкий образец при прохождении оптической схемы флуоресцентного микроскопа, через которую в дальнейшем проводится анализ биологических эффектов [2—6]. На пространственном масштабе порядка размера ядра клетки ~ 20 мкм поле импульса в фокусе можно с хорошей степенью точности считать заданным [3].

Приведем характерные оценки. Для определенности рассмотрим клетки фибробластов с характерными размерами ядра эллиптической формы $14 \times 14 \times 5$ мкм. При размере генома $6.4 \cdot 10^9$ пар нуклеотидов (п. н.) концентрация ДНК в модели составит $1.2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. В работе [14] при длительностях импульсов с длиной волны 0.73 мкм и длительностью 180 фс, сфокусированных до 0.5 мкм и пиковой интенсивности 0.8 ТВт/см^2 в клетках фибробластов, была получена приближенная оценка порядка 70 ДР ДНК на филамент. Расчет по теоретической модели дает 103 ДР ДНК при распространении вдоль длинной оси эллипсоида и 36 ДР ДНК при распространении вдоль короткой оси эллипсоида. При усреднении по произвольной ориентации клеток расчетные оценки практически совпадают с экспериментальной оценкой.

Для простоты считаем, что филамент формируется вдоль длинной полуоси эллипса при фокусировке импульса с гауссовым пространственно-временным распределением интенсивности. Тогда, проинтегрировав систему (2)—(16) с заданным начальным условием по интенсивности импульса, можно произвести расчет характерных выходов повреждений ДНК на одну клетку.

На рис. 1 приведены зависимости выходов ПО, ОР и ДР ДНК в клетках фибробластов от пиковой интенсивности лазерного импульса с длиной волны 0.8 мкм в сформированном филаменте при длительности и радиусе, величины которых заданы, соответственно, 100 фс и 1 мкм. Количество ДР ДНК относительно других более простых для последующей репарации типов повреждений, таких как ОР и ПО, растет с увеличением интенсивности и длительности импульса.

С уменьшением длины волны, при одинаковой интенсивности больше ДР ДНК формируется на более коротких длинах волн (рис. 2), как и наблюдается в экспериментах [4, 15]. Это, очевидно, обусловлено тем, что число фотонов, затрачиваемое на фотоионизацию в этих случаях будет меньше.

Отметим также, что с ростом интенсивности на разных длинах волн наблюдается неодинаковая скорость прироста количества повреждений ДНК. Это связано с вкладами разных механизмов в формирование повреждений. В видимом диапазоне в филаменте преобладают электроны с относительно малой кинетической энергией, которые либо дают простые повреждения, либо термализуются.

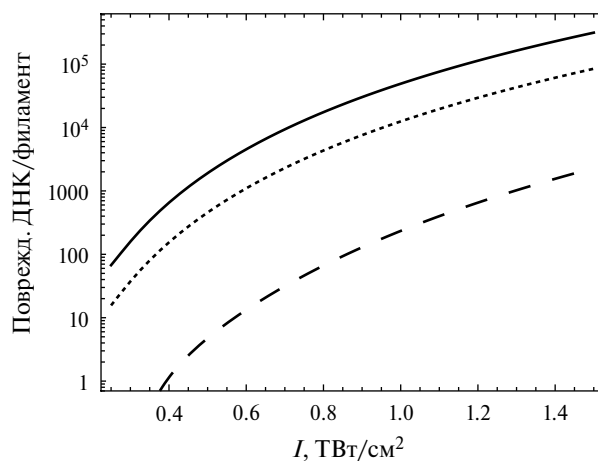


Рис. 1. Расчет количества основных типов повреждений ДНК на один филамент в клетке в зависимости от пиковой интенсивности импульса длиной волны 0.8 мкм, длительностью 100 фс и поперечным радиусом 1 мкм. Сплошная линия — повреждения оснований, пунктир — однонитевые разрывы, штриховая линия — двунитевые разрывы ДНК.

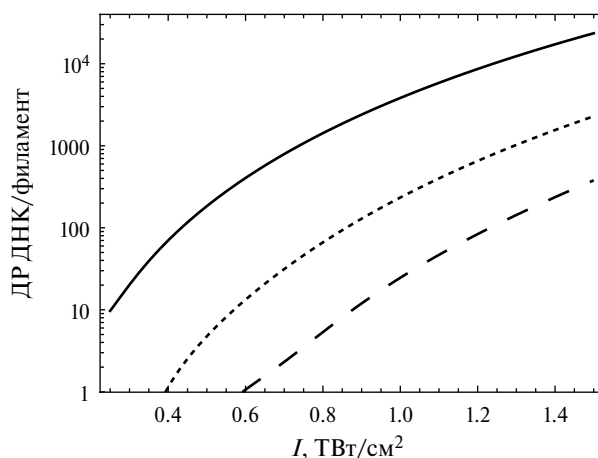


Рис. 2. Расчет количества ДР ДНК на один филамент в клетке в зависимости от пиковой интенсивности импульса длительностью 100 фс и поперечным радиусом 1 мкм при различных длинах волн: 0.6 мкм (сплошная линия), 0.8 мкм (пунктир), 1 мкм (штриховая линия).

В случае же ИК-диапазона фотоэлектроны в поле импульса успевают набрать кинетическую энергию, достаточную для ударной ионизации, и вклад лавинной ионизации в формирование повреждений ДНК начинает доминировать над фотоионизацией. Эта смена механизмов становится еще более выраженной с увеличением длительности импульса. Увеличение плотности электронов в филаменте ведет также к усилению выхода свободных радикалов и повышению вклада повреждений за счет химических реакций.

Следует отметить потенциальную возможность реализации режима стабилизации филамента

и в объемной среде небольшой толщины (суспензии). В этом случае будет происходить самофокусировка импульса, которая может быть скомпенсирована процессами дифракции и нелинейной рефракции на плазменной нелинейности, что может привести к формированию оптических пучков. В этом случае из уравнения (1) можно приближенно определить параметры импульса в режиме квазистабильности [16]. Более детальное рассмотрение модели подобных экспериментов выходит за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена биофизическая модель для описания процессов в лазерных филаментах, порожденных интенсивными фемтосекундными импульсами видимого и ближнего ИК диапазонов в живых клетках. На ее основе оценен выход различных типов повреждений ДНК в монослое культуры клеток фибробластов.

Вклад в формирование двунитевых разрывов ДНК, оказывающих наибольшее влияние на жизнеспособность клеток, определяется двумя типами процессов. Первый процесс доминирует с увеличением длины волны (ИК диапазон) за счет приобретения первичными фотоэлектронами в поле импульса достаточной кинетической энергии, достаточной для захвата или выбивания вторичного электрона, что в дальнейшем ведет к диссоциации связей. Второй процесс будет преобладать с уменьшением длины волны (коротковолновая часть видимого диапазона). В этом случае электроны приобретают меньшую кинетическую энергию, более эффективно термализуются и рекомбинируют, а молекулярные повреждения происходят преимущественно в ходе диффузионно-контролируемых химических реакций с продуктами радиолиза воды. По указанным причинам относительная доля более простых повреждений (однонитевые разрывы и поврежденные основания) будет уменьшаться с ростом длины волны импульса. С другой стороны, абсолютное количество повреждений ДНК при заданной интенсивности будет больше на коротких длинах волн в связи с меньшим числом фотонов, затрачиваемых на единичный акт фотоионизации.

Отмеченные особенности взаимодействия лазерных импульсов с клетками могут быть использованы

при изучении механизмов радиочувствительности нормальных и опухолевых клеток, путей репарации радиационных повреждений ДНК, а также действия радиозащитных препаратов как более доступная альтернатива источникам плотно-ионизирующих излучений, формирующих трековые структуры, таких как ускоренные протоны и многозарядные ионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blázquez-Castro A., Fernández-Piqueras J., Santos J. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2020. V. 8. Art. No. 580937.
2. Kong X., Wakida N.M., Yokomori K. // Front. Phys. 2021. V. 8. Art. No. 597866.
3. Vogel A., Noack J., Huttman G. et al. // Appl. Phys. B2005. V. 81. P. 1015.
4. Reynolds P., Botchway S.W., Parker A.W. et al. // Mutation Research. 2013. V. 756. P. 14.
5. Zalessky A., Fedotov Y., Yashkina E. et al. // Molecules. 2021. V. 26. Art. No. 4027.
6. Schmalz M., Liang X.X., Wieser I. et al. // PNAS. 2023. V. 120. Art. No. e2220132120.
7. Kyriakou I., Sakata D., Tran H.N. et al. // Cancers. 2022. V. 14. Art. No. 35.
8. Couairon A., Mysyrowicz A. // Phys. Reports. 2007. V. 441. P. 47.
9. Kondo N.D., Moreno-Barbosa E., Štěpán V. et al. // Phys. Med. Biol. 2021. V. 66. Art. No. 245017.
10. Rezaee M., Hunting D.J., Sanche L. // Med. Phys. 2014. V. 41. Art. No. 072502.
11. Dong Y., Gao Y., Liy W. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 2985.
12. Келдыш Л.В. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1945; Keldysh L.V. // Sov. Phys. JETP. 1965. V. 20. P. 1307.
13. Rethfeld B. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 92. Art. No. 187401.
14. Harper J.V., Reynolds P., Leatherbarrow E.L. et al. // Photochem. Photobiol. 2008. V. 84. P. 1506.
15. Uematsu N., Weterings E., Yano K. et al. // J. Cell Biol. 2007. V. 177. P. 219.
16. Бугай А.Н., Халыпин В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 1. С. 29; Bugay A.N., Khalyapin V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 13.

Peculiarities of the biological action of intense laser pulses at the molecular level

A. N. Bugay¹, *

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980, Russia

*e-mail: bugay @jinr.ru

A biophysical model has been proposed for the formation of the main types of radiation damage to DNA in mammalian and human cells under action of intense femtosecond pulses in the visible and near-IR ranges.

Key words: laser photoionization, DNA lesion

УДК 538.94

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОГЕРЕНТНОСТЬ ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННЫХ КОНДЕНСАТОВ БОЗЕ–ЭЙНШТЕЙНА

© 2024 г. Н. В. Кузнецова¹, Д. В. Макаров^{1*}, Н. А. Асриян², А. А. Елистратов²,
Ю. Е. Лозовик^{3, 4}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Тихоокеанский океанологический институт имени В.И. Ильичева» Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

*e-mail: makarov@poi.dvo.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Изучена динамика экситон-поляритонного конденсата Бозе–Эйнштейна в оптическом микрорезонаторе. Предложена новая версия стохастического уравнения Гросса–Питаевского для описания эволюции конденсата при немарковском взаимодействии с окружением. С помощью предложенной версии проведен анализ динамики конденсата при разных температурах. Выявлен фазовый переход из однородного во фрагментированное состояние конденсата при температуре около 15 К. Этот фазовый переход сопровождается резким падением плотности конденсата и уменьшением радиуса пространственных корреляций. Обнаружено, что при температуре 10 К радиус корреляций конденсата осциллирует со временем. Полученные результаты указывают на необходимость учета немарковости при взаимодействии конденсата с экситонным резервуаром.

Ключевые слова: экситон-поляритон, конденсат Бозе–Эйнштейна, немарковское стохастическое уравнение Гросса–Питаевского

DOI: 10.31857/S0367676524060074, EDN: PHGQXF

ВВЕДЕНИЕ

Экситон-поляритонный конденсат Бозе–Эйнштейна (БЭК) представляет собой разновидность квантовой жидкости, сформированной взаимодействующими квазичастицами — экситон-поляритонами, т. е. связанными состояниями полупроводниковых экситонов и фотонов. За последние два десятилетия достигнут значительный прогресс в технологии изготовления высокодобротных оптических микрорезонаторов, что сделало экситон-поляритонные конденсаты наблюдаемыми экспериментально [1, 2]. Это обстоятельство, а также наличие уникальных физических свойств, сделали экситон-поляритонные конденсаты Бозе–Эйнштейна объектом активного внимания исследователей [3–10]. В современных экспериментах микрорезонатор для экситон-поляритонов представляет собой полупроводниковую гетероструктуру, состоящую из плоской квантовой ямы, которая граничит с обеих сторон с многослойными брэгговскими отражателями.

В чем же уникальность экситон-поляритонных конденсатов? В первую очередь она связана с их малой эффективной массой, что дает надежду на получение БЭК при комнатных температурах. Это может существенно упростить экспериментальное исследование сопутствующих БЭК экзотических свойств, таких как сверхтекучесть [11], образование квантовых вихрей [12], фазовый переход Березинского–Костерлица–Таулесса [13, 14] и т. д. Во-вторых, экситон-поляритонный БЭК является ярким примером открытой квантовой системы, в которой диссипация, главным образом обусловленная утечкой фотонов, компенсируется за счет внешней лазерной накачки. Эта накачка может быть как когерентной с фотонной модой резонатора, обеспечивая прямое поступление фотонов в микрорезонатор, так и некогерентной. В последнем случае накачивается не фотонная мода, а населенность экситонного резервуара, который в процессе термализации обеспечивает подкачку экситонов в конденсат.

Хотя экситон-поляритонный конденсат и рассматривается как кандидат на получение БЭК при комнатных температурах, современные эксперименты чаще всего проводятся при низких температурах. В этом случае энергетический спектр экситонного резервуара является очень узким, что предполагает достаточно большое время декогеренции и, как следствие, немарковское взаимодействие конденсата с резервуаром [15]. Это означает, что состояние резервуара оказывается зависимым от предыстории эволюции конденсата, что, с одной стороны, существенно затрудняет моделирование поведения конденсата, а с другой — приводит к появлению дополнительных нетривиальных свойств [16]. Первая немарковская модель, описывающая поведение экситон-поляритонного БЭК, была построена в работе [17] для случая пространственно-однородного конденсата. Эта модель получила дальнейшее развитие в работах [18, 19], где было показано, что наличие динамической памяти, обусловленной немарковостью, может служить причиной так называемых релаксационных колебаний [20–22], когда перекачка экситонов между конденсатом и резервуаром носит колебательный характер. В статьях [23, 24] была предпринята попытка построить немарковскую модель, описывающую динамику пространственно-неоднородного конденсата с помощью немарковского стохастического уравнения Гросса–Питаевского. Представляемая здесь работа в значительной степени является продолжением [23, 24]. Мы намерены рассмотреть несколько иную модель пространственных флуктуаций конденсата, обусловленных взаимодействием с резервуаром. Как и предыдущих двух статьях, основное внимание будет уделено процессу зарождения конденсата под воздействием некогерентной накачки конденсата, когда когерентная накачка фотонов в микрорезонатор отсутствует.

Статья построена следующим образом. В следующем разделе описывается теоретическая модель. Затем мы переходим к результатам численного моделирования, которое иллюстрирует особенности процесса зарождения конденсата при различных температурах. В заключении мы подводим основные итоги работы и намечаем пути дальнейшего развития рассматриваемого в данной статье подхода.

НЕМАРКОВСКОЕ СТОХАСТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ГРОССА–ПИТАЕВСКОГО ДЛЯ ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННОГО БЭК

Дисперсионное соотношение для экситон-поляритонов состоит из двух ветвей, нижней и верхней. В экспериментах, как правило, заселяется только нижняя ветвь, в то время как верхняя остается пустой. Пренебрегая вкладом верхней поляритонной ветви, а также не включая когерентную накачку, мы можем записать уравнение Гросса–Питаевского,

описывающее динамику экситон-поляритонного конденсата, в следующем виде:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi(\vec{r}, t) + \hat{D}_{cav} \psi(\vec{r}, t) + \hat{D}_{ex} \psi(\vec{r}, t), \quad (1)$$

где $\psi(\vec{r}, t)$ — волновая функция конденсата, $\hat{H}_0$ — унитарный одночастичный гамильтониан, $\hat{D}_{cav}$ — оператор, описывающий взаимодействие конденсата с фотонным резервуаром, $\hat{D}_{ex}$ — аналогичный оператор, описывающий взаимодействие конденсата с экситонным резервуаром. Одночастичный гамильтониан задается выражением [25]:

$$\hat{H}_0 = \hat{F}^{-1} [E_{LP}(k)] + \alpha_c |\psi(\vec{r}, t)|^2 + \alpha_r \rho_r(\vec{r}, t), \quad (2)$$

где α_c — константа взаимодействия экситонов конденсата, α_r — константа взаимодействия экситонов конденсата и резервуара, $\rho_r(\vec{r}, t)$ — плотность экситонного резервуара. Первый член в правой части обозначает обратное преобразование Фурье от дисперсионного соотношения для нижнего поляритона, которое в случае нулевой расстройки между основными фотонными и экситонными состояниями описывается формулой

$$E_{LP}(k) = E_0 + \frac{1}{2} \left[E_{cav}(k) - \sqrt{E_{cav}^2(k) + 4\Omega^2} \right]. \quad (3)$$

Здесь E_0 — энергия основного состояния фотона (экситона), а Ω — энергия Раби, характеризующая расщепление верхней и нижней поляритонных ветвей энергетического спектра. Функция $E_{cav}(k)$ описывает закон дисперсии для захваченных микрорезонатором фотонов. Поскольку поперечный размер микрорезонатора является очень малым, дисперсия фотонов может быть приближенно описана параболическим законом

$$E_{cav}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{cav}}, \quad (4)$$

где m_{cav} — эффективная масса фотона в микрорезонаторе.

Одночастичный гамильтониан вида (2) предполагает, что уравнение Гросса–Питаевского является псевдодифференциальным. Однако в малой окрестности нулевого импульса мы можем приближенно аппроксимировать закон дисперсии (3) с помощью параболы, что дает

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \alpha_c |\psi(\vec{r}, t)|^2 + \alpha_r \rho_r(\vec{r}, t), \quad (5)$$

где m^* — эффективная масса поляритона.

Операторы $\hat{D}_{cav}$ и $\hat{D}_{ex}$ описывают взаимодействие конденсата с фотонным и экситонным резервуарами, соответственно. Фотонный резервуар формируется континуумом мод окружения, поэтому для него уместно использовать марковское приближение, которое с учетом флуктуационно-диссипационной теоремы дает

$$\hat{D}_{cav}\psi(\vec{r},t)=-i\gamma_{cav}\psi(\vec{r},t)+\eta_{cav}(\vec{r},t), \quad (6)$$

где фотонные флуктуации представляют собой дельта-коррелированный белый шум,

$$\langle \eta_{cav}^*(\vec{r},t)\eta_{cav}(\vec{r}',t') \rangle = \frac{\gamma_{cav}}{\Delta x \Delta y} \delta(\vec{r}-\vec{r}')\delta(t-t'), \quad (7)$$

Δx и Δy — размеры сеточной ячейки при численном моделировании. Чтобы описать взаимодействие с экситонным резервуаром, примем во внимание, что конденсатное состояние соответствует некоторой малой окрестности нулевого импульса, т. е. является близким к однородному. Это позволяет нам обобщить на неоднородный случай «однородное» выражение, ранее полученное в [17, 18]:

$$\hat{D}_{ex}\psi(\vec{r},t)=\hbar\int_0^t dt'\Sigma^R(t,t')\psi(\vec{r},t')+\eta_{ex}(\vec{r},t). \quad (8)$$

Как мы видим, оператор, соответствующий взаимодействию с экситонным резервуаром, включает в себя интеграл с ядром памяти, в качестве которого выступает запаздывающая собственнo-энергетическая функция,

$$\Sigma^R(t,t')=i\frac{\rho_r^2\alpha_c^2}{\hbar^2}\frac{e^{-\gamma_{ex}(t-t')}}{1+\left[\frac{k_B T}{\hbar}(t-t')\right]^2}\theta(t-t'), \quad (9)$$

где $\theta(t-t')$ — функция Хэвисайда и T — температура. Моделирование пространственной структуры флуктуаций конденсата, обусловленных взаимодействием с экситонным резервуаром, представляет собой более сложный вопрос. Действительно, предполагая, что собственнo-энергетическая функция является пространственно-однородной, мы, как было отмечено выше, ограничиваем конденсат малой окрестностью фазового пространства в окрестности нулевого импульса. Вообще говоря, сам по себе вывод немарковских уравнений квантовой динамики предполагает разделение гильбертова пространства системы на исследуемую подсистему квантовых состояний (в нашем случае это конденсат) и резервуар [16]. Из этого следует, что флуктуации конденсата тоже должны быть ограничены малой окрестностью нулевого импульса, т. е. они должны быть достаточно гладкими.

Ранее для описания пространственной структуры флуктуаций использовались только полуэмпирические модели. Например, в работе [23] поле флуктуаций представлялось в качестве суперпозиции плоских волн, спектральные веса которых зависели от температуры. В работе [24] пространственная структура экситонных флуктуаций была представлена как дельта-коррелированный белый шум. В этой работе мы предлагаем модель экситонных флуктуаций, представляющую собой комбинацию моделей, рассмотренных в [23] и [24]. Как и в [23], поле флуктуаций представляется в виде суммы

$$\eta_{ex}(\vec{r},t)=\alpha_c\rho_r(\vec{r},t)\sum_{j=1}^{N_k}u(\vec{r},t,k_j), \quad (10)$$

где $u(\vec{r},t,k_j)$ функция Берри [26,27], являющаяся случайной суперпозицией плоских волн

$$u(\vec{r},t,k_j)=\frac{1}{\sqrt{N_w}}\sum_{l=1}^{N_w}\eta_l(t)e^{ik_j(x\cos\theta_j+y\sin\theta_j)}. \quad (11)$$

Однако, в отличие от [23], функции Берри с различными волновыми числами k_j входят в сумму (10) с одинаковыми весами (при этом спектр k_j является эквидистантным), как это должно было быть в случае дельта-коррелированных флуктуаций с отфильтрованной коротковолновой компонентой. Чтобы обеспечить эту фильтрацию, нам необходимо определить диапазон волновых чисел, который мы будем условно считать относящимся к конденсату. В качестве границ этого диапазона мы выберем точки перегиба дисперсионной кривой (3), вырезающие ее центральный участок, внутри которого закон дисперсии можно приближенно считать параболическим (см. рис. 1).

Амплитуды $\eta_l(t)$ в сумме (11) являются статистически независимыми друг от друга случайными функциями, автокорреляционная функция которых определяется келдышевской компонентой собственнo-энергетической функции,

$$\langle \tilde{\eta}_{ex}(\vec{r},t)\tilde{\eta}_{ex}(\vec{r},t') \rangle = i\hbar^2\Sigma^K(t,t'). \quad (12)$$

При низких температурах мы можем упростить вид собственнo-энергетических функций, воспользовавшись аппроксимациями [18]

$$\Sigma^R(t,t')\simeq i\frac{\rho_r^2\alpha_c^2}{\hbar^2}e^{-\gamma_{eff}(t-t')}\theta(t-t'), \quad (13)$$

$$\Sigma^K(t,t')\simeq -i\frac{\rho_r^2\alpha_c^2}{\hbar^2}e^{-\gamma_{eff}(t-t')}. \quad (14)$$

Автокорреляционная функция (12) соответствует комплексному стохастическому процессу Орнштейна—Уленбека, реализации которого являются решениями стохастического дифференциального уравнения в форме уравнения Ланжевена:

$$\frac{d\tilde{\eta}_l}{dt}=-\gamma_{eff}\tilde{\eta}_l+\sqrt{2\gamma_{eff}}\xi_l(t), \quad (15)$$

где ξ_l — комплексный белый шум, удовлетворяющий

$$\langle \xi_l^*(t)\xi_m(t') \rangle = \delta_{lm}\delta(t-t'), \quad (16)$$

Здесь δ_{lm} — символ Кронекера, $\delta(t)$ — дельта-функция.

Плотность экситонного резервуара меняется со временем в соответствии с уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_r(\vec{r},t)}{\partial t} = & P_{incoh}(\vec{r}) - \gamma_{ex}R\rho(\vec{r},t) - \frac{2}{\hbar} \text{Im}[\psi^*(\vec{r},t)\eta(\vec{r},t)] - \\ & - 2\text{Im}[\psi^*(\vec{r},t')\int dt'\Sigma^R(t,t')\psi(\vec{r},t')], \end{aligned} \quad (17)$$

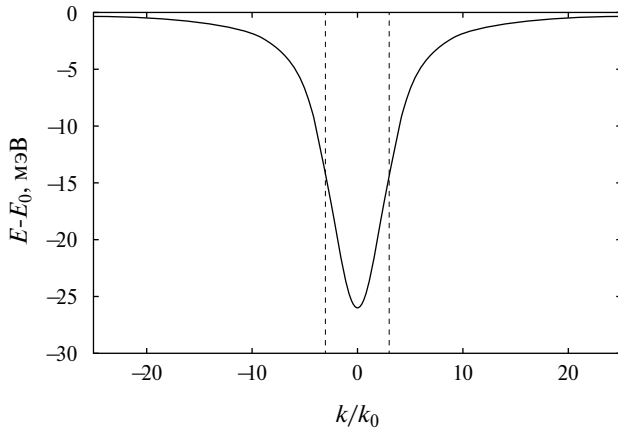


Рис. 1. Дисперсионная характеристика нижних экситон-поляритонов. Вертикальные штриховые линии соответствуют точкам перегиба дисперсионной кривой. Они ограничивают область спектра, внутри которой поляритонные состояния могут условно считаться соответствующими конденсату Бозе–Эйнштейна.

где функция $P_{incoh}(\vec{r})$ описывает профиль некогерентной лазерной накачки экситонного резервуара, а γ_{exR} — скорость распада экситонов резервуара.

Экспоненциальная форма собственно-энергетической функции позволяет свести интегро-дифференциальное уравнение Гросса–Питаевского с нелокальностью во времени к локальному во времени уравнению посредством введения вспомогательной функции «памяти»

$$\phi(\vec{r}, t) = \psi_0(\vec{r})e^{-\gamma_{eff}t} + \int_0^t dt' e^{-\gamma_{eff}(t-t')} \psi(\vec{r}, t'). \quad (18)$$

Эта процедура известна как марковское вложение [15, 28]. Теперь уравнения (1) и (17) приобретают вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi(\vec{r}, t) - \frac{i\hbar \gamma_{cav}}{2} \psi(\vec{r}, t) + P_{coh}(\vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t) + i \frac{\alpha_c^2 \rho_r^2(\vec{r}, t)}{\hbar \gamma_{eff}} [\phi(\vec{r}, t) - \psi_0(\vec{r})e^{-\gamma_{eff}t}], \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_r(\vec{r}, t)}{\partial t} = & \frac{1}{\hbar} P_{incoh}(\vec{r}) - \gamma_{exR} \rho_r(\vec{r}, t) - \\ & - \frac{2}{\hbar} \text{Im} \{ \psi^*(\vec{r}, t) \eta(\vec{r}, t) \} - \\ & - 2 \frac{\alpha_c^2 \rho_r^2(\vec{r}, t)}{\hbar^2} \text{Re} \{ \psi^*(\vec{r}, t) [\phi(\vec{r}, t) - \psi_0(\vec{r})e^{-\gamma_{eff}t}] \}. \end{aligned} \quad (20)$$

Эволюции функции «памяти» описывается уравнением

$$\frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \gamma_{eff} [\psi(\vec{r}, t) - \phi(\vec{r}, t)]. \quad (21)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Решение уравнений (19)–(21) позволяет исследовать динамику бозе-конденсата экситон-поляритонов, начиная с момента его зарождения. Положим, что в начальный момент времени отсутствует как конденсат, так и экситонный резервуар. Таким образом, начальные условия имеют вид

$$\psi(t=0) = \phi(t=0) = \rho_r(t=0) = 0. \quad (22)$$

Как уже отмечалось выше, в данной работе мы рассматриваем поведение конденсата в отсутствие когерентной накачки фотонов. В этом случае образование конденсата обусловлено термализацией и спонтанной релаксацией экситонов резервуара. Таким образом, образованию конденсата должно предшествовать хотя бы частичное заполнение экситонного резервуара. Мы будем рассматривать случай постоянной накачки резервуара

$$P_{incoh}(\vec{r}) = \gamma_{exR} \rho_0 w(\vec{r}). \quad (23)$$

Функция $w(\vec{r})$ описывает форму лазерного пятна накачки. В данной работе рассматривается случай пятна с супергауссовым профилем

$$w(\vec{r}) = \exp \left[- \left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_C|}{\sigma_r} \right)^{20} \right]. \quad (24)$$

→ Центр пятна расположен в начале координат, $r_C = 0$. Мы рассматриваем случай достаточно широкого пятна с $\sigma_r = 10$ мк. Входящий в (23) параметр ρ_0 характеризует равновесную плотность резервуара в отсутствие обмена населенностью с конденсатом. В данной работе моделирование проводилось для случая $\rho_0 = 10^{12}$ см⁻². Значения констант затухания γ_{cav} , γ_{ex} и γ_{exR} определяются соответствующими временами жизни: $\tau_{cav} = 1/\gamma_{cav} = 3.8$ пс, $\tau_{ex} = 1/\gamma_{ex} = 1$ нс, $\tau_{exR} = 1/\gamma_{exR} = 10$ пс. Параметр взаимодействия между экситонами конденсата α_c равен $6 \cdot 10^{-14}$ эВ·см², аналогичный параметр для взаимодействия экситонов конденсата и резервуара α_r взят равным $2\alpha_c$. Для численного решения уравнения Гросса–Питаевского использована квадратная сетка с шагом $\Delta x = \Delta y = 0.5$ мк.

Было проведено численное моделирование динамики конденсата для статистического ансамбля из 100 реализаций стохастических процессов, определяющих поля фотонных и экситонных флуктуаций конденсата. В первую очередь обратим внимание на эволюцию плотности конденсата, усредненной по площади пятна накачки,

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\pi r_c^2} \int d\vec{r} f(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2, \quad (25)$$

где $f(\vec{r})$ — функция, определенная как

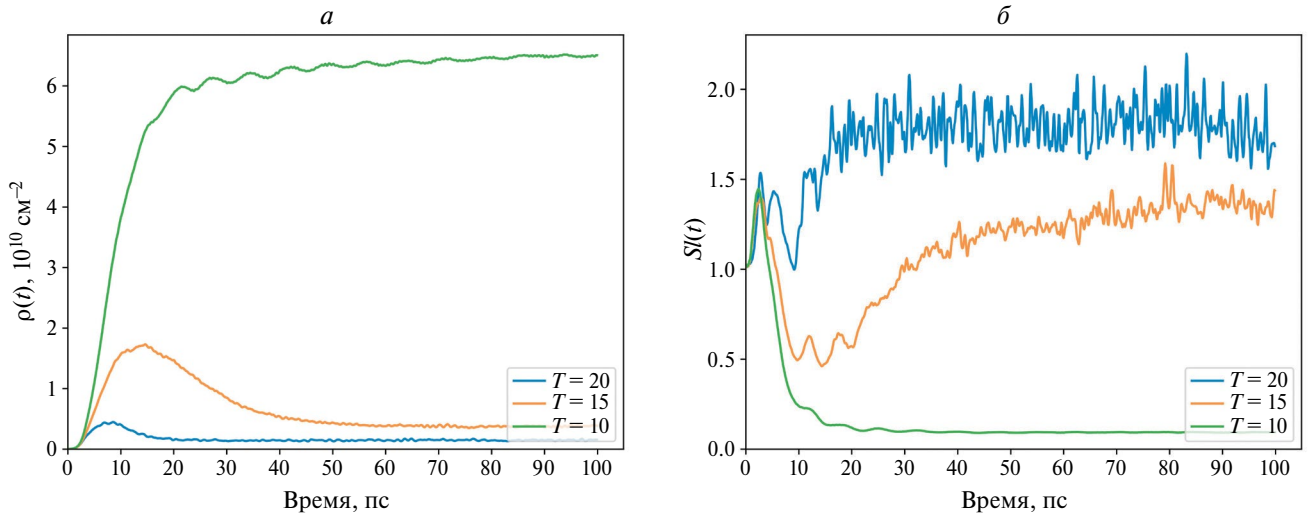


Рис. 2. Временные зависимости усредненной плотности $\bar{\rho}$ (а) и индекса сцинтилляций (б) для различных значений температуры.

$$f(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & |\vec{r} - \vec{r}_c| \leq \sigma \\ 0, & |\vec{r} - \vec{r}_c| > \sigma. \end{cases} \quad (26)$$

Помимо оценки плотности конденсата, оценим также степень его неоднородности с помощью индекса сцинтилляций,

$$SI = \frac{\langle \bar{\rho}^2 \rangle}{\langle \bar{\rho} \rangle^2} - 1. \quad (27)$$

Рисунок 2 представляет зависимость плотности и индекса сцинтилляций от времени для значений температуры 10, 15 и 20 К. Во всех трех случаях на начальной стадии зарождение конденсата сопровождается образованием отдельных сгустков, о чем свидетельствует рост индекса сцинтилляций. Дальнейшее поведение конденсата качественно зависит от температуры. При температуре 10 К реализуется низкотемпературный режим эволюции, когда конденсат быстро переходит в почти однородное состояние, о чем свидетельствует резкий спад индекса сцинтилляций, при этом достигая достаточно высокой плотности. Двукратное увеличение температуры порождает качественно иную картину, характерную для динамики выше точки фазового перехода Березинского—Костерлица—Таулесса — волновая функция конденсата остается сильно фрагментированной, о чем свидетельствует очень высокое значение индекса сцинтилляций (не менее 1.5), а средняя плотность конденсата является низкой. При температуре 15 К наблюдается переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму в процессе эволюции: в течение первых 15 пикосекунд реализуется низкотемпературный режим с высокой степенью однородности и ростом плотности конденсата, а затем

происходит резкая фрагментация конденсата, что сопровождается падением плотности конденсата.

Таким образом, мы наблюдаем качественные изменения в динамике конденсата при росте температуры на несколько кельвинов. Учитывая то обстоятельство, что рост температуры в рассматриваемой модели сводится исключительно к ослаблению динамической памяти, можно сделать вывод об определяющем влиянии последней на характер формирования и дальнейшей эволюции конденсата. Все это указывает на необходимость учета немарковских эффектов в динамике экситон-поляритонного конденсата.

Переход от однородного к фрагментированному состоянию конденсата безусловно отражается на его фазовой когерентности в пространстве, которую можно оценить с помощью функции когерентности первого порядка,

$$g^{(1)}(\vec{r}, \Delta\vec{r}, t) = \frac{\left| \langle \psi^*(\vec{r} + \Delta\vec{r}/2, t) \psi(\vec{r} - \Delta\vec{r}/2, t) \rangle \right|}{\sqrt{\rho_c(\vec{r} + \Delta\vec{r}/2, t) \rho_c(\vec{r} - \Delta\vec{r}/2, t)}}, \quad (28)$$

где $\rho_c(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$. Рисунок 3 демонстрирует эволюцию этой функции, рассчитанной для $\vec{r} = 0$, со временем. При температуре 10 К наблюдаются характерные колебания ее формы со временем. Период этих осцилляций составляет около 5 пс и приблизительно совпадает с малыми колебаниями населенности и индекса сцинтилляций (см. рис. 2). Эти осцилляции могут быть связаны с возбуждением некогерентной коротковолновой компоненты конденсата, возникающей, когда плотность конденсата превышает порог модуляционной неустойчивости. Эта коротковолновая компонента затем излучается из области накачки, приводя к уменьшению плотности конденсата и за счет этого восстанавливая его устойчивость. При температуре 15 К аналогичные

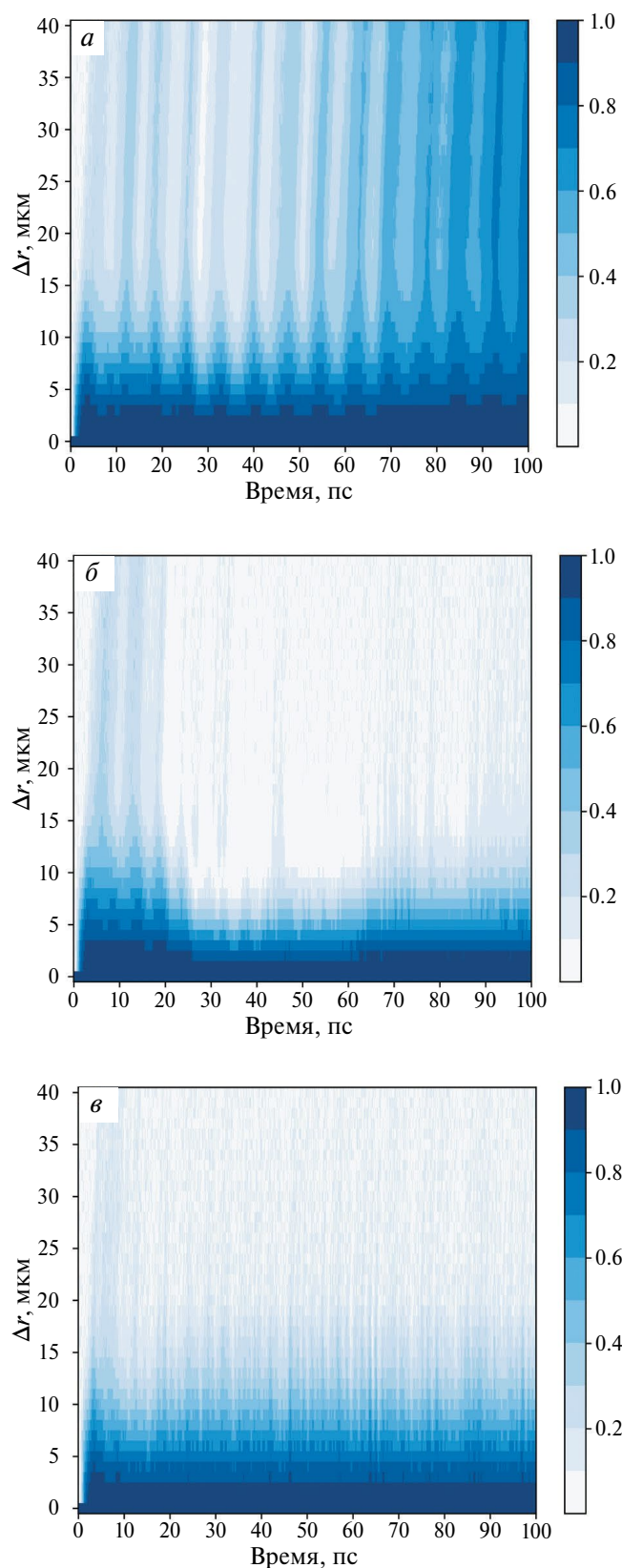


Рис. 3. Изменения функции пространственной когерентности $g^{(1)}(\Delta \vec{r})$ со временем. Значения температуры $T = 10$ (а), 15 (б), 20 (в) К.

осцилляции наблюдаются в течение первых 20 пс, а затем пропадают или становятся более высокочастотными, как в случае температуры 20 К. Происходящий при температуре 10 К процесс «самоочищения» конденсата безусловно требует дальнейшего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложена новая модель, описывающая немарковскую динамику экситон-поляритонного конденсата Бозе—Эйнштейна. В значительной степени данная модель является уточнением моделей, ранее предложенных в работах [23, 24]. Результаты численного моделирования, проведенного с помощью предлагаемой модели, свидетельствуют о важности учета динамической памяти конденсата, связанной с немарковостью. Согласно приведенным в работе результатам, конденсат испытывает фазовый переход из однородного в фрагментированное состояние при температуре около 15 К, причем переход между этими двумя состояниями может происходить непосредственно в процессе эволюции конденсата. Данный эффект свидетельствует о том, что немарковская динамическая память играет ключевую роль в установлении фазовой когерентности конденсата. Помимо этого, полученные результаты указывают на ранее неизвестный эффект осцилляций функции пространственной когерентности первого порядка со временем. Этот эффект представляет особый интерес в контексте развития теории поляритонного лазера.

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной тематики ТОИ ДВО РАН «Моделирование разномасштабных динамических процессов в океане» (рег. номер темы 121021700341-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasprzak J., Richard M., Kundermann S. et al. // *Nature*. 2006. V. 443. P. 409.
2. Balili R., Hartwell V., Snoke D. et al. // *Science*. 2007. V. 316. No. 5827. P. 1007.
3. Deng H., Haug H., Yamamoto Y. // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. No. 2. P. 1489.
4. Тимофеев В.Б. // *Физ. и техн. полупроводников*. 2012. Т. 46. № 7. С. 865; Timofeev V.B. // *Semiconductors*. 2012. V. 46. No. 7. P. 865.
5. Воронова Н.С., Лозовик Ю.Е. // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 108. № 12. С. 805; Voronova N.S., Lozovik Yu.E. // *JETP Lett.* 2018. V. 108. № 12. P. 791.
6. Гаврилов С.С. // *УФН*. 2020. Т. 190. № 2. С. 137; Gavrilov S.S. // *Phys. Usp.* 2020. V. 63. No. 2. P. 123.
7. Седова И.Е., Седов Е.С., Аракелян С.М., Кавокин А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 12. С. 1712; Sedova I.E., Sedov E.S., Arakelian S.M., Kavokin A.V. // *Phys. Usp.* 2020. V. 63. No. 12. P. 1712.

- Kavokin A.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1453.
8. *Сейсян Р.П., Ваганов С.А.* // ФТП. 2020. Т. 54. № 4. С. 327; *Seisyan R.P., Vaganov S.A.* // Semiconductors. 2020. V. 54. P. 399.
9. *Васильева О.Ф., Зинган А.П., Васильев В.В.* // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 12. С. 1840; *Vasilieva O.F., Zingan A.P., Vasiliev V.V.* // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 12. P. 1567.
10. *Chen X., Alnatah H., Mao D.* // Nano Lett. 2023. V. 23. No. 20. P. 9538.
11. *Лозовик Ю.Е., Семенов А.Г.* // Теор. и матем. физ. 2008. № 2. С. 372; *Lozovik Yu.E., Semenov A.G.* // Theor. Math. Phys. 2008. No. 2. P. 154.
12. *Немировский С.К.* // Квант. электрон. 2020. Т. 50. № 6. С. 556; *Nemirovskii S.K.* // Quantum Electron. V. 49. No. 5. P. 436.
13. *Лозовик Ю.Е., Семенов А.Г., Вилландер М.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. № 3. С. 176; *Lozovik Yu.E., Semenov A.G., Willander M.* // JETP Lett. 2006. V. 84. No. 3. P. 146.
14. *Лозовик Ю.Е., Семенов А.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. № 1. С. 30; *Lozovik Y.E., Semenov A.G.* // JETP Lett. 2007. V. 86. P. 28.
15. *Alliluev A.D., Makarov D.V.* // J. Russ. Laser. Res. 2022. V. 43. No. 1. P. 71.
16. *De Vega I., Alonso D.* // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. No. 1. Art. No. 015001.
17. *Elistratov A.A., Lozovik Yu.E.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. Art. No. 014525.
18. *Makarov D.V., Elistratov A.A., Lozovik Yu.E.* // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. Art. No. 126942.
19. *Asriyan N.A., Elistratov A.A., Lozovik Yu.E.* // Quantum. 2023. V. 7. P. 1144.
20. *De Giorgi M., Ballarini D., Cazzato P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. Art. No. 113602.
21. *Opala A., Pieczarka M., Matuszewski M.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. No. 19. P. 5312.
22. *Tian C., Chen L., Zhang Y. et al.* // Nano Lett. 2022. V. 22. No. 7. P. 3026.
23. *Alliluev A.D., Makarov D.V., Asriyan N.A. et al.* // Phys. Lett. A. 2022. V. 453. Art. No. 128492.
24. *Alliluev A.D., Makarov D.V., Asriyan N.A. et al.* // J. Low Temp. Phys. 2024. V. 214. P. 331.
25. *Deligiannis K., Squizzato D., Minguzzi A., Canet L.* // Europhys. Lett. 2020. Art. No. 67004.
26. *Berry M.V.* // J. Physics A. 1977. V. 10. No. 12. P. 2083.
27. *Максимов Д.Н., Садреев А.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 86. № 9. С. 584; *Maksimov D.N., Sadrееv A.F.* // JETP Lett. 2008. V. 86. No. 9. P. 584.
28. *Li X.* // Phys. Lett. A. 2021. V. 387. Art. No. 127036.

Spatial coherence of exciton-polaritonic Bose–Einstein condensates

N. V. Kuznetsova¹, D. V. Makarov^{1*}, N. A. Asriyan², A. A. Elistratov², Yu. E. Lozovik^{3,4}

¹*Il'ichev Pacific Oceanological Institute of the Far-East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690041, Russia*

²*Dukhov Research Institute of Automatics, Moscow, 127030, Russia*

³*Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840, Russia*

⁴*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000, Russia*

*e-mail: makarov@poi.dvo.ru

Dynamics of exciton-polariton Bose–Einstein condensate in an optical microcavity is considered. A novel version of stochastic Gross–Pitaevskii equation for description of condensate evolution under non-Markovian interaction with environment is proposed. Using the proposed version, analysis of condensate dynamics for various temperatures is carried out. The phase transition from a homogeneous to fragmented condensate state near temperature of 15 K is found. This phase transition is accompanied by drop of condensate density and decrease of correlation length. It is found that correlation length oscillates with time for the temperature of 10 K. The results obtained indicate the necessity to take into account non-Markovianity of condensate interaction with the excitonic reservoir.

Keywords: exciton-polariton, Bose-Einstein condensate, non-Markovian stochastic Gross-Pitaevskii equation

УДК 620.3:[538.958+53.05+53.082.56]

ТЕСТИРОВАНИЕ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2024 г. А. В. Леонтьев¹, Л. А. Нуртдинова^{1,2}, Е. О. Митюшкин¹, А. Г. Шмелев¹, Д. К. Жарков¹, В. В. Андрианов^{1,2}, Л. Н. Муранова^{1,2}, Х. Л. Гайнутдинов^{1,2}, В. Г. Никифоров^{1*}

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

*e-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

На основе гидротермального метода синтезированы частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ в виде стержней со средними размерами $1.4\text{ мкм} \times 70\text{ нм}$. Проведена модификация их поверхности L-цистеином, что обеспечило гидрофильные свойства. Показано, что полученные частицы обладают апконверсионной люминесценцией в видимом спектральном диапазоне при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм. Осуществлена их температурная калибровка в физиологическом растворе, которая показала возможность удаленного измерения температуры в биологически значимом диапазоне 293 — 323 К со средней чувствительностью $43 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ и точность $\pm 1.0\text{ K}$. Выполнен демонстрационный эксперимент на живой нервной системе виноградной улитки *Helix lucorum*, где сенсоры успешно использованы для биовизуализации и удаленного малоинвазивного измерения температуры с пространственным разрешением 10 мкм.

Ключевые слова: фторидная наночастица, апконверсионный наносенсор, люминесцентный нанотермометр, наноразмерный биоизонд, эмиссия редкоземельных ионов, биовизуализация

DOI: 10.31857/S0367676524060082, EDN: PHGIQP

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие сенсорики на основе апконверсионных наночастиц (АНЧ), которые представляют собой редкоземельные ионы, допированные в различные матрицы (как правило, фторидные нанокристаллы) [1, 2]. АНЧ находят применение в широком спектре исследовательских и прикладных задач, таких как визуализация биологических объектов, биосенсорика, терапия и диагностика раковых заболеваний, транспорт лекарств, преобразование солнечной энергии, защита от подделок и т. д. [3–14]. АНЧ интересны в первую очередь благодаря нелинейному апконверсионному процессу преобразования инфракрасного (ИК) излучения ближнего диапазона в инфракрасное, видимое и ультрафиолетовое излучение [1, 15]. Данная особенность позволяет избежать целого ряда негативных факторов воздействия интенсивного ближнего ультрафиолетового или видимого излучения на живые ткани, которые сопутствуют даунконверсионным люминофорам (таким как органические молекулы или квантовые точки) [16–20]. При

использовании ближнего ИК излучения в области 700–1100 нм — окна прозрачности большинства биологических тканей — практически отсутствует автофлуоресценция и нагревание биопрепаратов, увеличивается глубина проникновения и уменьшается рассеяние возбуждающего излучения [21, 22]. Узкие эмиссионные пики редкоземельных ионов, большие антистоксовы сдвиги, отличная фото- и химическая стабильность делают АНЧ одними из самых перспективных кандидатов для применения в качестве малоинвазивных люминесцентных сенсоров [23–26].

В настоящей работе мы использовали гидротермальный метод для синтеза частиц NaYF_4 , активированных редкоземельными ионами Yb^{3+} , Er^{3+} . Для реализации возможности их применения в водных средах поверхности АНЧ были модифицированы L-цистеином, что придало АНЧ гидрофильные свойства. На примере живого образца нервной системы виноградной улитки показано, что полученные АНЧ успешно выполняют роль сенсоров температуры, а также могут быть использованы в задачах биовизуализации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Процессы синтеза наночастиц и модификации поверхности подробно описаны в работе [27]. Наночастицы были получены гидротермальным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизирующего агента. При постоянном перемешивании 8 мл этанола было добавлено к 2 мл водного раствора NaOH (15.0 М). Затем к раствору было добавлено 20 мл олеиновой кислоты для образования комплексов металл-олеиновой кислоты. Далее в условиях интенсивного помешивания в систему было добавлено 0.8, 0.18 и 0.02 ммоль $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, соответственно, а также 8 мл водного раствора NaF (1.0 М). Получившийся раствор был помещен в стальной автоклав емкостью 50 мл с тefлоновым покрытием и выдержан 24 ч при температуре 190 °С. После чего систему охлаждали до комнатной температуры естественным путем. Далее систему разделяли центрифугированием и промывали несколько раз этанолом и дистиллированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. После сушки в течение 12 ч при 60 °С был получен порошок наночастиц, пригодный для использования.

Синтезированные АНЧ имеют олеатные оболочки, придающие им гидрофобные свойства. С целью изменения их свойств на гидрофильные была выполнена модификация поверхности путем замены олеатной оболочки на молекулы L-цистеина. Для этого порошок наночастиц был диспергирован в хлороформе. Отдельно был приготовлен водный раствор L-цистеина с концентрацией 0.2 моль/л и кислотностью 10 рН. После смешивания раствора L-цистеина с диспергированными АНЧ получившаяся двухфазная система была нагрета до 90 °С при интенсивном перемешивании. По мере испарения хлороформа происходил переход наночастиц в водный слой. Для очистки полученной системы был добавлен этанол в соотношении 1:1 до помутнения раствора и растворения олеиновой кислоты. Смесь разделяли центрифугированием и промывали несколько раз дистиллированной водой.

Морфологию поверхности $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss). Образец представлял собой диспергированные в воде наночастицы, нанесенные и высушенные на подложке из высоколегированного проводящего кремния.

Сигнал люминесценции АНЧ, помещенных в физиологический раствор, регистрировали при помощи конфокального микроскопа, где в качестве возбуждающего источника был использован диодный лазер с длиной волны 980 нм. Пространственное разрешение микроскопа составляло 10 мкм. Образец помещали в фокальную плоскость объектива, после чего сканировали его с помощью

гальвосканера, перемещавшего лазерный луч по образцу. В результате получали картину, представляющую собой зависимость интенсивности люминесценции от координаты на поверхности. Спектр регистрируемой люминесценции однозначно соответствовал эмиссионным линиям ионов Er^{3+} в АНЧ. Площадь сканируемой поверхности составляла 6×6 мм.

Биологический препарат представлял собой изолированную нервную систему наземного легочного моллюска *Helix lucorum* (виноградная улитка) крымской популяции, который включал в себя подглоточный комплекс ганглиев, состоящий из плевральных париетальных и педалных висцеральных ганглий. Изолированную нервную систему помещали в физиологический раствор следующего состава: NaCl — 80 мМ, KCl — 4 мМ, CaCl_2 — 7 мМ, MgCl_2 — 5 мМ, NaHCO_3 — 5 мМ; кислотность $\text{pH} = 7.6\text{--}7.8$. Окологлоточное кольцо закрепляли вольфрамовыми скобками, затем с помощью пинцетов и миниатюрного скальпеля под бинокулярным микроскопом очищали от соединительно-тканной оболочки, закрывающей нервные клетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены изображения СЭМ наночастиц $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ после модификации поверхности L-цистеином. Видно, что АНЧ имеют стержневую форму, длина и ширина которой варьируются в диапазонах 0.4—2 мкм и 45—125 нм, соответственно. Большинство наночастиц $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ имеют длину и ширину, близкую к 1.6 мкм и 75 нм.

Спектры люминесценции (на рис. 2а) соответствуют излучательным релаксационным переходам ионов Er^{3+} : $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (520 нм), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (535 нм), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660 нм). При этом возбуждение осуществляется на длине волны 980 нм, которая соответствует ближнему инфракрасному диапазону, что ясно свидетельствует об апконверсионном характере наблюдаемой люминесценции. Апконверсия является результатом двух- и трехфотонного поглощения ионом Yb^{3+} с переносом энергии на ион Er^{3+} по механизму кросс-релаксации. Эффективность переноса энергии между ионами обусловлена тем, что уровень $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} находится в резонансе с промежуточным метастабильным состоянием $^4\text{I}_{11/2}$ иона Er^{3+} (рис. 2б). В результате происходит последовательное возбуждение иона Er^{3+} из основного состояния $^4\text{I}_{15/2}$ сначала на уровень $^4\text{I}_{11/2}$, а затем на уровень $^4\text{F}_{7/2}$. Отметим также, что возможны промежуточные безызлучательные переходы на нижележащие уровни с последующими апконверсионными переходами и на более высоколежащие состояния [28].

На рис. 3а представлены спектры зеленых полос люминесценции АНЧ в физиологическом растворе для биологически значимого интервала температур

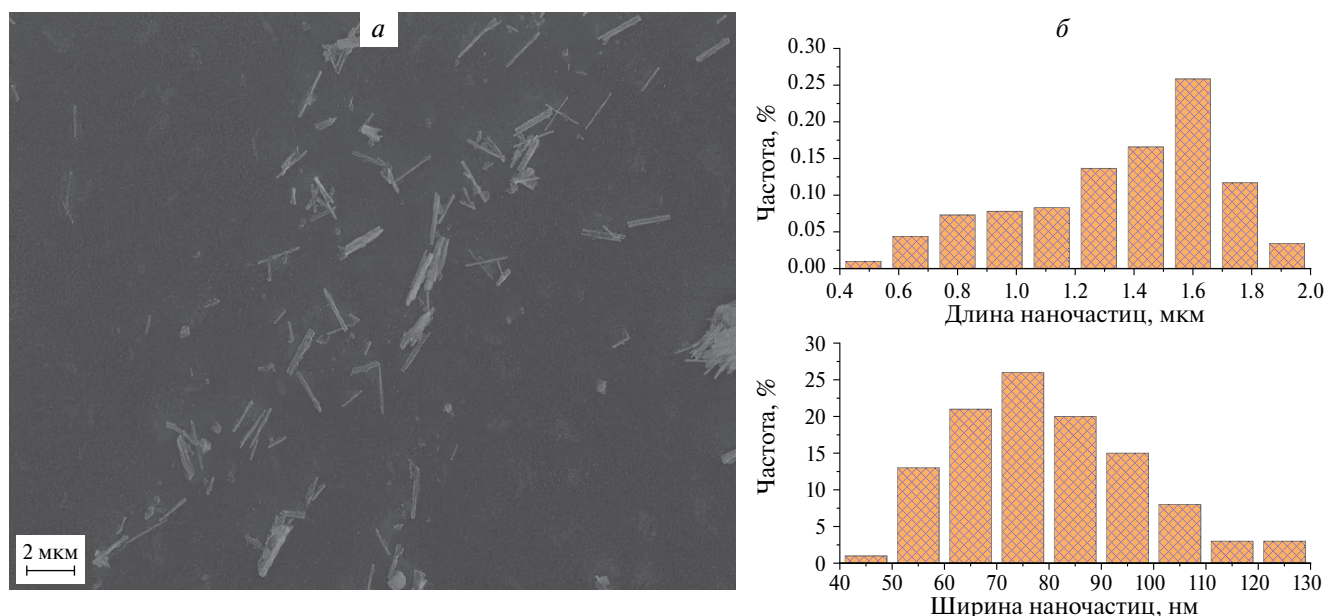


Рис. 1. Изображение СЭМ наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ после поверхностной модификации L-цистеином (а); гистограмма распределения наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ по размерам (б).

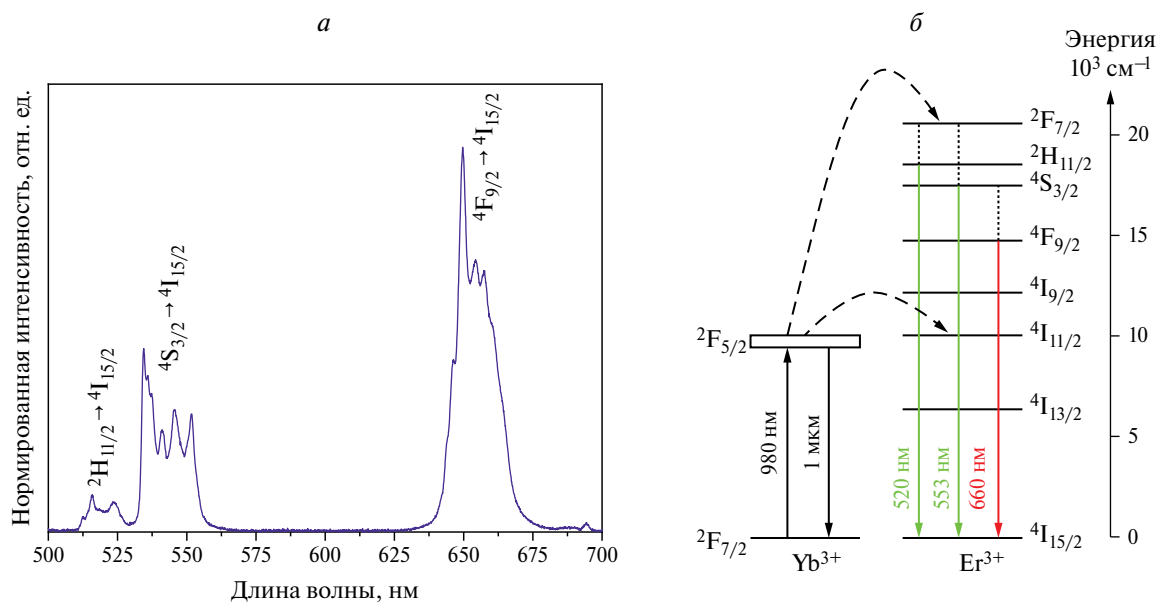


Рис. 2. Спектр апконверсионной люминесценции наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ (а); Диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в апконверсионной системе $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (б). Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии — перенос энергии и безызлучательные переходы.

293—323 К. Зеленая эмиссия, состоящая из двух отдельных полос с максимумами на 525 и 535 нм, является результатом излучательных переходов $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 нм) и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (535 нм) ионов Er^{3+} . Важно отметить, что полоса в области 555 нм может включать в себя эмиссию с более высоких уровней энергии [29]. В этом случае температурная зависимость полосы на 555 нм может существенно

отличаться от остальных спектральных пиков. В связи с чем мы посчитали целесообразным исключить ее из дальнейшего рассмотрения.

Энергетический зазор между состояниями $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ не превышает 103 cm^{-1} . Считая процесс термической активации доминирующим в распределении населенностей близкорасположенных уровней и пренебрегая вкладами других процессов, заселенность

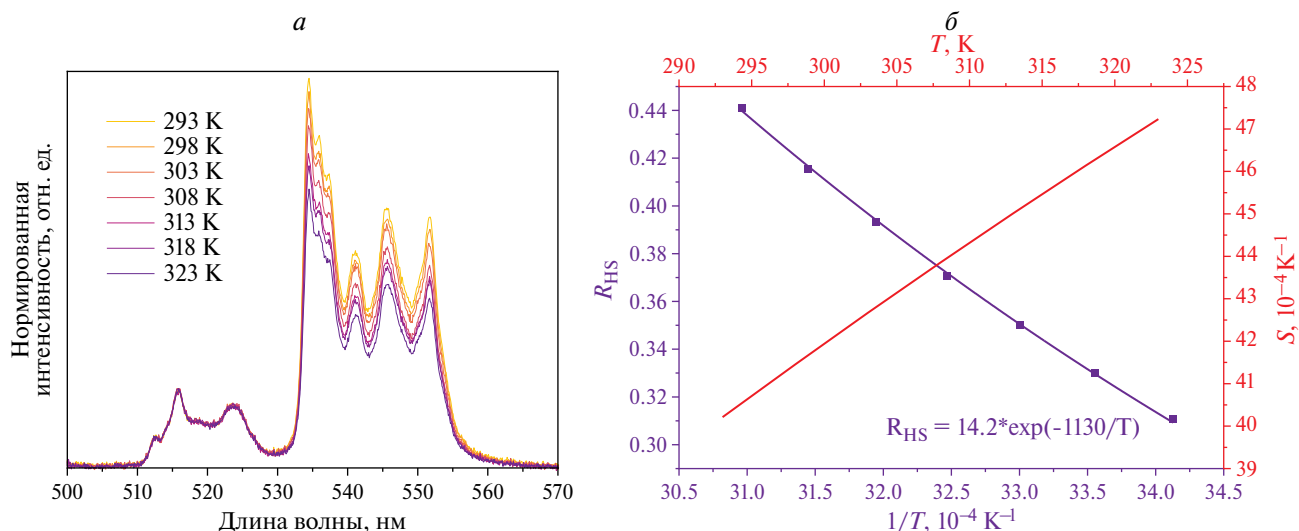


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции NaYF₄: Yb, Er, полученные при разной температуре. Эксперименты были выполнены при мощности возбуждающего излучения 0.5 Вт/см² (а). Зависимости относительной населенности уровней ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2} ионов Er³⁺ R_{HS} от обратной температуры $1/T$ (фиолетовые точки — экспериментальные данные, фиолетовая кривая — аппроксимация функцией (1)) и чувствительности S от температуры T (оранжевая кривая) (б).

уровней ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2} ионов Er³⁺ будет близка к статистике Больцмана:

$$R_{HS}(1/T) = \frac{\int_{510nm}^{530nm} I(\lambda) d\lambda}{\int_{530nm}^{543nm} I(\lambda) d\lambda} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где E — константа, по величине близкая к энергетическому зазору между уровнями ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и A — коэффициент пропорциональности.

Отметим, что для температурных сенсоров важной характеристикой является чувствительность $S = dR_{HS}/dT$, которая в соответствии с выражением (1) имеет вид

$$S_{HS}(T) = \frac{d}{dT} R_{HS}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta E}{k_B T^2} R_{HS}\left(\frac{1}{T}\right). \quad (2)$$

Выражение вида (1) удобно использовать для аппроксимации зависимости спектральных амплитуд от температуры на основе ратиометрического метода путем калибровки соотношения интегральных интенсивностей двух полос люминесценции R_{HS} в областях спектра 510—530 и 530—543 нм.

На рис. 3б приведены экспериментальные данные R_{HS} (точки), а также результат их аппроксимации зависимостью вида (1) (линии). Таким образом, выражение (1) приобретает смысл калибровочной кривой с постоянными $A = 14.2$ и $E/k_B = 1130$ К. Температурная чувствительность АНЧ NaYF₄: Yb, Er в диапазоне температур 293—323 К варьируется в пределах 15%. Точность измерения температуры

на основе представленных экспериментальных данных оказалась равной 1.0 К, что является хорошим показателем для подобных сенсоров.

Нами были проведены эксперименты по визуализации препарата нервной системы виноградной улитки *Helix lucorum*. Для этого АНЧ, модифицированные L-цистеином, были нанесены на поверхность нервной ткани. Важно отметить, что нахождение АНЧ в физиологическом растворе не привело к заметному уменьшению яркости апконверсионной люминесценции [30—33].

В процессе эксперимента были получены два изображения препарата (рис. 4). Верхнее изображение снято с помощью камеры тринокулярного микроскопа. На нем видны овальные образования размерами до 300 мкм, которые являются поверхностью нейронов. Нижнее изображение — результат сканирования люминесцентного сигнала на конфокальном микроскопе. Оно показывает распределение интенсивности люминесцентного сигнала на поверхности препарата нервной системы виноградной улитки. Цветовой градиент от темного до ярко желтого соответствует минимуму и максимуму интенсивности сигнала, соответственно.

На основе определенной выше калибровочной кривой нами сделаны оценки температуры в трех локальных областях, обозначенных цифрами 1, 2, 3 на рис. 4. Результаты сопоставления отношения интегральных интенсивности R_{HS} с калибровочной кривой дали следующие значения температуры: 295.0, 296.9 и 295.2 К. Учитывая величину погрешности измерения ± 1.0 К, можно заключить, что температура на поверхности препарата близка к 296 ± 1.0 К. Данное значение полностью согласуется с результатами

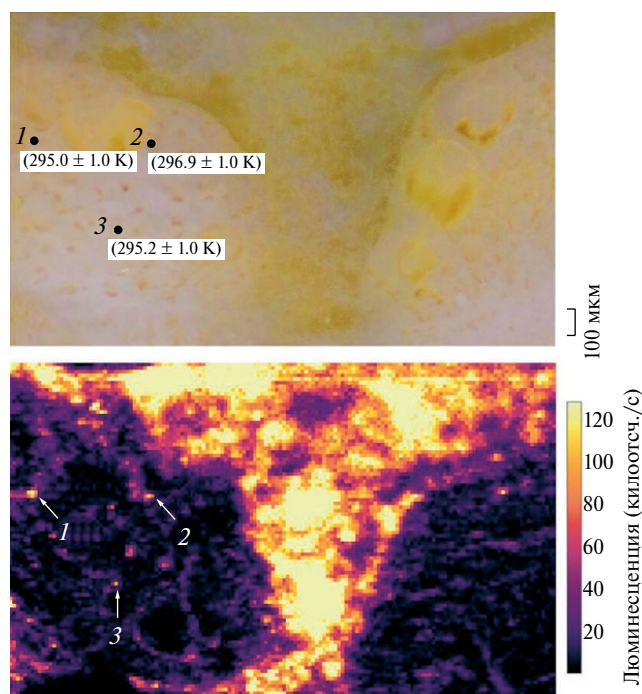


Рис. 4. Фотография препарата нервной системы виноградной улитки *Helix lucorum* (верхнее изображение), скан конфокального микроскопа, показывающего интенсивность люминесценции АНЧ, нанесенных на препарат (нижнее изображение).

измерения температуры физиологического раствора в препарате терморезистором $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что полученные нами апконверсионные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ можно использовать в качестве люминесцентных сенсоров температуры в биологическом значимом диапазоне 293–323 К со средней чувствительностью $43 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, которая позволяет удаленно измерять температуру с точностью $\pm 1.0 \text{ K}$. Для проверки возможности использования сенсоров для удаленного контроля температуры в биологических объектах был выполнен эксперимент по биовизуализации, в котором прокалиброванные температурные сенсоры были нанесены на поверхность живой нервной системы виноградной улитки. С помощью конфокального микроскопа получена карта яркости апконверсионной люминесценции при лазерном облучении на длине волны 980 нм, которое попадает в «окно прозрачности» биотканей и является малоинвазивным для них. В частности, это позволило провести локальное измерение температуры с пространственным разрешением $\sim 10 \text{ мкм}$. Результаты удаленного измерения температуры оказались в хорошем согласии с измерением температуры физиологического раствора терморезистором 23°C . На основании представленных данных можно

заключить, что приготовленные нами сенсоры являются готовым решением для измерения температуры.

Синтез наночастиц выполнен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Спектроскопические измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen G., Qiu H., Prasad P.N., Chen X. // Chem. Rev. 2014. V. 114. No. 10. P. 5161.
2. Ding M., Chen D., Yin S. et al. // Sci. Reports. 2015. V. 5. P. 12745.
3. Pang G., Zhang Y., Wang X. et al. // Nano Today. 2012. V. 40. Art. No. 101264.
4. Li S., Wei X., Li S. et al. // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 9431.
5. Jiang W., Yi J., Li X. et al. // Biosensors. 2022. V. 12. No. 11. Art. No. 1036.
6. Arai M.S., de Camargo A.S.S. // Nanoscale Advances. 2021. V. 3. No. 18. P. 5135.
7. Lv H., Liu J., Wang Y. // Front. Chem. 2022. V. 10. Art. No. 996264.
8. Chen W., Xie Y., Wang M., Li C. // Front. Chem. 2020. V. 8. Art. No. 596658.
9. Lee G., Park Y.I. // Nanomaterials. 2018. V. 8. No. 7. P. 511.
10. Zhang L., Jin D., Stenzel M.H. // Biomacromol. 2021. V. 22. No. 8. P. 3168.
11. Ghazy A., Safdar M., Lastusaari M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. Art. No. 111234.
12. Richards B.S., Hudry D., Busko D. et al. // Chem. Rev. 2021. V. 121. No. 15. P. 9165.
13. Chaudhary B., Kshetri Y.K., Kim T.H. // In: Upconversion nanoparticles (UCNPs) for functional applications. POSP. V. 24. Singapore: Springer Nature, 2023. P. 193.
14. Qingqing K., Xiaochun H., Chengxue D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. No. 27. P. 17759.
15. Yang Y., Wang L., Wan B. et al. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. V. 15. No. 7. P. 320.
16. Hilderbrand S.A., Shao F., Salthouse C. // Chem. Commun. 2009. No. 28. P. 4188.
17. Larson D.R., Zipfel W.R., Williams R.M. et al. // Science. 2003. V. 300. P. 1434.
18. van de Rijke F., Zijlmans H., Li S. et al. // Nature Biotechnol. 2001. V. 19. P. 273.
19. Nikiforov V.G., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 6. Art. No. 065901.
20. Leontyev A.V., Shmelev A.G., Zharkov D.K. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 1. Art. No. 015901.
21. Wu X.J., Zhang Q.B., Wang X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. No. 13. P. 2158.

22. Chatterjee D.K., Ruffaiyah A.J., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. No. 7. P. 937.
23. Johnson N.J.J., Sangeetha N.M., Boye J.C., van Veggel F.C.J.M. // *Nanoscale*. 2010. V. 2. No. 5. P. 77.
24. Park Y.I., Kim J.H., Lee K.T. et al. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. No. 44. P. 4467.
25. Jalil A.R., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. No. 30. P. 4122.
26. Xiong L.Q., Yang T.S., Yang Y. et al. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. No. 27. P. 7078.
27. Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 12. С. 1724; Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 12. P. 1806.
28. Kaiser M., Wurth C., Kraft M. et al. // *Nano Res.* 2019. V. 12. P. 1871.
29. Ruhl P., Wang D., Garwe F.R. et al. // *J. Luminescence*. 2021. V. 232. Art. No. 117860.
30. Леонтьев А.В., Жарков Д.К., Шмелев А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 12. С. 1644; Leontyev A.V., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. № 12. P. 1484.
31. Шмелев А.Г., Нукифоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 12. С. 1696; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. № 12. P. 1439.
32. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 317; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. № 3. P. 241.
33. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 12. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. № 12. P. 1486.

NaYF₄: Yb, Er based nanosensors testing for temperature measurements in biological media

A. V. Leontyev¹, L. A. Nutrdinova^{1,2}, E. O. Mityushkin¹, A. G. Shmelev¹, D. K. Zharkov¹,
V. V. Andrianov^{1,2}, L. N. Muranova^{1,2}, Kh. L. Gainutdinov^{1,2}, V. G. Nikiforov^{1*}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

²Kazan Federal University, Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan, 420008, Russia

*e-mail: vgnik@mail.ru

NaYF₄: Yb, Er particles were synthesized by hydrothermal method in the form of rods of 1.4 μm × 70 nm average size. Their surface was modified with L-cysteine, which provided hydrophilic properties. It was shown that the modified particles exhibit upconversion luminescence in the visible spectral range upon 980 nm laser excitation. Their temperature calibration in physiological solution was carried out. The possibility of remote temperature measurement in the biologically significant range of temperature (293–323 K) with an average sensitivity of 43 × 10^{−4} K^{−1} and an accuracy of ±1.0 K was shown. A demonstration experiment was performed on the living nervous system of the grape snail *Helix lucorum*. The nanosensors have been successfully used for bioimaging and remote low-invasive temperature measurement with a spatial resolution of 10 μm.

ТРИ-ЭЙРИ ПУЧКИ И ПЛОСКОСТЬ ИХ АВТОФОКУСИРОВКИ

© 2024 г. Д. В. Прокопова¹, *, Е. Г. Абрамочкин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева
Российской академии наук, Самарский филиал, Самара, Россия

*e-mail: prokopovadv@lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Теоретически и экспериментально изучено положение плоскости автофокусировки три-Эйри пучка в зависимости от параметра смещения. Показано, что при различных значениях этого параметра три-Эйри пучок может иметь или не иметь плоскость автофокусировки. При наличии плоскости автофокусировки установлено, что с ростом абсолютной величины параметра смещения плоскость автофокусировки монотонно удаляется от начальной.

Ключевые слова: плоскость автофокусировки, интегралы дифракционных катастроф, функция Эйри, три-Эйри пучки, голографический метод, структурированные световые поля

DOI: 10.31857/S0367676524060096, EDN: PHFPLG

ВВЕДЕНИЕ

Световые поля, построенные на основе интегралов дифракционных катастроф (ИДК), стали в последние годы предметом интенсивных исследований в оптике. При этом в качестве базисных рассматриваются как хорошо известные функции — функции Эйри, Пирси, ласточкин хвост [1], так и новые, для которых изучающие их авторы вводят собственные обозначения. Начиная с 2007 года, когда были получены пучки Эйри, обладающие конечной энергией [2], наблюдается устойчивый интерес к изучению свойств ИДК-пучков (и теоретических, и экспериментальных, и прикладных), что можно заметить по росту объема публикаций, связанных с такими пучками. Упомянем только несколько работ обзорного плана [3–5], содержащих большие списки цитируемой литературы.

Как правило, свойства ИДК-пучков, привлекающие внимание исследователей, связаны с негауссовой природой этих пучков (автофокусировка, самовосстановление и т. д.). Если для стандартного гауссова пучка порядок роста равен 2 (см. определение и примеры в [6]) и остается неизменным при распространении в зоне Френеля от исходной плоскости до плоскости Фурье, то для ИДК-пучков это уже не так. Функция Эйри, например, имеет порядок роста, равный $3/2$, а ее Фурье-образ — порядок роста, равный 3.

Сильно осциллирующий характер ИДК-пучков и изменяющийся порядок роста, отличный от гауссова, порождает не только трудности, связанные с теоретическим исследованием их распространения в зоне Френеля, но и является источником новых

возможностей. Так резкая локализация поля в эксперименте может быть полезной для создания условий возникновения нелинейных эффектов, таких как вынужденное комбинационное рассеяние, многофотонное поглощение, филаментация [3, 7, 8]. Также такие свойства оказались полезными в микроскопии [3, 9–13], для расширения возможностей оптических пинцетов [3, 14–19], для обработки материалов [20, 21]. Интенсивно исследуется распространение структурированных импульсов [22, 23] и распространение структурированных полей в нелинейных средах [24].

Для параксиальных световых полей свойство автофокусировки (т. е. когда световой пучок, распространяющийся в зоне Френеля и имеющий широкий профиль интенсивности перед фокальной плоскостью, внезапно резко изменяется и принимает вид одиночного сильно локализованного пика большой амплитуды) наиболее известно на примере круговых пучков Эйри [3, 25, 26]. А именно, для полей вида $e^{i\alpha(r_0-r)}\text{Ai}(r_0-r)$ были найдены местоположение плоскости фокусировки и размеры локального пика интенсивности.

Три-Эйри пучки — еще один пример световых полей, демонстрирующий свойство автофокусировки при распространении. Эти пучки, зависящие от некоторого вещественного параметра (параметр смещения), были получены в [27] и исследованы в [28–31]. Первоначально свойство автофокусировки было выявлено в численных и оптических экспериментах, поскольку найти преобразование Френеля три-Эйри пучка в обзорном виде, пригодном для теоретического исследования, до сих пор не удалось. В данной работе мы рассматриваем задачу определения местоположения

плоскости автофокусировки (АФ-плоскости) в зависимости от параметра смещения как вопрос нахождения каустики соответствующего быстроосциллирующего интеграла. Такая постановка задачи не требует явного вычисления преобразования Френеля, но полученная формула имеет асимптотический характер и насколько точно она соответствует реальной АФ-плоскости, зарегистрированной экспериментально, приходится проверять численно.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Функция Эйри — это вещественная функция, определяемая как Фурье-образ чисто фазовой экспоненты с показателем кубического вида:

$$\begin{aligned} \text{Ai}(x) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{t^3}{3} + xt\right) dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \exp\left(\frac{it^3}{3} + ixt\right) dt. \end{aligned} \quad (1)$$

Она стремится к нулю при $x \rightarrow \pm\infty$, однако характер этого убывания различен для положительных и отрицательных значений. Если $x \rightarrow +\infty$, то убывание происходит по экспоненте,

$$\text{Ai}(x) \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}x^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right).$$

Если же $x \rightarrow -\infty$, то убывание происходит медленно и сопровождается все более учащающимися осцилляциями,

$$\text{Ai}(x) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}x^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right).$$

В частности, все нули функции Эйри расположены на отрицательной полуоси.

Три-Эйри пучок — это двумерное световое поле с конечной энергией, зависящее от вещественного параметра a (параметр смещения), которое в исходной плоскости имеет вид

$$\begin{aligned} \text{Ai}_3(x, y, a) &= \\ &= \text{Ai}\left(\frac{x\sqrt{3}-y}{2} + a\right) \text{Ai}\left(\frac{-x\sqrt{3}-y}{2} + a\right) \text{Ai}(y+a). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь и далее мы используем безразмерные переменные. Для задач параксиальной оптики переход от размерных переменных к безразмерным и обратно осуществляется с помощью формул перехода $(x, y, z) \leftrightarrow \left(\frac{x}{w}, \frac{y}{w}, \frac{2z}{kw^2}\right)$, где w — характерный размер поля и k — волновое число.

В своих теоретических и экспериментальных исследованиях мы обычно выбираем параметр смещения a на основе нулей функции $\text{Ai}(x)$ или ее производной. Традиционно эти нули обозначаются как a_n

и a'_n , соответственно. Для них известны асимптотические формулы

$$a_n \approx -\left(\frac{3\pi}{8}(4n-1)\right)^{2/3}, \quad a'_n \approx -\left(\frac{3\pi}{8}(4n-3)\right)^{2/3},$$

которые дают очень хорошее приближение даже при малых n .

Известно [27], что Фурье-образ поля (2) имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\text{Ai}_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) &= \frac{1}{3^{5/6}\pi} \exp\left(-\frac{2i}{27}(3x^2y - y^3)\right) \times \\ &\times \text{Ai}\left(3^{2/3}a + \frac{2|\vec{r}|^2}{3^{4/3}}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\vec{r} = (x, y)$, $\vec{\rho} = (\xi, \eta)$ — векторы и

$$\mathcal{F}[f(\vec{\rho})](\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-i\langle \vec{r}, \vec{\rho} \rangle} f(\vec{\rho}) d^2\vec{\rho} \quad (4)$$

— двумерное преобразование Фурье.

Известно также [32], что преобразование Френеля любого светового поля с конечной энергией, заданного своей комплексной амплитудой в исходной плоскости,

$$\begin{aligned} F(\vec{r}, z) &= \text{FR}_z[f(\vec{\rho})](\vec{r}) = \\ &= \frac{1}{\pi iz} \iint_{\mathbb{R}^2} \exp\left(\frac{i}{z}|\vec{r} - \vec{\rho}|^2\right) f(\vec{\rho}) d^2\vec{\rho}, \end{aligned} \quad (5)$$

можно представить как интегральное преобразование его Фурье-образа:

$$\begin{aligned} F(\vec{r}, z) &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} \exp\left(i\langle \vec{r}, \vec{\rho} \rangle - \frac{iz}{4}|\vec{\rho}|^2\right) \times \\ &\times \mathcal{F}[f](\vec{\rho}) d^2\vec{\rho}. \end{aligned} \quad (6)$$

Подставим вместо $\mathcal{F}[f](\vec{\rho})$ Фурье-образ три-Эйри пучка:

$$\begin{aligned} \text{FR}_z[\text{Ai}_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) &= \frac{1}{3^{5/6}2\pi^2} \times \\ &\times \iint_{\mathbb{R}^2} \exp\left(i\langle \vec{r}, \vec{\rho} \rangle - \frac{iz}{4}|\vec{\rho}|^2 - \frac{2i}{27}(3\xi^2\eta - \eta^3)\right) \times \\ &\times \text{Ai}\left(3^{2/3}a + \frac{2}{3^{4/3}}|\vec{\rho}|^2\right) d^2\vec{\rho}. \end{aligned} \quad (7)$$

Если заменить функцию Эйри ее интегральным представлением (1), то получится преобразование Френеля три-Эйри пучка в виде тройного интеграла от чисто фазовой экспоненты,

$$\begin{aligned} \text{FR}_z[\text{Ai}_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) &= \\ &= \frac{1}{3^{5/6}4\pi^3} \iiint_{\mathbb{R}^3} \exp(iP(\xi, \eta, t)) d\xi d\eta dt, \end{aligned} \quad (8)$$

с показателем полиномиального вида

$$P(\xi, \eta, t) = (x\xi + y\eta) - \frac{z}{4}(\xi^2 + \eta^2) - \frac{2i}{27}(3\xi^2\eta - \eta^3) + \frac{1}{3}t^3 + 3^{2/3}t \left(a + \frac{2}{9}(\xi^2 + \eta^2) \right). \quad (9)$$

Приравнявая к нулю градиент $(\partial_\xi, \partial_\eta, \partial_t)$ этой функции

$$\begin{aligned} \xi\eta + (Z - t)\xi &= X, \\ (1/2)(\xi^2 - \eta^2) + (Z - t)\eta &= Y, \\ (\xi^2 + \eta^2) + (1/2)t^2 &= 2A, \end{aligned} \quad (10)$$

и ее гессиан (определитель матрицы вторых производных)

$$\begin{aligned} (t^3 - 6\xi^2\eta + 2\eta^3) + 2Z(\xi^2 + \eta^2 - t^2) + \\ + t(Z^2 - 3\xi^2 - 3\eta^2) &= 0, \end{aligned} \quad (11)$$

мы получаем уравнения для нахождения каустики. Здесь для сокращения записи была сделана замена масштаба и переход к новым переменным: $(x, y, z, a) = (4/9)(X, Y, 2Z, -A)$.

Как видно из последнего уравнения системы (10), только при $A > 0$ возможно существование вещественного набора решений (ξ, η, t) . Численные построения показывают, что АФ-плоскость отсутствует не только при отрицательных, но и при малых положительных значениях A . Лишь, начиная с $A \approx 0.5$, становится заметной тенденция распределения интенсивности принять пикообразную форму в какой-то плоскости при распространении поля, причем доминирование этого пика по амплитуде над остальными точками нарастает по мере роста A .

Чтобы решить уравнения (10)–(11), сделаем переход к сферическим координатам:

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{2A} \cos \varphi \cos \theta, \\ \eta &= \sqrt{2A} \sin \varphi \cos \theta, \\ t &= 2\sqrt{A} \sin \theta, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\varphi \in [0, 2\pi)$ и $\theta \in [-\pi/2, \pi/2]$. Тогда последнее уравнение системы (10) выполняется автоматически, первые два задают параметрическое представление каустической поверхности, $X = X(\varphi, \theta, Z, A)$, $Y = Y(\varphi, \theta, Z, A)$, а уравнение (11) позволяет получить явную зависимость $\varphi = \varphi(\theta, Z, A)$. Более того, в переменных

$(\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}) = \left(\frac{X}{A}, \frac{Y}{A}, \frac{Z}{\sqrt{A}} \right)$ зависимость от A становится неявной (тем самым, применение метода стационарной фазы при $4\pi^3$ становится оправданным):

$$\begin{aligned} \tilde{X} &= \cos^2 \theta \sin 2\varphi + \sqrt{2}(\tilde{Z} - 2 \sin \theta) \cos \theta \cos \varphi, \\ \tilde{Y} &= \cos^2 \theta \cos 2\varphi + \sqrt{2}(\tilde{Z} - 2 \sin \theta) \cos \theta \sin \varphi, \\ 2\sqrt{2} \cos^3 \theta \sin 3\varphi &= (\tilde{Z} - 2 \sin \theta)^2 \sin \theta + \\ &+ 2(\tilde{Z} - 3 \sin \theta) \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (13)$$

Случай $\cos \theta = 0$ наиболее интересен. Если $\theta = -\pi/2$, то решений нет из-за ограничения $z \geq 0$. Если $\theta = \pi/2$, то мы получаем решение $(\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}) = (0, 0, 2)$ — это каустическая точка, которая находится на оптической оси. Именно она определяет местоположение АФ-плоскости:

$$z_s = (8/3)\sqrt{-a}. \quad (14)$$

Как видно из этой формулы, если параметр смещения, оставаясь отрицательным, увеличивается по абсолютной величине, то плоскость автофокусировки удаляется от начальной плоскости.

Если $\cos \theta \neq 0$, то из последнего уравнения системы (13) при фиксированном значении $\tilde{Z}$ мы находим зависимость $\varphi = \varphi(\theta)$, $\theta \in [-\pi/2, \pi/2]$, которую подставляем в первые два.

Рассмотрим пример. Пусть $\tilde{Z} = 2$, т. е. выбрана АФ-плоскость. Найдём форму каустической кривой в плоскости переменных $(\tilde{X}, \tilde{Y})$. Для этого перепишем последнее уравнение системы (13) в виде

$$\sin 3\varphi = \frac{(2 - 2 \sin \theta)^2 \sin \theta + 2(2 - 3 \sin \theta) \cos^2 \theta}{2\sqrt{2} \cos^3 \theta}. \quad (15)$$

График функции от θ , находящейся в правой части этого уравнения, показан на рис. 1. Как видно из рисунка, только на двух интервалах, $[-0.651; -0.418]$ и $[0.339; 1.123]$, существует решение. Обозначим его как $\varphi_0 = (1/3) \arcsin \{ \tau(\theta) \}$. Тогда общее решение — это объединение трех значений $\{ \varphi_0, \varphi_0 + 2\pi/3, \varphi_0 + 4\pi/3 \}$ и трех значений $\{ \pi/3 - \varphi_0, \pi - \varphi_0, 5\pi/3 - \varphi_0 \}$. Если использовать эти шесть зависимостей $\varphi(\theta)$ при построении параметрической кривой, задаваемой первыми двумя уравнениями системы (13), то получится каустика, состоящая из двух частей: внутри — «трехлопастная» кривая с острыми вершинами, снаружи — гипоциклоида треугольного вида (см. рис. 1 справа). Отметим хорошее совпадение формы каустики, построенной на основе теории, с той, что будет получена далее в оптических экспериментах (рис. 4).

Для проверки формулы (14) были выполнены численные эксперименты. Поскольку вершина пика интенсивности в АФ-плоскости всегда находится на оптической оси (т. е. при $x = y = 0$), то достаточно было выбрать значение параметра смещения a и построить график зависимости интенсивности поля $\text{FR}_z [\text{Ai}_3(\xi, \eta, a)](0, 0)$ от переменной z , начиная с $z = 0$ и заканчивая некоторой величиной, превышающей значение z_s . Один из полученных результатов показан на рис. 2. Как видно, для параметра смещения $a = -28.9$ значение z_s , полученное численно, оказывается достаточно близким к величине, полученной из асимптотических соображений.

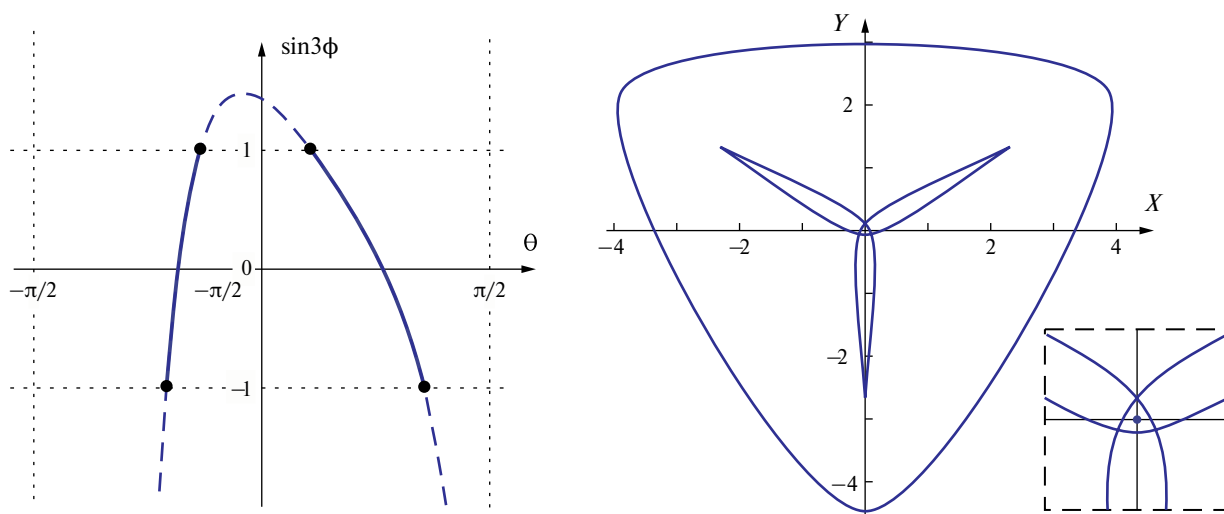


Рис. 1. Слева: интервалы по θ , для которых существует решение $\phi(\theta)$ уравнения (15), справа: каустика $\tilde{X} = \tilde{X}(\phi, \theta)$, $\tilde{Y} = \tilde{Y}(\phi, \theta)$, которая получается из формул (13) при $\tilde{Z} = 2$. Увеличенный фрагмент центральной части показывает наличие каустической точки, которая присутствует только в плоскости автофокусировки.

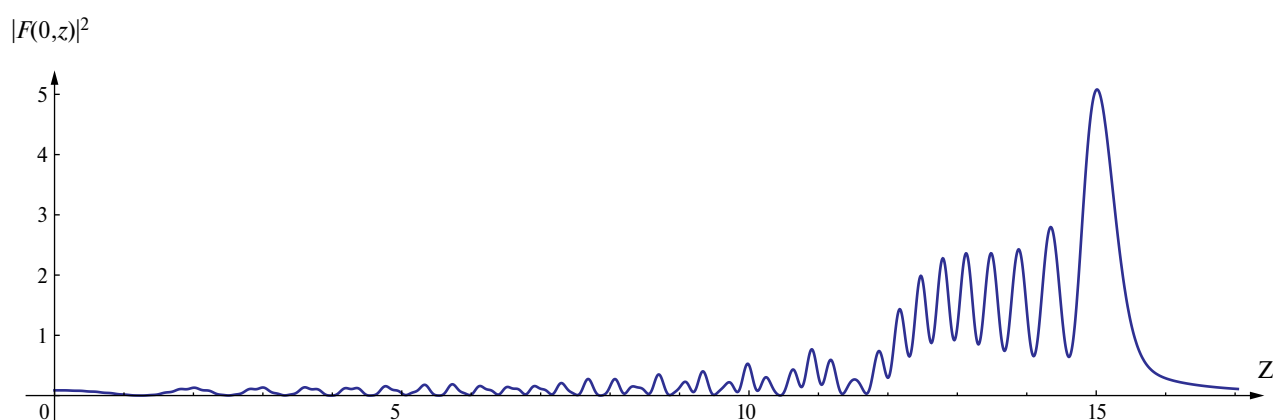


Рис. 2. График зависимости интенсивности пучка $Ai_3(x, y, q)$ на оси z (т. е. при $x = y = 0$) при распространении в зоне Френеля для случая, когда параметр смещения равен $a = 3^{-2/3} a'_{100} = -28.966$. Асимптотическая формула (14) дает значение $z_s = 14.35$, из численного эксперимента получается $z_s = 15.012$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Для экспериментальной проверки выполнения установленной закономерности местоположения плоскости автофокусировки три-Эйри пучков была создана экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3. В качестве источника когерентного излучения выступает твердотельный лазер с диодной накачкой на длине волны $\lambda = 532$ нм и максимальной мощностью $P_{max} = 50$ мВт. Пучок лазера коллимируется при помощи микрообъектива и линзы и попадает на фазовый жидкокристаллический пространственный модулятор света (ЖК ПМС) HoloEye НЕО 1080Р (разрешение 1920×1080 пк., размер пикселя 8 мкм, режим работы: отражение, глубина модуляции фазы: 2π). Далее происходит дифракция на структуре, сформированной

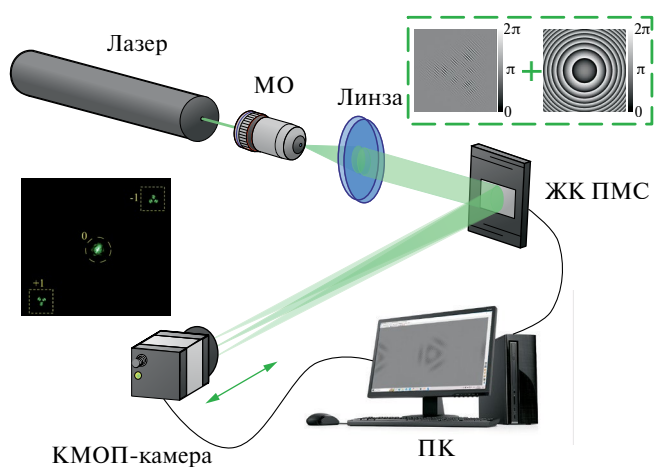


Рис. 3. Схема экспериментальной установки.

на ЖК ПМС, и происходит регистрация сформированных три-Эйри пучков на различных расстояниях от плоскости фокусировки вписанной линзы (Фурье плоскости).

В качестве метода для формирования три-Эйри пучков был выбран голографический, хорошо зарекомендовавший себя для физической реализации структурированных световых полей. Нами был использован подход, ранее успешно примененный для формирования спиральных пучков света [33]. Голограмма, формируемая с помощью ЖК ПМС, представляет собой результат интерференции

опорной плоской волны и объектной (восстанавливаемой) волны. В нашем случае объектная волна является три-Эйри пучком. Выражение, описывающее голограмму:

$$Holo = A_r A_{tAi} \frac{\pi}{2} \cos(\varphi_r - \varphi_{tAi}), \quad (16)$$

где A — амплитуда световой волны, φ — фаза, индексы r и tAi соответствуют опорной плоской волне и три-Эйри пучку соответственно.

Полученные в ходе проведенных экспериментов распределения интенсивности три-Эйри пучков

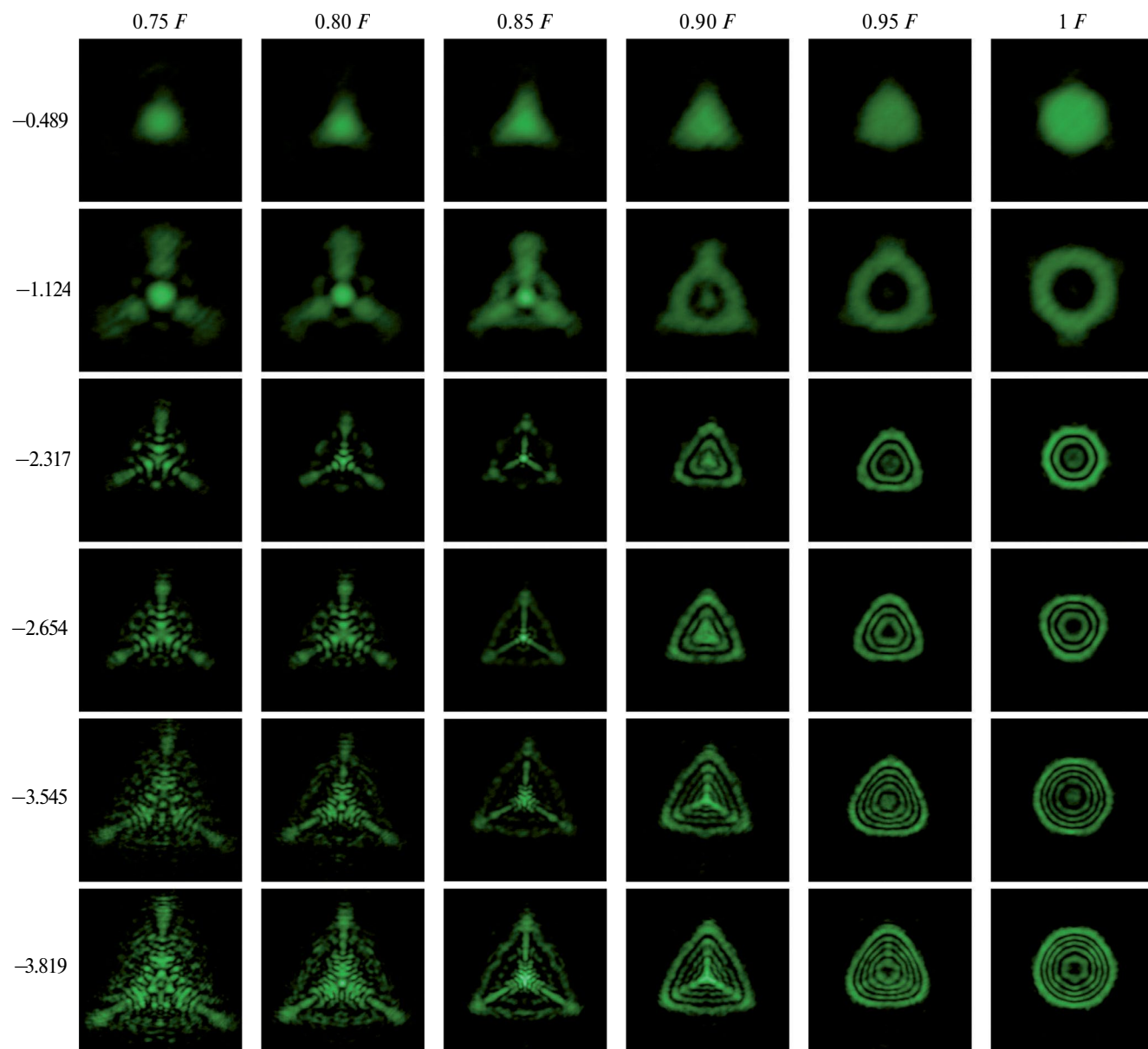


Рис. 4. Экспериментально полученные распределения интенсивности три-Эйри пучков с различными значениями параметра смещения на различных расстояниях, выраженных в единицах фокусного расстояния $F = 500$ мм. Размер стороны кадра равен 1 мм для $a'_1 \cdot 3^{-2/3} = -0.489$ и $a_1 \cdot 3^{-2/3} = -1.124$, и равен 2 мм для $a'_3 \cdot 3^{-2/3} = -2.317$, $a_3 \cdot 3^{-2/3} = -2.654$, $a'_5 \cdot 3^{-2/3} = -3.545$ и $a_5 \cdot 3^{-2/3} = -3.819$.

с различным значением параметра смещения a представлены на рис. 4. Наблюдаются характерные изменения в структуре распределения интенсивности три-Эйри пучков при распространении. Можно выделить две большие области, разделенные АФ-плоскостью, отличающиеся типом структуры распределения интенсивности формируемого поля. Между начальной плоскостью (плоскостью ЖК ПМС в эксперименте) и АФ-плоскостью интенсивность имеет вид набора пятен, собранных в область треугольной формы. Между плоскостями автофокусировки и Фурье распределение интенсивности имеет вид концентрических фигур: ближе к АФ-плоскости треугольных, в плоскости Фурье (фокальной) — набор колец, очень похожий внешне на моду Лагерра—Гаусса, но с супергауссовым убыванием по интенсивности. Наиболее ярко описанные изменения наблюдаются в структуре интенсивности три-Эйри полей с большим абсолютным значением параметра смещения a ($a_3 \cdot 3^{-2/3}$, $a'_3 \cdot 3^{-2/3}$, $a_5 \cdot 3^{-2/3}$ и $a'_5 \cdot 3^{-2/3}$; см. 3–6 строки на рис. 4). При $a = a'_1 \cdot 3^{-2/3} = -0.489$ плоскости автофокусировки нет (верхний ряд на рис. 4). С ростом $|a|$ и появлением АФ-плоскости ее положение начинает смещаться в сторону Фурье-плоскости. Для $a = a_1 \cdot 3^{-2/3} = -1.124$ наблюдается довольно протяженная область локализации поля на оси, с наиболее ярким пятном в плоскости $0.8 F$. Для $a = a_3 \cdot 3^{-2/3} = -2.654$ АФ-плоскость находится на расстоянии $0.85 F$, для $a = a_5 \cdot 3^{-2/3} = -3.819$ — на расстоянии $0.88 F$. Отмеченная закономерность согласуется с предсказанием теории (14). Плоскость автофокусировки с увеличением $|a|$ стремится приблизиться к Фурье плоскости (плоскости $1 F$ на рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически изучено наличие и местоположение плоскости автофокусировки (АФ-плоскости) три-Эйри пучка в зависимости от параметра смещения a .

Показано, что при всех положительных и малых отрицательных значениях этого параметра три-Эйри пучок не имеет АФ-плоскости. Начиная со значения $a \approx -0.5$ в распределении интенсивности три-Эйри пучка при распространении в зоне Френеля появляется плоскость, в которой энергия поля все более локализуется, а интенсивность принимает колоколообразный вид. Более сильное проявление локализации поля происходит при дальнейшем смещении параметра a в область отрицательных значений. Плоскость автофокусировки разбивает зону Френеля на две области: от исходной плоскости до АФ-плоскости интенсивность три-Эйри пучка трансформируется из треугольной формы в колоколообразную, а от АФ-плоскости до плоскости Фурье становится все более круговой (радиально симметричной), приобретая в итоге вид набора концентрических колец. Характерные изменения в структуре интенсивности поля наблюдаются в экспериментальных данных.

Получена зависимость между положением АФ-плоскости три-Эйри пучка и его параметром смещения через нахождение каустики — формула (14). Результаты компьютерных экспериментов по нахождению АФ-плоскости показали хорошее согласие с полученной формулой для больших значений абсолютной величины параметра смещения a . Подход, использованный при нахождении АФ-плоскости, можно перенести на более сложные световые поля (например, связанные с функцией Пирси). Эти результаты служат развитию теории интегралов дифракционных катастроф и дают более точное понимание о структуре и эволюции световых полей, построенных на их основе. Наблюдаемое в эксперименте положение плоскости автофокусировки три-Эйри пучка с увеличением абсолютного значения параметра смещения сдвигается в сторону Фурье плоскости, что также демонстрирует согласие с аналитически найденной зависимостью (14).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00314 «Интегралы дифракционных катастроф для задач современной фотоники»; <https://rscf.ru/project/23-22-00314/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nye J.F. Natural focusing and fine structure of light. Bristol: IOP, 1999. 328 p.
2. Siviloglou G.A., Christodoulides D.N. // Opt. Lett. 2007. V. 32. No. 8. P. 979.
3. Efremidis N.K., Chen Z., Segev M., Christodoulides D.N. // Optica. 2019. V. 6. No. 5. P. 686.
4. Hu Y., Siviloglou G.A., Peng P. et al. // In: Springer Series in Optical Sciences: Nonlinear Photonics and Novel Optical Phenomena. Springer, 2012. P. 1.
5. Zhang Y., Zhong H., Belić M.R. et al. // Appl. Sci. 2017. V. 7. No. 4. P. 341.
6. Тумчарш Э.Ч. Теория функций. М.: Наука, 1980. 463 с.
7. Polynkin P., Kolesik M., Moloney J.V. et al. // Science. 2009. V. 324. P. 229.
8. Polynkin P., Kolesik M., Moloney J. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. No. 12. Art. No. 123902.
9. Vetteng T., Dalgarno H., Nylk J. et al. // Nature Meth. 2014. V. 11. P. 541.
10. Nylk J., McCluskey K., Aggarwal S. et al. // Biomed. Opt. Express. 2016. V. 7. No. 10. P. 4021.
11. Nylk J., McCluskey K., Preciado M.A. et al. // Sci. Advances. 2018. V. 4. Art. No. eaar4817.
12. Jia S., Vaughan J.C., Zhuang X. // Nature Photonics. 2014. V. 8. P. 302.
13. Котова С.П., Лосевский Н.Н., Майорова А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1685; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M.

- et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1434.
14. Baumgartl J., Mazilu M., Dholakia K. // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 675.
 15. Suarez R.A.B., Neves A.A.R., Gesualdi M.R.R. // Opt. Laser Techn. 2021. V. 135. Art. No. 106678.
 16. Baumgartl J., Hannappel G.M., Stevenson D.J. *et al.* // Lab Chip. 2009. V. 9. P. 1334.
 17. Cheng H., Zang W., Zhou W., Tian J. // Opt. Express. 2010. V. 18. No. 19. P. 20384.
 18. Zhao J., Chremmos I., Song D. *et al.* // Sci. Reports. 2015. V. 5. Art. No. 12086.
 19. Zheng Z., Zhang B., Chen H. *et al.* // Appl. Opt. 2011. V. 50. No. 1. P. 43.
 20. Mathis A., Courvoisier F., Froehly L. *et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. No. 7. Art. No. 071110.
 21. Manousidaki M., Papazoglou D.G., Farsari M., Tzortzakakis S. // Optica. 2016. V. 3. P. 525.
 22. Белоненко М.Б., Конобеева Н.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 1. С. 63; Belonenko M.B., Konobeeva N.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 42.
 23. Двужилова Ю.В., Двужилов И.С., Челнытцев И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 797; Dvuzhilova Y.V., Dvuzhilov I.S., Chelnyntsev I.A. *et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 669.
 24. Брянецев Б.С., Калинович А.А., Захарова И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 1. С. 28; Bryantsev B.S., Kalinovich A.A., Zakharova I.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 1. P. 669.
 25. Efremidis N.K., Christodoulides D.N. // Opt. Lett. 2010. V. 35. No. 23. P. 4045.
 26. Mansour D., Christodoulides D.N. // OSA Continuum. 2018. V. 1. No. 1. P. 104.
 27. Abramochkin E., Razuieva E. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 19. P. 3732.
 28. Liang Y., Ye Z., Song D. *et al.* // Opt. Express. 2013. V. 21. No. 2. P. 1615.
 29. Liang Y., Chen Y., Wan L. // Opt. Commun. 2017. V. 40. P. 120.
 30. Izdebskaya Y.V., Lu T.H., Neshev D.N., Desyatnikov A.S. // Appl. Opt. 2014. V. 53. No. 10. Art. No. B248.
 31. Прокопова Д.В., Абрамочкин Е.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1688; Prokopova D.V., Abramochkin E.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1773.
 32. Гудмен Дж.В. Введение в фурье-оптику. М.: Мир, 1970. 362 с.
 33. Афанасьев К.Н., Кишкин С.А. // Изв. Самар. научн. центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 184.

Three-Airy beams and their autofocusing plane

D. V. Prokopova^{1,*}, E. G. Abramochkin¹

¹Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara Branch, Samara, 443011, Russia

*e-mail: prokopovadv@lebedev.ru

The position of the autofocusing plane of three-Airy beams is studied theoretically and experimentally depending on the shift parameter. It is shown that for different values of this parameter, the three-Airy beam may or may not have an autofocusing plane. If the beam has an autofocusing plane, then with increasing absolute value of the shift parameter, the autofocusing plane monotonically moves away from the initial plane.

Keywords: autofocusing plane, diffraction catastrophe integral, Airy function, three-Airy beam, holographic method, structural light field

УДК 535.14

МЕТОД КЛЫШКО ДЛЯ АНАЛОГОВЫХ ФОТОДЕТЕКТОРОВ И БЕЗЭТАЛОННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЛА ФОТОНОВ

© 2024 г. П. А. Прудковский^{1,*}, Д. А. Сафроненков¹, Г. Х. Китаева¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Физический факультет, Москва, Россия

* e-mail: vysogota@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Рассмотрена модификация метода Клышко для безэталонной калибровки аналоговых фотодетекторов. Показано, что распределение фототока аналогового детектора можно аппроксимировать сверткой пуассоновского распределения числа фотоэлектронов с функцией, описывающей одиночные фотоимпульсы, а число падающих на детектор фотонов можно определить из статистических свойств бифотонного излучения. Отношение числа фотоэлектронов к числу фотонов дает эффективность аналогового фотодетектора, которую можно использовать для измерения интенсивности падающего на детектор излучения в единицах чисел фотонов.

Ключевые слова: параметрическое рассеяние, бифотон, корреляционная функция, квантовая эффективность, аналоговый фотодетектор, абсолютная калибровка

DOI: 10.31857/S0367676524060106, **EDN:** PHFBOE

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что бифотонное излучение, возникающее при параметрическом рассеянии (ПР) света, имеет множество различных применений. Одно из таких применений — метод безэталонного измерения квантовой эффективности счетных фотодетекторов, предложенный Д. Н. Клышко в 1980 году [1]. Идея метода основана на том, что в бифотонном излучении фотоны появляются всегда парами. Поэтому если два фотодетектора, регистрирующие такое излучение, работают в режиме счета фотонов, то есть выдают фотоимпульс каждый раз, когда на фотокатоде детектора поглощается фотон, часто будут происходить «совпадения», когда на выходе обоих фотодетекторов одновременно появляется по фотоимпульсу. При этом отношение скорости счета совпадений к скорости счета фотоимпульсов одного из фотодетекторов будет равно квантовой эффективности второго фотодетектора — вероятности того, что фотодетектор выдаст фотоотсчет при попадании на него фотона. Возможность практического применения метода Клышко для измерения квантовой эффективности счетных фотодетекторов была тщательно исследована в работах [2, 3].

Однако во многих случаях фотодетекторы выдают не отдельные фотоотсчеты, а аналоговый фототок, пропорциональный интенсивности падающего на него излучения. Возможность использования

свойств бифотонного излучения для безэталонной калибровки аналоговых фотодетекторов обсуждалась неоднократно [4–8]. Однако по большей части в этих работах под аналоговыми понимались счетные детекторы, работающие в режиме регистрации интенсивного излучения, когда отдельные фотоимпульсы перекрываются. В то же время многие фотодетекторы в принципе не способны работать в режиме счета фотонов. В случае слабого излучения амплитуды отдельных фотоимпульсов таких фотодетекторов сильно флуктуируют, и отличить их от шумовых импульсов практически невозможно. И если в видимом диапазоне в наше время хватает детекторов, способных работать в режиме счета фотонов, то в среднем и дальнем ИК и, конечно же, в терагерцовом диапазоне большинство существующих фотодетекторов являются аналоговыми.

С другой стороны, процесс фотодетектирования принципиально дискретен. Как бы ни был устроен фототок, зарегистрированное число фотонов описывается полуклассической формулой Манделя и, в случае излучения с постоянной интенсивностью, должно иметь пуассоновское распределение. По этой причине флуктуации фототока детектора вызваны как флуктуациями амплитуды отдельных фотоимпульсов, так и пуассоновскими флуктуациями их числа. При некоторых условиях статистическая обработка распределений величин фототока позволяет разделить эти два источника флуктуаций и определить среднее

значение пуассоновского распределения числа одиночных фотоимпульсов. Возможность деконволюции распределений величин фототока аналоговых фотодетекторов исходно была показана на примере фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), используемых в сцинтилляционных счетчиках, предназначенных для регистрации элементарных частиц [9–12]. Последние годы аналогичная процедура стала применяться к более широкому классу фотодетекторов [13–18], включая детекторы на основе сверхпроводящих элементов.

В данной работе будут по очереди рассмотрены две задачи — определение среднего числа фотоимпульсов из статистического анализа распределений фототока, и среднего числа фотонов, падающих на детектор, из свойств бифотонного излучения. Соотношение между этими двумя величинами, полученными в одних и тех же условиях, дает возможность определения для аналогового фотодетектора величины, аналогичной квантовой эффективности счетных детекторов, позволяющей в дальнейшем измерять интенсивность падающего на этот детектор излучения в абсолютных единицах чисел фотонов.

АППРОКСИМАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ФОТОТОКА

Рассмотрим сначала задачу о деконволюции распределений величин фототока аналогового фотодетектора, в качестве которого в нашей работе использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) H7422-20 Hamamatsu. Экспериментальная схема показана на рис. 1. Излучение диодного лазера на длине волны 405 нм падало на нелинейный кристалл трибората висмута (BiBO), в котором происходило ПР типа I. Коллинеарное бифотонное излучение делилось пополам на светоделителе и попадало на два фотодетектора. Интенсивность излучения, попадавшего на детекторы, зависела от мощности излучения лазера накачки. Число регистрируемых продольных мод определялось шириной узкополосных фильтров в обоих каналах детектирования. Одним из детекторов был упомянутый выше ФЭУ, в качестве второго, вспомогательного фотодетектора использовался лавинный фотодиод (ЛФД) с модулем Laser Components COUNT NIR, генерирующий стандартизированные фотоимпульсы в формате TTL. При необходимости ФЭУ можно было заменять вторым ЛФД. Электронный блок регистрации мог работать как в аналоговом режиме с измерением средних за время строба величин фототоков обоих детекторов, так и в счетном режиме с измерением скорости счета фотоимпульсов и их совпадений.

Средний за время строба $t_s = 900$ нс фототок каждого из фотодетекторов измерялся многократно при одной и той же мощности накачки. На рис. 2а показаны распределения значений фототока ЛФД при различных значениях мощности излучения лазера. Видно, что они состоят из отдельных пиков,

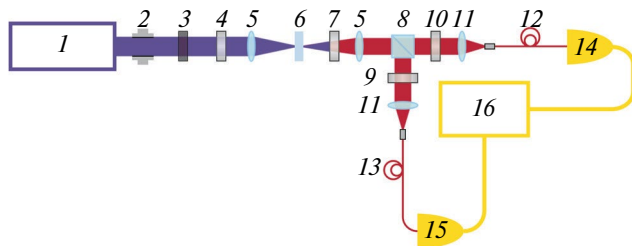


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — диодный лазер с длиной волны 405 нм; 2 — изолятор Фарадея; 3 — полуволновая пластинка; 4 — коротковолновый фильтр (450 нм); 5, 11 — кварцевые линзы; 6 — нелинейный кристалл BiBO; 7 — длинноволновый фильтр (600 нм); 8 — светоделитель; 9, 10 — узкополосные фильтры (800 ± 10 и 840 ± 40 нм); 12, 13 — многомодовое оптоволокно (62.5 и 50 мкм); 14, 15 — фотодетекторы; 16 — электронный блок регистрации.

соответствующих регистрации различного числа одиночных фотоимпульсов. По соотношению их высот несложно определить пуассоновское среднее число фотоимпульсов, которое должно быть равно произведению числа попавших на фотодетектор за это время фотонов на квантовую эффективность ЛФД.

В то же время распределения фототока ФЭУ на рис. 2б выглядят совсем иначе. Они имеют форму единого широкого пика, положение максимума которого постепенно смещается по мере увеличения падающей на детектор интенсивности излучения. Для описания этих распределений будем предполагать, что амплитуда одиночного фотоимпульса ФЭУ — случайная величина, распределение которой описывается гауссовой функцией

$$P_G(I, I_0, D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D} \exp\left(-\frac{(I - I_0)^2}{2D}\right), \quad (1)$$

где I — измеряемый фототок, а I_0 и D — среднее значение и дисперсия этого распределения. Вообще говоря, в ряде работ [10, 12, 18] обсуждались более сложные функции для описания распределений амплитуд однофотонных импульсов, однако и их можно приближенно описывать гауссовой функцией. Если за время строба детектор выдал n одиночных фотоимпульсов, то распределение суммарного фототока имеет вид свертки n одинаковых распределений (1), то есть $P_G(I, nI_0, nD)$.

Каждый фотоимпульс ФЭУ соответствует отдельному электрону, который появился на входе диодной системы ФЭУ и усилился в ней. Число фотоэлектронов, возникших на фотокатоде ФЭУ, как и в случае ЛФД, описывается пуассоновским распределением. Однако связь среднего числа возникших фотоимпульсов с числом попавших на ФЭУ фотонов может быть более нетривиальной. Процесс размножения электронов на каждом диноде, вообще говоря, также описывается пуассоновским распределением. С какого-то момента электронов становится достаточно много, чтоб описывать их единым зарядом, дальнейшее

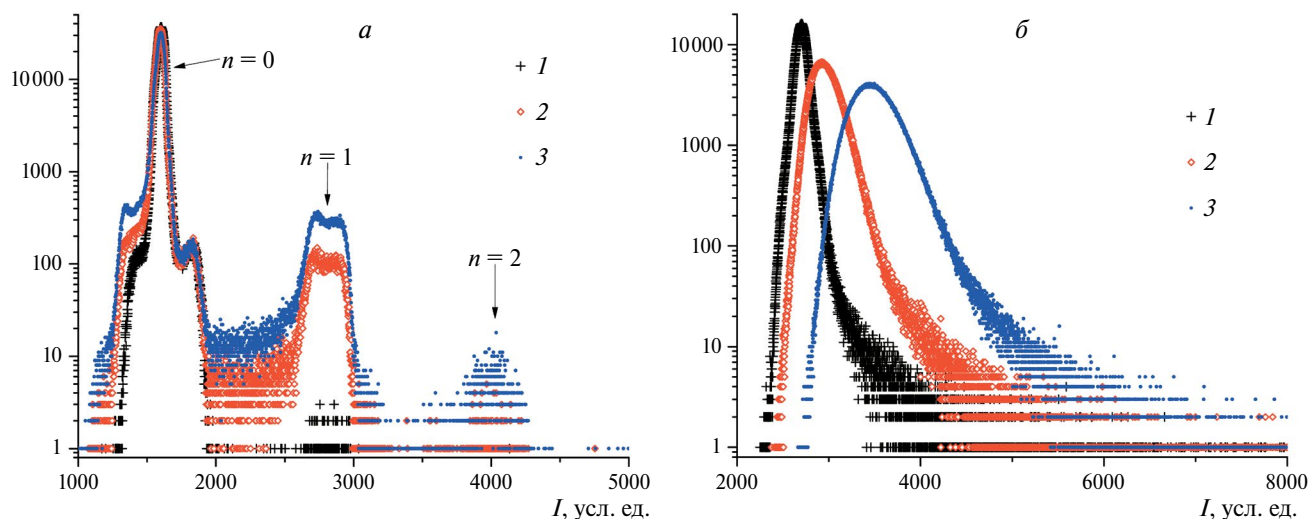


Рис. 2. Распределения среднего значения фототокалавинного фотодетектора (а) и фотоэлектронного умножителя (б), полученные при различных значениях мощности излучения лазера накачки: 0 (1); 1.2 (2); 3.46 мВт (3).

усиление которого приводит к формированию макроскопического фотоимпульса, характеризуемого формулой (1). Однако при размножении фотоэлектрона на входном диноде вторичных электронов еще совсем немного, а энергия и время пролета до следующего динода у них может различаться. Поэтому дальнейшее размножение этих вторичных электронов может проходить по отдельности и приводить к формированию нескольких фотоимпульсов. Это означает, что для аналогового ФЭУ величина, аналогичная квантовой эффективности, вообще говоря, может превышать единицу — если она равна произведению исходной вероятности поглощения фотона на коэффициент размножения фотоэлектрона на ранних этапах усиления в динодной системе ФЭУ.

Кроме того, помимо фотоимпульсов, на выходе ФЭУ присутствует темновой шум, связанный как со случайным возникновением электронов внутри динодной системы, так и с шумами системы регистрации. В результате функцию распределения среднего фототока на выходе ФЭУ можно описать следующей формулой:

$$F(I) = e^{-A} \sum_n \frac{A^n}{n!} \{B(I) \otimes P_G(I, nI_0, nD)\}, \quad (2)$$

где A — пуассоновское среднее числа фотоимпульсов, а в фигурных скобках стоит свертка гауссовой функции, соответствующей регистрации n одиночных фотоимпульсов, с функцией $B(I)$, описывающей распределение темновых шумов ФЭУ. Распределение темновых шумов $B(I)$ соответствует распределению на рис. 2б при нулевой мощности лазера накачки. Оказалось, что эта функция хорошо аппроксимируется суммой двух гауссиан:

$$B(I) = C_1 P_G(I, I_1, D_1) + (1 - C_1) P_G(I, I_2, D_2). \quad (3)$$

Поэтому полная функция, которой мы аппроксимировали распределения фототока ФЭУ, имела вид

$$F(I) = C \sum_n \frac{A^n}{n!} \left\{ C_1 P_G(I, nI_0 + I_1, nD + D_1) + \right. \\ \left. + (1 - C_1) P_G(I, nI_0 + I_2, nD + D_2) \right\}, \quad (4)$$

где C — общий нормировочный множитель. Параметры C_1 , I_1 , D_1 , I_2 , D_2 определялись из аппроксимации распределения темнового шума ФЭУ формулой (3) и далее фиксировались. После этого распределения фототока ФЭУ при различных мощностях лазера накачки аппроксимировались формулой (4), как показано на рис. 3. В результате определялись значения среднего числа фотоимпульсов A , а также среднего значения I_0 и дисперсии D одиночного фотоимпульса. Результаты аппроксимации показаны в таблице 1.

Как и следовало ожидать, параметры, характеризующие ФЭУ — среднее значение и дисперсия одиночного фотоимпульса — практически неизменны. Формальная погрешность их определения в ходе аппроксимации экспериментальных данных с помощью выражения (4) в некоторых случаях оказывается достаточно большой, однако разброс значений, полученных таким образом при различных мощностях лазера накачки, намного меньше этой погрешности. Например, среднее значение фототока $I_0 = 51.9 \pm 0.2$. Это говорит о том, что точность определения этих параметров существенно выше, а величина полученной в процессе аппроксимации погрешности связана лишь с малой глубиной минимума минимизируемой функции невязки. В то же время среднее число фотоимпульсов растет пропорционально мощности лазера накачки и может быть использовано для калибровки эффективности ФЭУ.

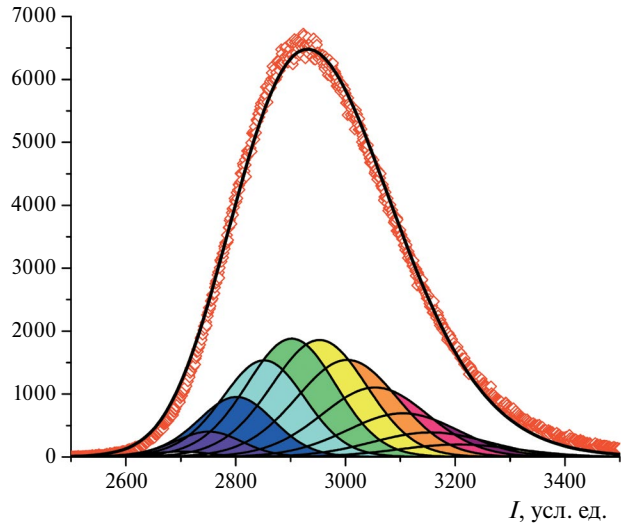


Рис. 3. Результат аппроксимации распределения фототока ФЭУ при значении мощности излучения лазера накачки $P = 1.2$ мВт. Отдельно показан вклад в полное распределение функций, соответствующих регистрации различного числа одиночных фотоотсчетов.

Таблица 1. Результаты аппроксимации распределений фототока ФЭУ при различных мощностях лазера накачки формулой (4), а также числа фотонов a , падающих на ФЭУ за время измерения t_s , полученные путем измерения корреляционной функции интенсивностей рассеянного излучения двумя счетными детекторами

P , мВт	A	I_0	D	a
1.2	5.3 ± 0.6	51 ± 6	872 ± 220	0.36 ± 0.03
1.5	6.2 ± 0.9	51 ± 8	873 ± 278	0.45 ± 0.04
1.8	8.1 ± 2.0	52 ± 13	849 ± 462	0.53 ± 0.04
2.5	10.9 ± 5.2	52 ± 26	829 ± 960	0.73 ± 0.06
2.6	11.7 ± 7.0	52 ± 33	815 ± 1212	0.76 ± 0.06
3.0	13.1 ± 8.5	52 ± 36	800 ± 1347	0.87 ± 0.07
3.5	15.2 ± 1.2	53 ± 4	792 ± 164	1.02 ± 0.08

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЛА ФОТОНОВ

Перейдем теперь ко второй задаче, необходимой для процедуры калибровки фотодетектора — определению числа падающих на него фотонов. Как известно из общей теории ПР [19], если два детектора регистрируют одинаковое число m сопряженных сигнальных и холостых мод рассеянного излучения, то нормированная корреляционная функция интенсивностей равна

$$g_2 = \frac{\langle I_1 I_2 \rangle}{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle} = 1 + \frac{1}{m} + \frac{1}{mb}, \tag{5}$$

где усреднение проводится за время измерения, а b — среднее число фотонов в одной моде рассеяния,

зависящее от коэффициента параметрического преобразования. Число продольных регистрируемых мод равно произведению времени измерения на спектральную ширину регистрируемого излучения $m_{||} = t_s \Delta\omega$, а число поперечных мод зависит от угловой апертуры детекторов. Обычно $m \gg 1$, поэтому в случае спонтанного ПР величина $(g_2 - 1)^{-1}$ равна числу фотонов, попавших на каждый из детекторов за время измерения. Для измерения g_2 можно использовать как средние значения фототока, измеренные аналоговыми фотодетекторами, так и скорости счета фотоотсчетов, полученные с помощью счетных детекторов. В последнем случае в блок регистрации обычно добавляют схему совпадений, выдающую отсчет, если с обоих детекторов в течение малого времени совпадений пришло по фотоотсчету.

Однако при измерении корреляционной функции приходится учитывать ряд экспериментальных тонкостей. Во-первых, непросто обеспечить полное соответствие сопряженных мод, регистрируемых детекторами в сигнальном и холостом каналах. Это связано не только со сложностями юстировки, но и с тем, что собственными модами бифотонного излучения являются, вообще говоря, не плоские волны, а моды Шмидта, имеющие нетривиальную угловую зависимость [20]. В работе [3] было указано, что для калибровки детектора в сигнальном канале достаточно, чтоб он регистрировал заведомо больше мод, чем регистрирует детектор в холостом канале. Именно поэтому в нашей экспериментальной схеме ширина выделяемого спектрального диапазона и толщина оптоволокна в сигнальном канале больше, чем в холостом. Во-вторых, при использовании счетных детекторов следует учитывать, что у них есть мертвое время, в течение которого они не способны зарегистрировать второй фотон. Это означает, что, если есть заметная вероятность попадания на счетный детектор двух фотонов одновременно, выражение для корреляционной функции должно быть скорректировано. В-третьих, в нашем случае использовалось коллинеарное ПР типа I, при котором и сигнальное, и холостое излучение имеют близкие частоты, одинаковую поляризацию, падают на один и тот же светоделиитель и делятся на нем пополам. Поэтому нужно учитывать вероятность того, что оба фотона из бифотонной пары попадут на один и тот же фотодетектор. Далее мы рассмотрим, как выражение для числа падающих на детектор фотонов следует скорректировать с учетом этих соображений.

Случай 1. Аналоговый и счетный детекторы

Пусть в нашей экспериментальной схеме в первом канале находится аналоговый детектор, который может зарегистрировать фотоны из m_1 пар сопряженных мод сигнального и холостого излучения. Если аналоговый фотодетектор зарегистрировал n фотонов, то его фототок в среднем равен ni_0 , где i_0 — средний фототок, соответствующий регистрации одного фотона. Однако при вычислении корреляционной

функции (5) величина i_0 в числителе и знаменателе сократится. Поэтому можно сразу обсуждать величину регистрируемого фототока аналогового детектора в единицах чисел фотонов.

При этом счетный детектор во втором канале регистрирует фотоны из меньшего числа m_2 пар сопряженных мод, которые являются подмножеством мод, регистрируемых первым детектором. Во втором канале также можно было бы поместить аналоговый детектор, однако использование счетного детектора позволяет уменьшить шумы и тем самым увеличить точность измерений.

Так как в нашей схеме бифотонные пары попадают на один и тот же светоделитель, в половине случаев оба фотона попадают на один детектор и поэтому не дают вклада в корреляционную функцию. Если бы детекторы были способны регистрировать любое число фотонов, то превышение корреляционной функции над единицей было бы просто в два раза меньше, чем в обычном случае (5). Однако при одновременном попадании двух или более фотонов на счетный детектор он выдаст лишь один фотоотсчет. Потеря остальных фотонов при этом описывается неунитарной операцией, поэтому далее будем описывать процесс детектирования на полуклассическом языке. Влияние специфики счетных детекторов на скорость счета фотонов при регистрации одной моды бифотонного излучения рассматривалась в схеме с коллинеарным спонтанным ПР типа I в работе [21] и в схеме по регистрации провала Хонга—Оу—Манделя в работах [22, 23].

Рассмотрим единственную пару сопряженных сигнальной и холостой мод рассеянного излучения, падающих на светоделитель с коэффициентом пропускания T . Если в этой паре мод $2N$ фотонов, то вероятность того, что светоделитель пропустит в первый канал детектирования n фотонов, определяется биномиальным распределением $P_{2N}(n) = C_{2N}^n T^n R^{(2N-n)}$, где $R = 1 - T$ — коэффициент отражения светоделителя. Из этих n фотонов аналоговый детектор в первом канале с квантовой эффективностью η_1 зарегистрирует в среднем $\eta_1 n$ фотонов. При этом счетный детектор во втором канале с квантовой эффективностью η_2 , на который падает $2N - n$ фотонов, регистрирует один из них с вероятностью $\{1 - (1 - \eta_2)^{2N-n}\}$. Усредняя эти выражения по биномиальному распределению $P_{2N}(n)$, получаем среднее число фотонов, зарегистрированных детекторами в первом и втором каналах, а также их корреляционную функцию:

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= 2T\eta_1 N; \\ \langle n_2 \rangle &= 1 - (1 - R\eta_2)^{2N}; \\ \langle n_1 n_2 \rangle &= \sum_n C_{2N}^n T^n R^{2N-n} \eta_1 n \{1 - (1 - \eta_2)^{2N-n}\} = \\ &= 2T\eta_1 N \{1 - (1 - R\eta_2)^{2N-1}\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Согласно [19] рассеянное излучение в одной моде ПР имеет тепловую статистику, а число фотонов описывается геометрическим распределением

$P_b(N) = \frac{b^N}{(1+b)^{N+1}}$. Усредняя выражения (6) по этому распределению и учитывая большое число независимо регистрируемых пар мод m_1 в первом канале и m_2 во втором, получаем

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= 2Tm_1 b; \\ \langle n_2 \rangle &= m_2 \sum_N \frac{b^N}{(1+b)^{N+1}} \{1 - (1 - R\eta_2)^{2N}\} = \\ &= \frac{2Rm_2 \eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)}{1 + 2R\eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)}; \\ \langle n_1 n_2 \rangle &= \{m_1 m_2 - m_2\} 2T\eta_1 b \frac{2R\eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)}{1 + 2R\eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)} + \\ &+ m_2 \sum_N \frac{b^N}{(1+b)^{N+1}} 2T\eta_1 b \{1 - (1 - R\eta_2)^{2N-1}\} = \\ &= \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle + 2TRm_2 \eta_1 \eta_2 b \frac{1 + 2b(1 - \eta_2 R/2)}{\{1 + 2R\eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)\}^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда находим выражение для нормированной корреляционной функции:

$$g_2 = 1 + \frac{1}{2m_1 b (1 - \eta_2 R/2)} \times \frac{1 + 2b(1 - \eta_2 R/2)}{1 + 2R\eta_2 b (1 - \eta_2 R/2)}. \quad (8)$$

Это выражение существенно отличается от выражения (5) для g_2 в случае независимой регистрации сигнальных и холостых мод. Даже в случае спонтанного ПР, когда вторая дробь обращается в единицу, из выражения

$$g_2 = 1 + \frac{1}{2m_1 b (1 - \eta_2 R/2)} \quad (9)$$

нельзя получить точное значение числа падающих фотонов $m_1 b$. Впрочем, в случае небольшой квантовой эффективности счетного детектора η_2 ошибка может быть достаточно мала.

Случай 2. Два счетных детектора

Из приведенных выше формул видно, что с увеличением числа регистрируемых мод отличие g_2 от единицы, а значит, и точность определения числа фотонов, падает. Учитывая, что число продольных мод пропорционально времени измерения, это время следовало бы делать как можно более коротким. Проще всего этого добиться, используя два счетных детектора и схему совпадений, выдающую отсчет, если импульсы с двух детекторов попали в один и тот же малый интервал времени, определяемый схемой совпадений. В этом случае именно это время совпадений и играет роль времени измерений.

По этой причине в нашей экспериментальной схеме на рис. 1 для измерения числа фотонов мы заменяли аналоговый ФЭУ на второй счетный ЛФД, который регистрировал точно те же моды рассеянного излучения, что и ФЭУ. Импульсы с обоих ЛФД попадали на схему совпадений, время совпадений которой было равно $\tau_s = 8$ нс, тогда как их мертвое время было существенно больше. При этом число продольных мод $m_{||} = \tau_s \Delta \omega$ по-прежнему было много больше единицы. Это означает, что наши счетные детекторы регистрировали не более одного фотона из большого числа мод. Рассмотрим, чему будет равна величина нормированной корреляционной функции при этих условиях.

Пусть на светоделитель падает M_1 пар фотонов в m_1 парах мод. Любой из этих фотонов может быть зарегистрирован детектором в первом канале, если светоделитель пропустит его туда. Однако второй детектор может регистрировать фотоны из меньшего числа пар мод m_2 , в которых находится только $M_2 < M_1$ пар фотонов. Учитывая биномиальное распределение числа фотонов между первым и вторым каналом и квантовые эффективности обоих детекторов, получаем вероятность регистрации фотона в каждом из каналов и их корреляционную функцию:

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= 1 - (1 - T\eta_1)^{2M_1}; \\ \langle n_2 \rangle &= 1 - (1 - R\eta_2)^{2M_2}; \\ \langle n_1 n_2 \rangle &= \sum_{k_1, k_2} \left[C_{M_1 - M_2}^{k_1} C_{M_2}^{k_2} T^{k_1 + k_2} R^{2M_1 - k_1 - k_2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ 1 - (1 - \eta_1)^{k_1 + k_2} \right\} \left\{ 1 - (1 - \eta_2)^{2M_2 - k_2} \right\} \right] = \\ &= \langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle - 1 + \\ &+ (1 - T\eta_1)^{2M_1 - 2M_2} (1 - T\eta_1 - R\eta_2)^{2M_2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Хотя в одной моде ПР статистика фотонов описывается геометрическим распределением, при одновременной регистрации большого числа мод статистика фотонов становится пуассоновской. Поэтому полученные выражения следует усреднить по распределению чисел фотонов $P(M_1, M_2) = e^{-a_1} \frac{(a_1 - a_2)^{M_1 - M_2} a_2^{M_2}}{(M_1 - M_2)! M_2!}$.

Средние значения этих распределений связаны с ранее использовавшимися параметрами соотношениями $a_1 = m_1 b$ и $a_2 = m_2 b$. В результате усреднения получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= 1 - \exp \left\{ -2T\eta_1 a_1 (1 - T\eta_1 / 2) \right\}; \\ \langle n_2 \rangle &= 1 - \exp \left\{ -2R\eta_2 a_2 (1 - R\eta_2 / 2) \right\}; \\ \langle n_1 n_2 \rangle &= \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle + \\ &+ e^{-2T\eta_1 a_1 (1 - T\eta_1 / 2) - 2R\eta_2 a_2 (1 - R\eta_2 / 2)} \left\{ e^{2TR\eta_1 \eta_2 a_2} - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Несмотря на громоздкость этих выражений, их смысл достаточно ясен. Если среднее число регистрируемых фотонов велико и $a_1, a_2 \gg 1$, то за время

совпадений почти наверняка будет отсчет на каждом из детекторов, так как экспоненты становятся пренебрежимо малы. Если же среднее число регистрируемых фотонов много меньше единицы, то выражения (11) упрощаются к виду

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= 2T\eta_1 a_1 (1 - T\eta_1 / 2); \\ \langle n_2 \rangle &= 2R\eta_2 a_2 (1 - R\eta_2 / 2); \\ \langle n_1 n_2 \rangle &= n_1 n_2 + 2TR\eta_1 \eta_2 a_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Отметим, что требование $a_1 = m b_1 \ll 1$ сильнее, чем просто требование спонтанного режима ПР — необходимо, чтоб малым было суммарное число фотонов в большом числе мод.

В случае одинакового числа регистрируемых мод $a_1 = a_2$ и выражения (12) сводятся к полученным в работе [21]. В этом случае из этих трех соотношений можно найти среднее число регистрируемых фотонов и квантовые эффективности детекторов. Однако в случае различного числа мод это невозможно. С другой стороны, нормированная корреляционная функция имеет вид

$$g_2 = 1 + \frac{1}{2a_1} \times \frac{1}{(1 - T\eta_1 / 2)(1 - R\eta_2 / 2)}. \quad (13)$$

Как и в предыдущем случае, найти из этого выражения точное число фотонов, падающих на детектор в первом канале, нельзя, однако при условии малых значений квантовых эффективностей детекторов его можно найти приближенно: $a_1 \approx 1 / 2(g_2 - 1)$. Более того, эту оценку можно использовать для того, чтоб найти квантовую эффективность детекторов и уточнить выражение для числа фотонов. Используя (13) и первое из выражений (12), получаем

$$\begin{aligned} T\eta_1 &= 1 - \sqrt{1 - \langle n_1 \rangle / a_1} \approx 1 - \sqrt{1 - 2(g_2 - 1)\langle n_1 \rangle}; \\ a_1 &= \frac{1}{2(g_2 - 1)} \times \frac{1}{(1 - T\eta_1 / 2)^2} + O(\eta_1^2 / 16). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь учтено, что оба ЛФД имеют примерно одинаковую квантовую эффективность, а светоделитель делит падающее излучение пополам, поэтому $T\eta_1 \approx R\eta_2$.

КАЛИБРОВКА АНАЛОГОВОГО ДЕТЕКТОРА

Таким образом, измерение нормированной корреляционной функции интенсивностей бифотонного излучения с помощью двух счетных детекторов и схемы совпадений позволяет в нашем случае с помощью формул (14) определить среднее число фотонов a_1 , попадающих в первый канал детектирования за время совпадений τ_s . Для того чтобы получить число фотонов, падавших на ФЭУ за время измерения t_s , следует умножить a_1 на отношение этих времен, а также на отдельно измеренный коэффициент пропускания оптического тракта между нелинейным кристаллом

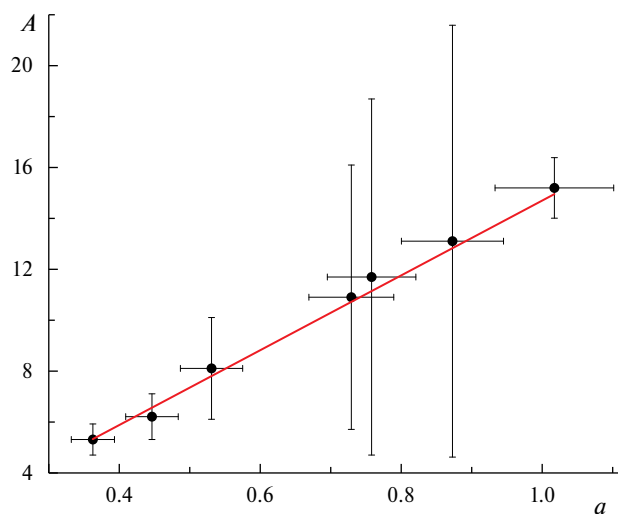


Рис. 4. Зависимость числа A одиночных фотоотсчетов ФЭУ, полученных из аппроксимации распределений значений фототока формулой (4), от числа a фотонов, падающих на ФЭУ, полученного путем измерения нормированной корреляционной функции рассеянного излучения (точки), и результат ее аппроксимации линейной зависимостью (сплошная линия).

и фотодетектором в первом канале. В нашей установке коэффициент пропускания составил $K = 0.39$. Полученное таким образом число фотонов $a = Ka_1t_s/\tau_s$ при различных значениях мощности излучения лазера накачки показано в последнем столбце таблицы 1.

На рис. 4 показана зависимость числа одиночных фотоимпульсов ФЭУ, полученных из аппроксимации распределений фототока, от числа фотонов, падавших на ФЭУ. Как и следовало ожидать, эти две величины связаны линейной зависимостью $A = \eta_F a$, где коэффициент пропорциональности $\eta_F = 14.7 \pm 0.5$. Он оказался больше единицы, что означает, что поглощение одного фотона приводит к возникновению нескольких независимых фотоимпульсов в диодной системе ФЭУ. Именно эта величина играет роль эффективности аналогового ФЭУ и может быть использована для измерения интенсивности падающего на него излучения в единицах чисел фотонов.

Для проверки полученной в результате калибровки эффективности ФЭУ был проведен дополнительный эксперимент, в котором мы освещали ФЭУ светом обычной лампы накаливания, пропущенным через узкополосный фильтр. Среднее число фотоимпульсов при этом определялось как отношение среднего значения фототока к полученной ранее амплитуде одиночного фотоимпульса ФЭУ I_0 и оказалось равным $A = 4.3 \pm 0.2$. В качестве альтернативного метода получения среднего числа фотоимпульсов можно было бы снова аппроксимировать распределение значений фототока формулой (4). Среднее число фотонов, падающих на ФЭУ за время измерения, может быть найдено как отношение среднего числа фотоимпульсов к полученной нами эффективности

ФЭУ $A/\eta_F = 0.29 \pm 0.01$, что соответствует скорости счета фотонов $(325 \pm 11) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Независимое измерение скорости счета фотонов с помощью прокалиброванного счетного детектора дало значение $(318 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, то есть отлично соответствует полученному результату.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, корреляционные свойства бифотонного излучения позволяют измерить число фотонов, падающих на фотодетектор, а распределения значений его фототока содержат информацию о среднем числе одиночных фотоимпульсов, из которых он состоит. Объединение этих величин позволило нам определить эффективность аналогового фотодетектора. Эта эффективность является характеристикой фотодетектора, позволяющей измерять падающую на него интенсивность в единицах чисел фотонов.

Тем самым была показана возможность модификации метода Клышко, изначально предназначенного для абсолютной калибровки только однофотонных счетных детекторов, для калибровки фотодетекторов аналогового типа. Безусловно, данный метод имеет меньшую общность, чем исходный. Во-первых, не всегда возможно в процессе аппроксимации распределений значений фототока выделить из них пуассоновский вклад, связанный с дискретностью фотодетектирования. Это возможно лишь в определенном динамическом диапазоне, и только при условии, что слабые сигналы фотодетектора не «тонут» в темновых шумах. Во-вторых, в отличие от квантовой эффективности счетных детекторов, определяемая в результате предложенного метода эффективность аналогового фотодетектирования не дает информации о вероятности регистрации единичных фотонов — только некоторую интегральную характеристику, связанную как с процессом поглощения фотонов на фотокатоде, так и с размножением фотоэлектронов на ранних этапах усиления в диодной системе ФЭУ. Тем не менее возможность безэталонной калибровки аналоговых фотодетекторов может оказаться полезной в тех случаях, когда использование счетных детекторов по тем или иным причинам невозможно.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проекта № 22-12-00055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клышко Д.Н. // Квант. электроника. 1980. Т. 7. № 9. С. 1932; Klyshko D.N. // Sov. J. Quantum Electron. 1980. V. 10. № 9. P. 1112.
2. Малыгин А.А., Пенин А.Н., Сергиенко А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 493; Malygin A.A., Penin A.N., Sergienko A.V. // JETP Lett. 1981. V. 33. No. 10. P. 477.

3. Polyakov S.V., Migdall A.L. // Opt. Express. 2007. V. 15. No. 4. P. 1390.
4. Исхаков Т.Ш., Лопалева Е.Д., Пенин А.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. № 10. С. 757; Iskhakov T.S., Lopaeva E.D., Penin A.N. et al. // JETP Lett. 2008. V. 88. No. 10. P. 660.
5. Brida G., Genovese M., Ruo-Berchera I. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2006. V. 23. No. 10. P. 2185.
6. Brida G., Chekhova M., Genovese M., Ruo-Berchera I. // Opt. Express. 2008. V. 16. No. 17. P. 12550.
7. Brida G., Chekhova M., Genovese M. et al. // J. Mod. Optics. 2009. V. 56. No. 2–3. P. 401.
8. Avella A., Ruo-Berchera I., Degiovanni I.P. et al. // Opt. Letters. 2016. V. 41. No. 8. P. 1841.
9. Chirikov-Zorin I., Fedorko I., Menzione A. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2001. V. 456. P. 310.
10. Dossi R., Ianni A., Ranucci G., Smirnov O. Ju. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2000. V. 451. P. 623.
11. Degtiarenko P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2017. V. 872. P. 1.
12. Takahashi M., Inome Y., Yoshii S. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2018. V. 894. P. 1.
13. Cahall C., Nicolich K.L., Islam N.T. et al. // Optica. 2017. V. 4. No. 12. P. 1534.
14. Endo M., Sonoyama T., Matsuyama M. et al. // Opt. Express. 2021. V. 29. P. 11728.
15. Prudkovskii P., Leontyev A., Kuznetsov K., Kitaeva G. // Sensors. 2021. V. 21. P. 4964.
16. Prudkovskii P.A., Safronnikov D.A., Kitaeva G.Kh. // Opt. Letters. 2022. V. 47. № 18. P. 4842.
17. Sempere-Llagostera S., Thekkadath G.S., Patel R.B. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. P. 3138.
18. Kalousis L.N. // J. Instrumentation. 2023. V. 18. P. 07016.
19. Клышко Д.Н. Фотоны и нелинейная оптика. Москва: Наука, 1980.
20. Федоров М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 7. С. 830; Fedorov M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 7. P. 755.
21. Arahata M., Mukai Y., Cao B. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2021. V. 38. No. 6. P. 1934.
22. Resch K.J., Lundeen J.S., Steinberg A.M. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. Art. No. 020102(R).
23. Kim Y.-H., Grice W.P. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. Art. No. 065802.

Klyshko method for analog photodetectors and absolute measurement of photon numbers

P. A. Prudkovskii^{1,*}, D. A. Safronnikov¹, G. Kh. Kitaeva¹

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991, Russia

*e-mail: vysogota@gmail.com

A modification of the Klyshko method for absolute calibration of analog photodetectors is considered. It is shown that the photocurrent distribution of an analog detector can be approximated by convolution of the Poisson distribution of the number of photoelectrons with a function describing single photopulses, while the number of photons incident on the detector can be determined from the statistical properties of biphoton radiation. The ratio of the number of photoelectrons to the number of photons gives the efficiency of an analog photodetector, which can be used for measuring the intensity of radiation incident on the detector in units of photon numbers.

Keywords: parametric down-conversion, biphoton, correlation function, quantum efficiency, analog photodetector, absolute calibration

УДК 535.317.1

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С УЧЕТОМ ПОВОРОТА СЛОЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ НАНОСУСПЕНЗИИ

© 2024 г. М. В. Савельев^{1,*}, К. Е. Алеферкина¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Самара, Россия

*e-mail: belchonokenot@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Проанализировано влияние наклона слоя полидисперсной наносuspензии на пространственную структуру объектной волны. Из-за наклона слоя в модуле ее пространственного спектра в области провала возникает тонкая структура. Получены зависимости полуширины провала от среднеквадратичного отклонения в распределении частиц по размерам и угла наклона. Определены оптимальные углы, при которых полуширина провала принимает наименьшее значение.

Ключевые слова: четырехволновой преобразователь излучения, наносuspензия, распределение частиц по размерам

DOI: 10.31857/S0367676524060114, EDN: PHEVVJ

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, активное развитие получили методы и системы нелинейной адаптивной оптики. В качестве ключевых элементов таких систем могут выступать четырехволновые преобразователи излучения (ЧПИ), позволяющие обрабатывать фронт падающей на них (сигнальной) волны.

Одними из первых ярких областей использования ЧПИ являлись фокусировка лазерного излучения на мишень, передача информации через турбулентную атмосферу, задачи лазерного термоядерного синтеза [1–3]. К настоящему времени спектр применений, в которых ЧПИ играют немаловажную роль, существенно расширился. К ним можно отнести сверхбыструю обработку изображений, создание источников одиночных фотонов для квантовых компьютеров, микроскопию живых клеток и наноструктур, квантовую криптографию и т. д. [4–15].

Во всех перечисленных случаях необходимо знать не только энергетические характеристики ЧПИ, такие как коэффициент отражения, т. е. отношение интенсивностей объектной и сигнальной волн, но и степень совпадения их пространственно-временных структур. Информацию о пространственной селективности ЧПИ можно получить, например, с использованием метода функции размытия точки или ее фурье-образа [16].

Очевидно, что вид функции размытия точки и соответствующего ей пространственного спектра

объектной волны (ПСОВ) неодинаков для различных схем ЧПИ и типов используемых в них нелинейных сред. В частности, в суспензиях, в которых нелинейность показателя преломления вызвана записью температурной и концентрационной решеток, в модуле ПСОВ возникает провал вблизи пространственной частоты считывающей волны накачки [17–19]. Это наблюдается в случае классической схемы ЧПИ со встречными волнам накачки, распространяющимися в горизонтальной плоскости. Однако при распространении волн накачки в вертикальной плоскости на низких пространственных частотах модуля ПСОВ возникает максимум, величина которого существенно зависит от массы наночастиц суспензии [20].

Дополнительный вклад в объектную волну дает также учет распределения частиц по размерам. В работе [21] с ростом среднеквадратичного отклонения в их нормальном распределении по размерам демонстрируется увеличение полуширины провала в модуле ПСОВ. При этом расчеты представлены для средних радиусов наночастиц от 100 до 200 нм. Однако для частиц, радиус которых превышает 10 нм, характерно логарифмически-нормальное распределение, т. е. в процессе их формирования преобладает коагуляционный механизм [22]. В зависимости от технологических особенностей роста возможны и другие типы распределений (однородное, асимметричное, гамма-распределение, бимодальное и др.) [23–28].

В настоящей работе проводится сравнительный анализ влияния нормального и логарифмически-нормального распределений частиц по размерам на пространственную структуру объектной волны с учетом поворота слоя суспензии и схемы ЧПИ по отношению к полю тяжести Земли.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ СПЕКТР ОБЪКТНОЙ ВОЛНЫ В СЛУЧАЕ МОНОДИСПЕРСНОЙ НАНОСУСПЕНЗИИ

Рассмотрим вырожденный ЧПИ со встречными волнами накачки A_1 и A_2 (рис. 1). Амплитуды сигнальной и объектной волн равны соответственно A_3 и A_4 . Волновые векторы всех волн k_j , где $j \in [1; 4]$. Распространение волн в плоском слое наносуспензии, заключенном между плоскостями $z = 0$ и $z = \ell$, возможно как ортогонально [19, 29–31], так и коллинеарно (при повороте схемы на рис. 1 вокруг оси Y на 90°) [20, 32, 33] полю тяжести, действующему на наночастицы и характеризующимся направлением ускорения свободного падения $\vec{g}$.

Чтобы получить и проанализировать вид модуля ПСОВ, воспользуемся моделью ЧПИ в наносуспензии, достаточно подробно изложенной в работах [17–21]. Ниже приведем ее основные положения.

Справедливо приближение заданного поля по волнам накачки ($|A_{1,2}| \gg |A_{3,4}|$), коэффициент преобразования ЧПИ мал ($|A_4| \ll |A_3|$), волны накачки некогерентны между собой [18, 19, 34]. Тем самым в среде учитывается интерференция только волн A_1 и A_3 .

Неоднородность интенсивности распространяющегося излучения вследствие электрострикционного механизма нелинейности, процессов диффузии и седиментации под действием гравитационного поля Земли приводит к записи в среде концентрационной решетки. Поскольку концентрация частиц наносуспензии зависит от координат, то в результате поглощения излучения, теплопроводности и эффекта Дюфура происходит также запись температурной решетки. Нелинейность показателя преломления вызвана наличием как температурной, так и концентрационной решеток. Однако при малых начальных концентрациях наночастиц [35–39], длительностях

импульсов свыше 1 мкс [40–43] последним вкладом можно пренебречь.

Волны накачки считаются плоскими, а пространственные распределения амплитуд сигнальной и объектной волн подвергаются преобразованию Фурье. Пространственные изменения концентрации наночастиц и температуры суспензии представляются в виде сумм медленно и быстро осциллирующих по поперечным координатам x и y компонент. Быстро осциллирующие компоненты раскладываются по гармоническим решеткам.

В приближении медленно меняющихся амплитуд с учетом заданных амплитуд волн накачки и сигнальной волны выводится интегральная связь ПСОВ с пространственным спектром температурной решетки. Аналитическое выражение для решетки получается вследствие решения системы стационарных материальных уравнений теплопроводности и диффузии, которые дополняются такими граничными условиями, как неизменность температуры на гранях слоя среды и нулевой поток частиц через них.

Полный поток частиц складывается из диффузионного, электрострикционного и седиментационного. Следует отметить, что учет электрострикционного потока позволяет устранить проблему, возникающую в случае поглощающей суспензии, когда на низких пространственных частотах в бесконечность стремятся модули концентрационной решетки и, как следствие, ПСОВ при дифракции на этой решетке считывающей волны накачки A_2 [44].

При квазиколлинеарном распространении четырех волн в монодисперсной наносуспензии получено аналитическое выражение, описывающее ПСОВ $\tilde{A}_4$ в плоскости $z = 0$

$$\tilde{A}_4(\vec{\chi}_4, m) = -i \frac{k}{n_l} \frac{dn}{dT} A_{20} \exp\left(-\frac{\alpha \ell}{2} - i\varphi\right) \times \sum_{j=1}^5 G_j(\vec{\chi}_T, m) \frac{\exp\left\{\left[\lambda_j(\vec{\chi}_T, m) - i(k_{2z} - k_{4z})\right]\ell\right\} - 1}{\lambda_j(\vec{\chi}_T, m) - i(k_{2z} - k_{4z})}, \quad (1)$$

$$\text{где } G_{1,2}(\vec{\chi}_T, m) = -\frac{D_{12}}{D_{11}} B_{1,2}(\vec{\chi}_T, m),$$

$$G_3(\vec{\chi}_T, m) = -\frac{\alpha A_{10} \tilde{A}_3^*(\vec{\chi}_3)}{D_{11} [\lambda_3^2(\vec{\chi}_T, m) - \vec{\chi}_T^2]} - \frac{D_{12}}{D_{11}} B_3(\vec{\chi}_T, m),$$

$$G_{4,5}(\vec{\chi}_T, m) = \pm \frac{1}{2} \operatorname{csch}(|\vec{\chi}_T| \ell) \times \sum_{j=1}^3 G_j(\vec{\chi}_T, m) \left\{ \exp[\lambda_{5,4}(\vec{\chi}_T, m) \ell] - \exp[\lambda_j(\vec{\chi}_T, m) \ell] \right\},$$

$$\lambda_{1,2}(\vec{\chi}_T, m) = \frac{mg_z}{2k_B T_0} \pm \sqrt{\left(\frac{mg_z}{2k_B T_0}\right)^2 - i \frac{m}{k_B T_0} (\vec{g}_\perp, \vec{\chi}_T) + \vec{\chi}_T^2},$$

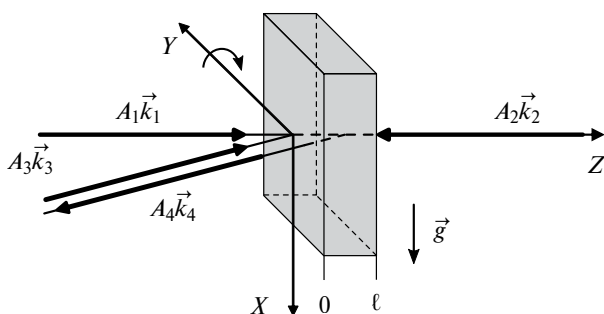


Рис. 1. Схема ЧПИ со встречными волнами накачки.

$$\lambda_3(\vec{\chi}_T, m) = -[i(k_{1z} - k_{3z}) + \alpha], \quad \lambda_{4,5}(\vec{\chi}_T, m) = \pm |\vec{\chi}_T|,$$

$$B_{1,2}(\vec{\chi}_T, m) =$$

$$= \pm \frac{[H(\vec{\chi}_T, m) - H(\vec{\chi}_T, m \rightarrow 0)] \left\{ \exp[\lambda_3(\vec{\chi}_T, m)\ell] - \right.}{\lambda_{2,1}(\vec{\chi}_T, m) \left\{ \exp[\lambda_1(\vec{\chi}_T, m)\ell] - \exp[\lambda_2(\vec{\chi}_T, m)\ell] \right\}},$$

$$B_3(\vec{\chi}_T, m) = \frac{\gamma A_{10} \tilde{A}_3(\vec{\chi}_3) [\lambda_3^2(\vec{\chi}_T, m) - \vec{\chi}_T^2]}{D_{22} \left\{ \lambda_3^2(\vec{\chi}_T, m) - \right.}$$

$$\left. - \lambda_3(\vec{\chi}_T, m) [\lambda_1(\vec{\chi}_T, m) + \lambda_2(\vec{\chi}_T, m)] + \right.}$$

$$\left. + \lambda_1(\vec{\chi}_T, m) \lambda_2(\vec{\chi}_T, m) \right\},$$

$$H(\vec{\chi}_T, m) = B_3(\vec{\chi}_T, m) \left[\lambda_3(\vec{\chi}_T, m) - \right.$$

$$\left. - \lambda_1(\vec{\chi}_T, m) - \lambda_2(\vec{\chi}_T, m) \right],$$

A_{10} и $\tilde{A}_3$ — амплитуды записывающей волны накачки и пространственного спектра сигнальной волны в плоскости $z = 0$; A_{20} — амплитуда считывающей волны накачки в плоскости $z = \ell$; φ — фазовый набег, обусловленный распространением в среде волн накачки; $\vec{\chi}_{3,4} = \{\chi_{3,4x}, \chi_{3,4y}\}$; $\vec{\chi}_T = \{\chi_{1x} - \chi_{3x}, \chi_{1y} - \chi_{3y}\} = \{\chi_{4x} - \chi_{2x}, \chi_{4y} - \chi_{2y}\}$ — волновой вектор температурной решетки при условии равенства нулю поперечной составляющей волновой расстройки; $\chi_{jx, y}$ и k_{jz} — поперечные (по X, Y) и продольные (по Z) компоненты волновых векторов k_j , $|\vec{k}_j| = k$ ($j \in [1; 4]$); $\vec{g}_\perp = \{g_x, g_y\}$; g_x, g_y и g_z — проекции вектора $\vec{g}$ на координатные оси; n_j, α и (dn/dT) — показатель преломления, коэффициент поглощения и термооптический коэффициент жидкости; D_{11} и D_{22} — коэффициенты теплопроводности и диффузии; γ и D_{12} — коэффициенты, характеризующие явление электрострикции и эффект Дюфура; m — эффективная масса наночастиц в жидкости; k_B — постоянная Больцмана; T_0 — температура среды без воздействия излучения.

Выражение (1) является довольно универсальным. Оно обобщает ПСОВ на случаи ЧПИ в наносuspensionях при распространении плоских волн накачки ортогонально [18, 19] и коллинеарно [20, 21] вектору $\vec{g}$, а также учитывает возможное отклонение волн накачки от оси Z [17], поглощение жидкости и поток наночастиц, вызванный их электрострикцией под воздействием мощного лазерного излучения, который проявляется в виде функции $H(\vec{\chi}_T, m \rightarrow 0)$.

Пусть теперь наночастицы в suspensionии имеют сферическую форму. Тогда зависимость ПСОВ от величины m заменяется зависимостью от радиуса частиц a . При этом их эффективную массу, коэффициенты диффузии, электрострикции и Дюфура можно записать с использованием выражений [19, 21, 45–49]

$$m = \frac{4}{3} \pi (\rho_p - \rho_l) a^3, \quad D_{22} = \frac{k_B T_0}{6 \pi \eta a},$$

$$\gamma = \frac{4 \pi C_0 D_{22} n_l (n_p^2 - n_l^2) a^3}{c k_B T_0 (n_p^2 + 2 n_l^2)}, \quad D_{12} = \frac{3 k_B T_0^2 S_T D_{22}}{4 \pi C_0 a^3}, \quad (2)$$

где ρ_p и ρ_l — плотности частиц и жидкости, C_0 и n_p — начальная концентрация и показатель преломления частиц, S_T и η — коэффициент Соре и вязкость жидкости, c — скорость света в вакууме.

УЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ НАНОСУСПЕНЗИИ ПО РАЗМЕРАМ

В реальных ситуациях размер микро- и наночастиц не фиксирован. Поэтому рассмотрим ЧПИ в полидисперсной наносuspensionии с учетом функции распределения частиц по размерам $f(a)$. Тогда ПСОВ в плоскости $z = 0$ представим в виде когерентной «суммы» ПСОВ, определяемых выражением (1) [21, 50]

$$\tilde{A}_4(\vec{\chi}_4) = \int_{a_1}^{a_2} \tilde{A}_4(\vec{\chi}_4, a) f(a) da, \quad (3)$$

где a_1 и a_2 — наименьший и наибольший радиусы частиц, присутствующих в наносuspensionии [21, 23, 50].

В работах [21, 50] при численном анализе выражения (3) в качестве функции распределения рассматривалось нормальное распределение

$$f_1(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(a - a_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4)$$

где a_0 — средний радиус частиц, σ — среднеквадратичное отклонение. Пределы интегрирования составляли $a_1 = 1$ нм и $a_2 = 300$ нм.

Однако, как упоминалось выше, функция распределения (4) характерна для наночастиц с радиусом до 10 нм [22]. В противном случае в процессе их формирования преобладает коагуляционный механизм и увеличивается вероятность логарифмически-нормального распределения [51, 52]

$$f_2(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}aw} \exp \left[-\frac{1}{2w^2} \ln^2 \left(\frac{a}{a_0} \right) \right], \quad (5)$$

где w — масштабный параметр, определяющий ширину функции $f_2(a)$ и связанный со среднеквадратичным отклонением в функции $f_1(a)$ формулой

$$\sigma = a_0 \sqrt{\exp(2w^2) - \exp(w^2)}. \quad (6)$$

С учетом (1) и (2) при подстановке функций распределения (4) и (5) в (3) получаем выражения, описывающие ПСОВ в плоскости $z = 0$ в полидисперсных suspensionиях для двух типов распределений частиц по размерам (нормального и логарифмически-нормального).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Пусть для простоты волны накачки распространяются вдоль оси Z ($\vec{\chi}_{1,2} = 0$). В качестве сигнальной волны выберем точечный источник, расположенный в плоскости $z = 0$ ($\vec{A}_3(\vec{\chi}_3) = \text{const}$). Считалось, что электрострикционный вклад в ПСОВ существенно превосходит тепловой (т. е. первое слагаемое в $G_3(\vec{\chi}_T, a)$ пренебрежимо мало). Тогда согласно [17–21] на высоких пространственных частотах наблюдается стремление модуля ПСОВ к постоянному значению A_{max} . В рассмотренных выше случаях монодисперсной и полидисперсных наносuspензий это значение составляет

$$A_{\text{max}} = \begin{cases} f(a) = \delta(a - a_0), Q, \\ f(a) = f_1(a), Q \frac{a_0}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{a_1}^{a_2} \frac{1}{a} \exp\left[-\frac{(a-a_0)^2}{2\sigma^2}\right] da, \\ f(a) = f_2(a), \\ Q \exp\left(\frac{w^2}{2}\right) \left\{ \Phi\left[\frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_0}\right) + w^2}{w}\right] - \Phi\left[\frac{\ln\left(\frac{a_1}{a_0}\right) + w^2}{w}\right] \right\}, \end{cases} \quad (7)$$

где $Q = \frac{k\ell k_B T_0^2 (n_p^2 - n_l^2) S_T A_{10} A_{20} \tilde{A}_3^*}{2\pi\eta c D_{11} a_0 (n_p^2 + 2n_l^2)} \frac{dn}{dT} \exp\left(-\frac{\alpha\ell}{2}\right)$, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt$ — функция Лапласа [53].

Анализ ПСОВ проводился для ЧПИ на длине волны 532 нм в водной суспензии ($n_l = 1.3345$, $\alpha = 0.0446 \text{ м}^{-1}$ [54], $\rho_l = 998.23 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) полистирола ($\rho_p = 1100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) толщиной $\ell = 1 \text{ мм}$ при начальной температуре $T_0 = 293.15 \text{ К}$. Выражение (3), как и в работах [21, 50], интегрировалось в пределах от $a_1 = 1 \text{ нм}$ до $a_2 = 300 \text{ нм}$.

Введем угол θ между гранями плоского слоя наносuspензии и направлением вектора $\vec{g}$. Поворот слоя и схемы ЧПИ будем осуществлять с сохранением ориентации оси Y (рис. 1). Таким образом, при произвольной величине угла θ ускорение свободного падения имеет компоненты $\vec{g}_{\perp} = \{|\vec{g}|\cos\theta, 0\}$ и $g_z = |\vec{g}|\sin\theta$. Анализ модуля ПСОВ будет проводиться при условии распространения сигнальной и объектной волн в плоскости XZ ($\chi_{3,4y} = 0$).

На рис. 2 для случая монодисперсной наносuspензии представлены модули ПСОВ вблизи провала, который наблюдается на нулевой пространственной частоте [17–19], при различных углах наклона наносuspензии и схемы ЧПИ. Видно, что отклонение угла θ от нуля приводит к появлению вблизи провала тонкой структуры: наряду с нулевым значением модуля ПСОВ на нулевой частоте возникают два симметрично расположенных минимума и, как следствие,

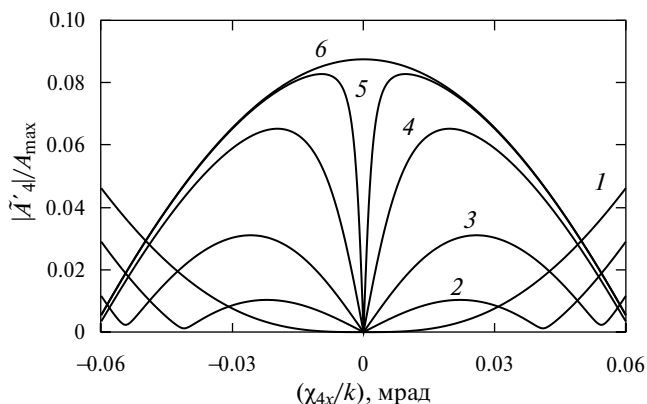


Рис. 2. Вид модуля ПСОВ вблизи провала в случае монодисперсной наносuspензии при $a_0 = 100 \text{ нм}$, $\theta = 0^\circ$ (1), 40° (2), 60° (3), 80° (4), 88° (5), 90° (6).

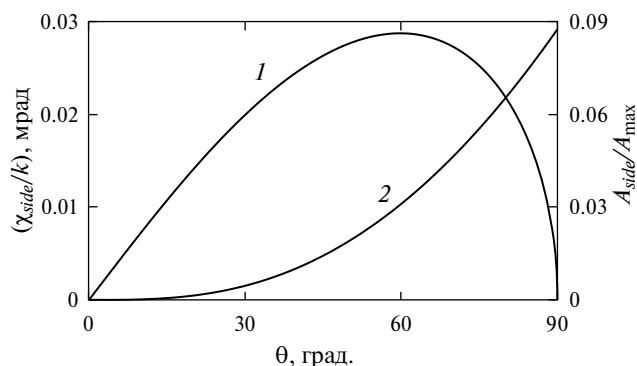


Рис. 3. Зависимости положения побочного максимума (1) и его величины (2) в случае монодисперсной наносuspензии от угла θ при $a_0 = 100 \text{ нм}$.

два побочных максимума равной величины, которую обозначим как A_{side} , на пространственных частотах χ_{side} . Вплоть до величины $\theta = 60^\circ$ (рис. 3, кривая 1) увеличение θ сопровождается смещением побочных максимумов в область больших (по модулю) пространственных частот, после чего они с большей скоростью движутся обратно и при $\theta = 90^\circ$ сливаются в один максимум (рис. 2, кривая 6), который также наблюдался в работах [20, 21]. При этом при $\theta = 90^\circ$ минимальные значения модуля ПСОВ равны нулю.

В случае монодисперсной наносuspензии с радиусом частиц равным 100 нм во всем диапазоне роста угла θ от 0 до 90° величина A_{side} монотонно увеличивается (рис. 3, кривая 2). Однако заметные значения, когда, например A_{side} составляет не менее 1% от постоянного значения A_{max} , достигаются при углах θ более 40° . Даже при $\theta = 90^\circ$ величина A_{side} составляет чуть менее 9% от A_{max} . Это связано с тем, что для рассматриваемой среды радиус наночастиц соответствует введенному в [20] диапазону малых эффективных масс частиц, согласно которому $A_{\text{side}} < A_{\text{max}} / 2$.

Равенство же $A_{side} = A_{max} / 2$ достигается, если радиус частиц равен 135.3 нм.

При учете распределения наночастиц суспензии по размерам вид модуля ПСОВ претерпевает изменения. В частности, на рис. 4а в случае коллинеарности направлений распространения волн накачки ускорению свободного падения ($\theta = 90^\circ$) наблюдается увеличение значения A_{side} на нулевой пространственной частоте. Анализ показывает, что также увеличивается и значение A_{max} , при этом A_{max} в случае нормального распределения превосходит A_{max} в случае логарифмически-нормального распределения. Для приведенного среднеквадратичного отклонения σ , составляющего 40 % от среднего радиуса наночастиц, равенство $A_{side} = A_{max} / 2$ в случае нормального распределения по размерам достигается при $a_0 = 127.2$ нм, а в случае логарифмически-нормального распределения — при $a_0 = 117.8$ нм. Таким образом, переход от монодисперсной наносуспензии к полидисперсной в случае функции распределения $f_1(a)$ и далее к случаю функции распределения $f_2(a)$ приводит к сужению диапазона малых эффективных масс наночастиц.

При отклонении направления распространения волн накачки от вектора $\vec{g}$ даже на небольшой угол (рис. 4б) в случае полидисперсной наносуспензии минимальные значения модуля ПСОВ на пространственных частотах $\chi_{4x} \neq 0$ отличны от минимальных значений в случае монодисперсной среды. Физически это связано с тем, что когерентно складываются ПСОВ $\tilde{A}_4$, зависящие от среднего радиуса частиц. Увеличение a_0 приводит к смещению минимальных значений модуля ПСОВ $\tilde{A}_4$ на частотах $\chi_{4x} \neq 0$ в сторону больших по модулю частот (рис. 4, кривые 1 и 2) [20, 21], что вызывает отличие минимальных значений модулей ПСОВ $\tilde{A}_4$ и A_4 . Несовпадение же минимумов на кривых 3 и 4 рис. 4 связано с различием функций распределения частиц по размерам.

Введем полуширину провала, которая характеризует пространственную селективность ЧПИ

в диапазоне малых эффективных масс наночастиц и определяется из решения уравнения [20, 21]

$$|\tilde{A}'_4(\chi_{4x} = \Delta\chi, \chi_{4y} = 0)| = \frac{1}{2} A_{max}. \quad (8)$$

На рис. 5 для средних радиусов наночастиц $a_0 = 100$ и 115 нм приведены распределения полуширины провала $\Delta\chi$ в зависимости от угла θ и среднеквадратичного отклонения σ для двух функций распределения частиц по размерам. При фиксированном угле θ и среднем радиусе $a_0 = 100$ нм с ростом σ полуширина провала монотонно увеличивается. При увеличении радиуса a_0 до 115 нм такой характер зависимости сохраняется уже в ограниченном диапазоне среднеквадратичных отклонений, в частности, для нормального распределения до σ равного 33 % от a_0 , а для логарифмически нормального — до σ , равного 45.5 % от a_0 . Увеличение среднего радиуса частиц, переход от нормального распределения к логарифмически-нормальному также приводят к увеличению полуширины провала $\Delta\chi$.

В диапазоне малых σ в зависимости $\Delta\chi$ от угла θ наблюдается убывание. Однако при больших значениях σ в этой зависимости возникает минимум. Таким образом, существует оптимальный угол наклона граней плоского слоя наносуспензии и схемы ЧПИ (θ_{opt}), при котором полуширина провала достигает наименьшего значения.

На рис. 5 наблюдается сохранение значений оптимального угла θ_{opt} равных 90° вплоть до некоторых величин среднеквадратичного отклонения, после чего с ростом σ этот угол уменьшается. На рис. 5г также можно увидеть стремление зависимости θ_{opt} от σ к постоянному значению, которое составляет около 57° . Значения σ , начиная с которых происходит убывание θ_{opt} при $a_0 = 100$ нм и нормальном распределении наночастиц по размерам составляет 29 % от среднего радиуса, а при логарифмически-нормальном распределении — 21 %. При $a_0 = 115$ нм аналогичные значения составляют при нормальном

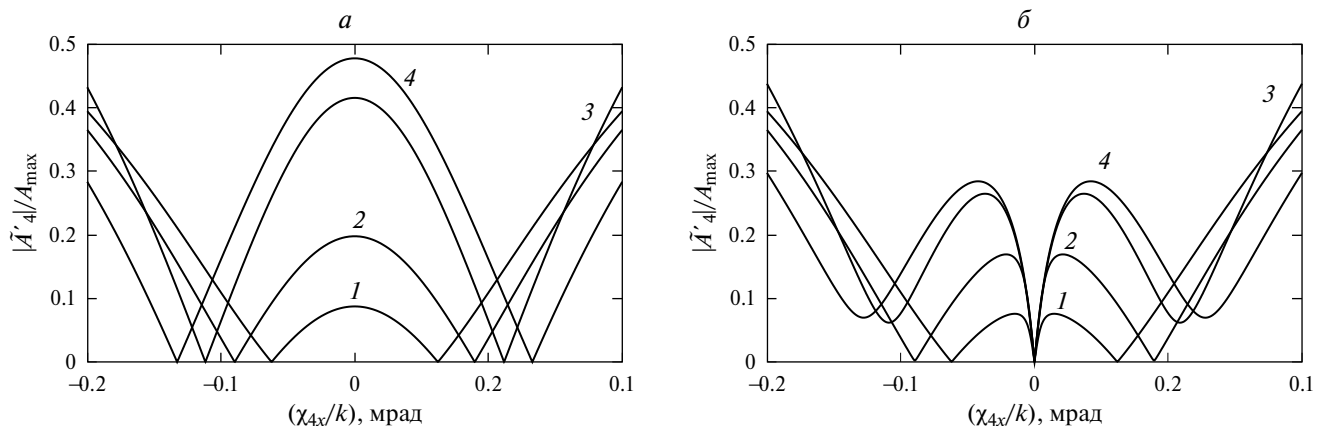


Рис. 4. Модули ПСОВ при $\theta = 90^\circ$ (а), 85° (б), $a_0 = 100$ (1), 115 нм (2, 3, 4), $\sigma/a_0 \rightarrow 0$ (1, 2), 0.4 (3, 4) с учетом нормального (3) и логарифмически-нормального (4) распределения наночастиц по размерам.

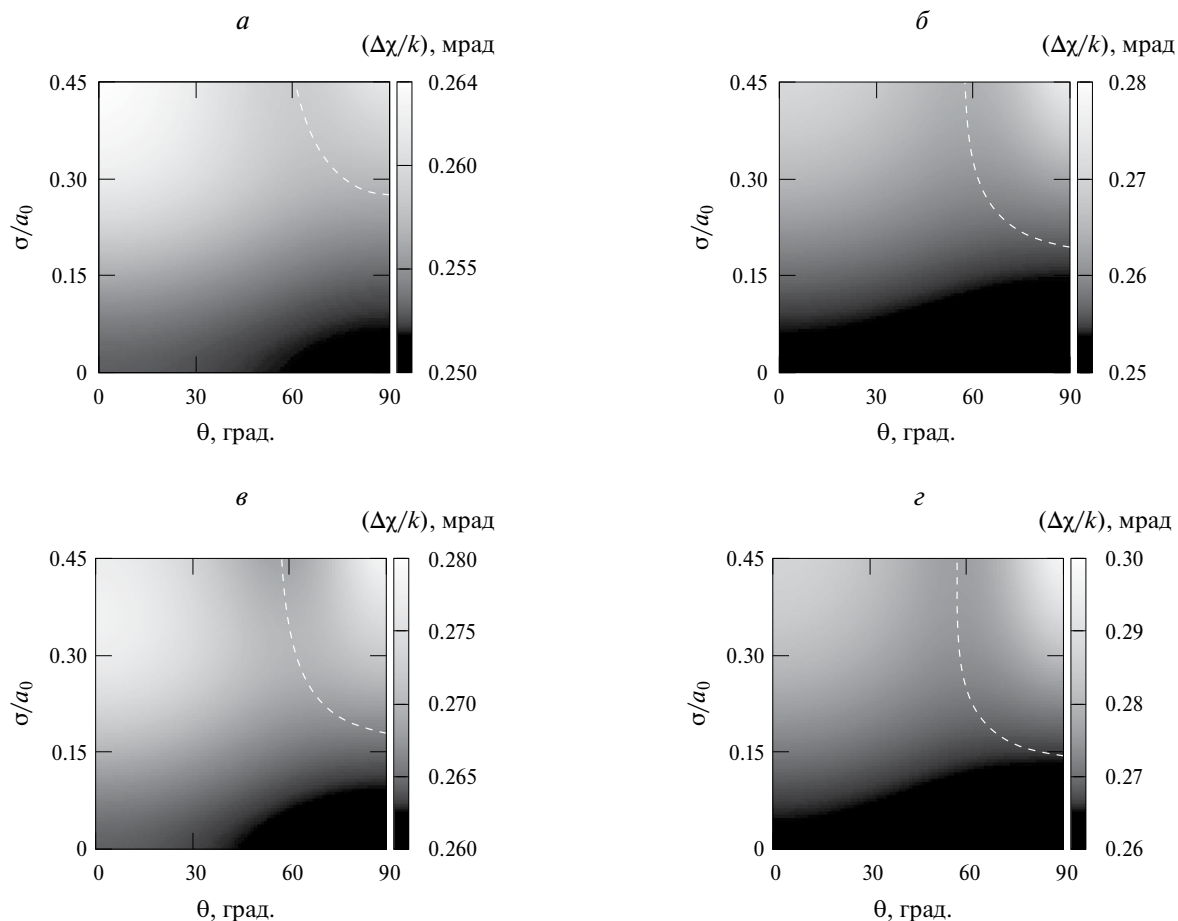


Рис. 5. Зависимости полуширины провала от угла θ и среднеквадратичного отклонения при $a_0 = 100$ (а, б), 115 нм (в, г) с учетом нормального (а, в) и логарифмически-нормального (б, г) распределения наночастиц по размерам. Пунктиром показаны положения наименьших значений полуширины провала, соответствующих оптимальным углам θ_{opt} .

распределении 19.5%, а при логарифмически-нормальном 16%.

Приведем оценки уменьшения полуширины провала при повороте плоского слоя наносuspензии и схемы ЧПИ от значения $\theta = 90^\circ$ до θ_{opt} . При среднеквадратичном отклонении σ , составляющем 40% от среднего радиуса частиц, согласно пунктирным линиям рис. 5а-г оптимальные значения углов равны соответственно 64.1° , 58.2° , 58.6° и 57.0° . Относительное уменьшение $\Delta\chi$ при таких углах по сравнению со значениями $\Delta\chi$ при $\theta = 90^\circ$ составляет 0.48, 2.73, 2.38 и 5.61% соответственно.

Отметим, что при повороте граней плоского слоя наносuspензии проявляются и другие особенности. В частности, в работах [55–57] показано ускорение процесса седиментации при углах θ отличных от нуля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для ЧПИ в схеме со встречными плоскими волнами накачки в наносuspензии получено аналитическое

выражение, описывающее ПСОВ в плоскости $z = 0$ с учетом поглощения жидкости и потока наночастиц, вызванного их электрострикцией под воздействием мощного лазерного излучения. Из него можно получить частные случаи ПСОВ: ЧПИ в схеме с волнами накачки, распространяющимися ортогонально [18, 19], коллинеарно [20, 21] ускорению свободного падения, под малыми углами к оси Z [17].

Проведен численный анализ модуля ПСОВ для ЧПИ на длине волны 532 нм в водной суспензии сферических частиц полистирола толщиной 1 мм. Показано, что поворот плоского слоя монодисперсной наносuspензии и схемы ЧПИ на некоторый угол θ вокруг горизонтальной оси приводит к появлению вблизи провала тонкой структуры: наряду с нулевым значением модуля ПСОВ на нулевой частоте возникают два побочных минимума и, как следствие, два побочных максимума A_{side} . Переход от монодисперсной наносuspензии к полидисперсной в результате отклонения θ даже на небольшую величину от 90° сопровождается изменением минимальных значений модуля ПСОВ и сужением диапазона малых

эффективных масс наночастиц, который обсуждался ранее в работах [20, 21].

Приведены иллюстрации зависимостей полуширины провала $\Delta\chi$ от среднего радиуса наночастиц a_0 , среднеквадратичного отклонения σ в их распределении по размерам и угла θ . При фиксированном θ в диапазоне малых σ с ростом как a_0 , так и σ происходит увеличение $\Delta\chi$. Для нормального и логарифмически-нормального распределений, а также двух значений a_0 выявлены диапазоны σ , в которых $\Delta\chi$ убывает с ростом угла θ .

Для высоких значений σ показано существование оптимального угла $\theta_{opt} < 90^\circ$, при котором полуширина провала минимальна. Таким образом, зная параметры (средний радиус, среднеквадратичное отклонение) и тип распределения наночастиц по размерам (нормальное, логарифмически-нормальное и т. д.), возможно эффективное управление пространственной селективностью ЧПИ путем поворота его схемы вокруг горизонтальной оси. В частности, показано, что эффективность преобразования ЧПИ низких пространственных частот существенно зависит от среднего радиуса наночастиц и угла наклона слоя и схемы ЧПИ относительно гравитационного поля Земли.

Для средних радиусов наночастиц $a_0 = 100$ и 115 нм при учете нормального и логарифмически-нормального распределений их по размерам оценены значения среднеквадратичного отклонения, начиная с которых происходит убывание оптимального угла θ_{opt} (значения получены в интервале от 16 до 29% от a_0).

В заключение отметим, что подобрать оптимальный угол наклона θ значительно проще, чем в процессе воздействия излучения на суспензию контролируемо поменять параметры и тип распределения по размерам находящихся в ней наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Б.Я., Пилипецкий Н.Ф., Шкунов В.В. Обращение волнового фронта. М.: Наука, 1985.
2. Дмитриев В.Г. Нелинейная оптика и обращение волнового фронта. М.: Физматлит, 2003.
3. Лукин В.П. // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 599; Lukin V.P. // Phys. Usp. 2014. V. 57. No. 6. P. 556.
4. Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 601; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 5. P. 557.
5. Kosionis S.G., Paspalakis E. // Carbon Trends. 2023. V. 10. Art. No. 100249.
6. Андрианов С.Н., Калачев А.А., Шиндяев О.П., Шкаликов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 392; Andrianov S.N., Kalachev A.A., Shindyayev O.P., Shkalikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 82. No. 3. P. 299.
7. Paesani S., Borghi M., Signorini S. et al. // Nature Commun. 2020. V. 11. Art. No. 2505.
8. Sharapova P.R., Kruk S.S., Solntsev A.S. // Laser Photon. Rev. 2023. V. 17. Art. No. 2200408.
9. Pope I., Tanner H., Masia F. et al. // Light Sci. Appl. 2023. V. 12. Art. No. 80.
10. Geng Y., Cong L., Cao X. et al. // Laser Optoelectron. Prog. 2022. V. 59. No. 6. Art. No. 0617024.
11. Geng Y., Cong L., Tian Y. et al. // Sens. Actuators B. Chem. 2019. V. 301. Art. No. 127074.
12. Chen L., He C. // Light Sci. Appl. 2023. V. 12. Art. No. 111.
13. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1581; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1396.
14. Xiang Y., Liu Y., Cai Y. et al. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. Art. No. 053834.
15. Linares J., Prieto-Blanco X., Balado D. et al. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. Art. No. 043710.
16. Ивахник В.В. Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии. Самара: Самарский университет, 2010.
17. Ивахник В.В., Савельев М.В. // Компьютерная оптика. 2018. Т. 42. № 2. С. 227.
18. Ремзов А.Д., Савельев М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1770; Remzov A.D., Savelyev M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1415.
19. Савельев М.В., Ремзов А.Д. // Компьютерная оптика. 2022. Т. 46. № 4. С. 547.
20. Савельев М.В., Ивахник В.В. // Изв. вузов. Радиофиз. 2020. Т. 63. № 8. С. 694; Savelyev M.V., Ivakhnik V.V. // Radiophys. Quantum Electron. 2021. V. 63. No. 8. P. 625.
21. Ивахник В.В., Савельев М.В. // ФВПиРТС. 2023. Т. 26. № 1. С. 9.
22. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
23. Иванов В.И., Пячин С.А. // Физ.-хим. аспекты изуч. класт., наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 146.
24. Кудряшова О.Б., Антонникова А.А., Коровина Н.В. // Изв. вузов. Физика 2015. Т. 58. № 2. С. 118; Kudryashova O.B., Antonnikova A.A., Korovina N.V. // Russ. Phys. J. 2015. V. 58. No. 2. P. 271.
25. Шефер О.В., Войцеховская О.К. // Изв. вузов. Физика 2021. Т. 64. № 12. С. 105; Shefer O.V., Voitsekhevskaya O.K. // Russ. Phys. J. 2022. V. 64. No. 12. P. 2292.
26. Nichols W.T., Malyavanatham G., Henneke D.E. et al. // J. Nanopart. Res. 2002. V. 4. P. 423.
27. Al-Khafaji M.A., Gaal A., Wacha A. et al. // Materials. 2020. V. 13. Art. No. 3101.

28. *Ali-zade P.A.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1233; *Ali-zade R.A.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. No. 10. P. 1105.
29. *Bian S., Zhang W., Kim S.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. No. 8. P. 4186.
30. *Kiefer J., Ewart P.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2011. V. 37. P. 525.
31. *Bencivenga F., Cucini R., Capotondi F. et al.* // Nature. 2015. V. 520. P. 205.
32. *Renger J., Quidant R., van Hulst N., Novotny L.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. Art. No. 046803.
33. *Palomba S., Zhang S., Park Y. et al.* // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 34.
34. *Hoffman H.J.* // IEEE J. Quantum Electron. 1986. V. 22. No. 4. P. 552.
35. *Smith P.W., Ashkin A., Tomlinson W.J.* // Opt. Lett. 1981. V. 6. No. 6. P. 284.
36. *Rogovin D., Sari S.O.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. No. 4. P. 2375.
37. *Афанасьев А.А., Гайда Л.С., Курочкин Ю.А. и др.* // Квант. электрон. 2016. Т. 46. № 10. С. 891; *Afanas'ev A.A., Gaida L.S., Kurochkin Yu.A. et al.* // Quantum Electron. 2016. V. 46. No. 10. P. 891.
38. *Gerakis A., Yeh Y.-W., Shneider M.N. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 9. Art. No. 014031.
39. *Giannakopoulou N., Williams J.B., Moody P.R. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 4622.
40. *Cheung Y.M., Gayen S.K.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1994. V. 11. No. 4. P. 636.
41. *Kovsh D.I., Hagan D.J., van Stryland E.W.* // Opt. Express. 1999. V. 4. No. 8. P. 315.
42. *Torres-Torres C., Lopez-Suarez A., Tamayo-Rivera L. et al.* // Opt. Express. 2008. V. 16. No. 22. P. 18390.
43. *Arandian A., Karimzadeh R., Faizabadi S.Y.* // Nano. 2015. V. 10. No. 4. Art. No. 1550053.
44. *Ивахник В.В., Савельев М.В.* // ФВПиРТС. 2013. Т. 16. № 1. С. 6.
45. *Воицкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1977.
46. *Tabiryan N.V., Luo W.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. No. 4. P. 4431.
47. *Behera S.K., Saha D., Gadige P., Bandyopadhyay R.* // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. Art. No. 055603.
48. *Ivanov V.I., Ivanova G.D.* // Proc. SPIE. 2018. V. 10833. Art. No. 108331S.
49. *Livashvili A.I., Krishtop V.V., Vinogradova P.V. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. Art. No. 1291.
50. *Альдебенева К.Н., Ивахник В.В., Савельев М.В.* // ФВПиРТС. 2019. Т. 22. № 1. С. 4.
51. *Pauw B.R., Kastner C., Thunemann A.F.* // J. Appl. Crystallogr. 2017. V. 50. P. 1280.
52. *Gomide G., Gomes R.C., Viana M.G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. P. 1581.
53. *Трофимова Е.А., Кисляк Н.В., Гилёв Д.В.* Теория вероятностей и математическая статистика: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2018.
54. *Pope R.M., Fry E.S.* // Appl. Optics. 1997. V. 36. No. 3. P. 8710.
55. *Nevskii Yu.A., Osipov A.N.* // Fluid Dynamics. 2011. V. 46. No. 2. P. 225.
56. *Невский Ю.А.* // Вестн. ННГУ им. Н. И. Лобачевского. 2011. № 4(3). С. 1012.
57. *Черепанов И.Н., Смородин Б.Л.* // Вестн. Пермского университета. Физика. 2018. № 1(39). С. 81.

Spatial selectivity of the four-wave radiation converter considering the rotation of the polydisperse nanosuspension layer

M. V. Savelyev^{1*}, K. E. Aleferkina¹

¹Samara National Research University, Samara, 443011, Russia

*e-mail: belchonokenot@mail.ru

The influence of the layer incline of the polydisperse nanosuspension on the spatial structure of the object wave is analyzed. Due to the layer incline the fine structure appears in the modulus of its spatial spectrum around the dip. The dependences of the dip half-width on the standard deviation in the particle size distribution and the incline angle are obtained. The optimal angles at which the dip half-width takes on the minimal value are determined.

Keywords: four-wave radiation converter, nanosuspension, particle size distribution

УДК 535.317.1

ОБ ОПТИЧЕСКИХ АВТОВОЛНАХ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СРЕДАХ

© 2024 г. С. В. Сазонов^{1,2*}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

* e-mail: sazonov.sergey@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Представлен краткий обзор теоретических исследований автора по локализованным оптическим автоволнам. Рассмотрены одномерные автоволны, сопровождаемые формированием на их фронтах локализованных квазимонохроматических и униполярных автосолитонов. Времена жизни таких объектов порядка времен релаксации населенностей квантовых уровней неравновесных сред. Характерные длительности автосолитонов превышают времена фазовой релаксации.

DOI: 10.31857/S0367676524060129, EDN: PHBJAZ

ВВЕДЕНИЕ

$$T_2, T_2^* \leq \tau_p \ll T_1, \quad (1)$$

Автоволна представляет собой возмущение, которое по мере распространения в нелинейной среде переключает ее из одного (неравновесного) состояния в другое (устойчивое или равновесное) состояние [1]. На переключающем фронте такой волны формируется локализованный сгусток энергии (автосолитон) [2], способный распространяться на большие расстояния. Для формирования таких диссипативных структур необходимо наличие нелинейного автономного источника энергии и ее диссипации [1–3]. Источником здесь служит сама неравновесная среда, обладающая запасом энергии. В качестве диссипативных процессов могут выступать, например, необратимые явления переноса: диффузия, теплопроводность, вязкость или их аналоги. Автоволны и сопровождающие их распространение автосолитоны могут быть различной физической, в том числе и оптической, природы [4, 5].

На сегодняшний день известно достаточно много нелинейных уравнений, имеющих решения в виде локализованных автоволн. Особое место здесь занимают параболические уравнения типа «реакция — диффузия» [1, 2].

В настоящей работе рассматриваются оптические автосолитоны, формирующиеся в различных физических условиях. При этом временная длительность τ_p рассматриваемых нами автосолитонов удовлетворяет условию

где T_2 и T_2^* — соответственно времена необратимой и обратимой фазовых релаксаций задействованных квантовых переходов, T_1 — характерное время релаксации населенностей квантовых состояний.

АВТОВОЛНЫ И КВАЗИМОНОХРОМАТИЧЕСКИЕ АВТОСОЛИТОНЫ В КВАЗИРЕЗОНАНСНОЙ СРЕДЕ

Пусть оптический импульс с несущей частотой ω распространяется параллельно оси z в неравновесной двухуровневой среде с инверсной населенностью и частотой квантового перехода ω_0 . При этом отстройка от резонанса $\Delta = \omega_0 - \omega$ удовлетворяет квазирезонансному условию $|\Delta| \ll \omega, \omega_0$ и адиабатическому условию Криспа $|\Delta| \tau_p \gg 1$ [6].

Представим электрическое поле E импульса через его комплексную огибающую ψ в виде

$$E = \psi e^{i(\omega t - kz)} + \psi^* e^{-i(\omega t - kz)}, \quad (2)$$

где $k = \omega/c$ — волновое число, c — скорость света в вакууме.

При описанных выше условиях, в соответствии с неравенством (1) и условием Криспа после исключения материальных переменных для огибающей ψ имеем уравнение [7]

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \psi - \varepsilon \psi \int_{-\infty}^t |\psi|^2 dt' + \sigma \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \quad (3)$$

Здесь v_g — линейная групповая скорость, γ , ε и σ — положительные вещественные параметры, определяемые начальным (при $t = -\infty$) состоянием среды, $t = -\infty$ — время. При этом параметр γ характеризует усиление импульса за счет инверсной населенности квантовых уровней, коэффициентом ε определяется нелинейное насыщение данного усиления, диффузионная постоянная σ возникает благодаря обратимой и необратимой фазовой релаксации.

В [7] показано, что уравнение (3) обладает точным решением в виде локализованного бегущего автосолитона

$$\psi = \psi_m \operatorname{sech} \xi \sqrt{1 + \operatorname{th} \xi}, \quad (4)$$

где $\xi = (t - z/v)/\tau_p$,

$$\psi_m = \frac{\sqrt{30}}{16} \left(\frac{\gamma^3}{\sigma \varepsilon^2} \right)^{1/4}, \quad (5)$$

а длительность τ_p и скорость v определяются выражениями

$$\tau_p = 4 \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma}}, \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v_g} - \frac{3}{2} \sqrt{\gamma \sigma}. \quad (6)$$

Распространение автосолитона (4) сопровождается изменением разности населенностей w возбужденного и основного состояний. Так как вначале среда была инвертирована, то при $t = -\infty$ имеем $w = +1$. Тогда [7]

$$w = 1 - \frac{15\gamma}{16\varepsilon} \frac{d^2}{\hbar^2} \tilde{T}_2 (1 + \operatorname{th} \xi)^2. \quad (7)$$

Здесь d — дипольный момент задействованного квантового перехода, $\hbar$ — постоянная Планка, $\tilde{T}_2 = T_2 T_2^* / (T_2 + T_2^*)$.

Таким образом, после прохождения автосолитона (4) среда из неравновесного состояния с инверсной населенностью $w = +1$ переходит в другое неравновесное состояние с меньшей по величине разностью населенностей. Соответствующая потерянная средой часть энергии расходуется на формирование автосолитона (4). Данная переданная автосолитону энергия компенсирует потери, обусловленные фазовой релаксацией. Очевидно, что время жизни такого автосолитона ограничено временем T_1 .

Выражение (7) представляет собой волну переключения или автоволну.

Важно заметить, что такие параметры автосолитона, как амплитуда, длительность и скорость не являются свободными, а жестко определяются параметрами среды (коэффициентами уравнения (3)). Это общее свойство автосолитонов и автоволн,

отличающее их от консервативных солитонов. Из-за диссипации происходит потеря информации о входных данных. Отсюда следует отсутствие свободных параметров в выражениях (4)–(7).

Оценки, проведенные в [7], приводят к следующим значениям численных параметров автосолитона (4): $\psi_m \sim 10^4$ В/см, $\tau_p \sim 10^{-11}$ с, $v \sim v_g \sim 10^{10}$ см/с. При этом пиковая интенсивность автосолитона $I_m \sim c \psi_m^2 / 4\pi \sim 10^6$ Вт/см².

Важно отметить, что временной профиль автосолитона (4) является несимметричным относительно его максимума. Именно такого типа автосолитоны были зарегистрированы в экспериментальных условиях [8].

АВТОВОЛНЫ, СОПРОВОЖДАЕМЫЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕМ УНИПОЛЯРНЫХ АВТОСОЛИТОНОВ

Одной из тенденций развития лазерной физики является создание в лабораторных условиях импульсов все более коротких длительностей. Сегодня уже можно говорить о нелинейной оптике однопериодных [9] и даже униполярных [10] импульсов. По понятным причинам при исследовании взаимодействия таких импульсов с веществом неприменимо стандартное для квазимонохроматических сигналов приближение медленно меняющихся огибающих.

В [11, 12] для электрического поля нерезонансного импульса, распространяющегося в диспергирующей консервативной нелинейной среде при условии $\omega_0 \tau_p \gg 1$ было получено модифицированное уравнение Кортевега — де Вриза. В [13, 14] показано, что динамика униполярного импульса при условии (1) описывается уравнением

$$\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial E}{\partial t} = -\alpha \frac{\partial}{\partial t} \left(E \int_{-\infty}^t E^2 dt' \right) - \beta \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (8)$$

Здесь α и β — характеризующие неравновесную среду положительные параметры.

Благодаря неравновесному состоянию среды, временная диффузия, описываемая последним слагаемым в правой части (8), является отрицательной. Это приводит к сжатию, а не к расплыванию импульса. Данное сжатие компенсируется нелинейным слагаемым в правой части (8). Это приводит к формированию бегущего униполярного автосолитона, являющегося точным решением уравнения (8) [13, 14]:

$$E = E_m \operatorname{sech} \xi, \quad (9)$$

где амплитуда E_m и скорость v связаны с временной длительностью τ_p импульса соотношениями

$$E_m = \frac{1}{\tau_p} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}, \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v_g} - \frac{\beta}{\tau_p}. \quad (10)$$

При этом сопровождающая автосолиiton (9) разность населенностей имеет вид бегущей автоволны [13]

$$W = 1 - \frac{2}{\omega_0^2 T_2 \tau_p} (1 + \text{th } \xi). \quad (11)$$

Автосолиiton (9), (10) и сопровождающая автоволна (11) содержат один непрерывный свободный параметр, в качестве которого здесь выбрана временная длительность τ_p импульса. Это означает, что несмотря на диссипацию, сформированный автосолиiton несет в себе информацию об условиях на входе в среду.

В полимерных средах время фазовой релаксации $\sim 10^{-13}$ с. Взяв $\tau_p \sim 10^{-13}$ с, $d \sim 10^{-18}$ СГСЭ, для напряженности электрического поля автосолиитона будем иметь $E \sim \hbar / d \tau_p \sim 10^6$ В/см. Таким напряженностям соответствуют интенсивности $\sim 10^{11}$ Вт/см².

Время релаксации T_1 при низких температурах обратно пропорционально кубу частоты квантового перехода. Поэтому здесь желательно использовать квантовые переходы с малыми частотами переходов. Этому свойству удовлетворяют электронно-колебательные (рамановские) переходы, соответствующие нормальным колебательным модам молекул. Значения параметра T_1 на этих переходах достигают десятков секунд [15]. Такие значения способны с хорошим запасом удовлетворить условию (1).

В качестве материальных уравнений использовались уравнения, учитывающие изменение разности населенностей рамановских подуровней [16]. Для исключения материальных переменных было использовано приближение перекрытия спектром импульса частоты ω_p рамановского перехода: $\omega_p \tau_p \ll 1$ [17]. Для исключения материальных переменных, связанных с электронно-оптическими переходами, использовалось упомянутое выше условие $\omega_0 \tau_p \gg 1$. При этих условиях и в предположении инверсной населенности рамановских подуровней для электрического поля импульса получено уравнение [18]

$$\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial E}{\partial t} = \mu E \sin \theta + D \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \quad (12)$$

где диффузионный параметр D определяется электронно-оптическими переходами между равновесно заселенными квантовыми уровнями,

$$\theta = \kappa \int_{-\infty}^t E^2 dt', \quad (13)$$

параметры μ и κ характеризуют запрещенный рамановский переход с неравновесной населенностью соответствующих подуровней.

Уравнение (12) обладает решением в виде униполярного автосолиитона, которое совпадает с (9), где [18]

$$E_m = \sqrt{\frac{2\pi}{3\kappa\tau_p}}, \quad (14)$$

$$\tau_p = \sqrt{\frac{3\pi D}{8\mu}}, \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{v_g} - \sqrt{\frac{8\mu D}{3\pi}}. \quad (15)$$

При этом разность населенностей рамановских подуровней определяется выражением типа бегущей автоволны:

$$w = \cos \left[\frac{2\pi}{3} (1 + \text{th } \xi) \right]. \quad (16)$$

Из (14) и (15) следует, что амплитуда, длительность и скорость автосолиитона жестко определяются параметрами среды. То есть в решении отсутствуют непрерывные свободные параметры.

Численные оценки, проведенные в [18], показывают, что $\tau_p \sim 10^{-13}$ с, интенсивность автосолиитона достигает значений 10^{12} Вт/см², а его скорость порядка линейной групповой скорости света в среде при частоте, лежащей между частотами электронно-оптических и рамановских переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше краткий обзор выявляет основные свойства, которыми обладают автоволны и сопровождающие их автосолиитоны в неравновесных средах. Свойствами автосолиитона обладают разности населенностей квантовых состояний среды. В свою очередь, автосолиитонами являются электрические поля лазерных импульсов и их огибающие.

Важно заметить, что квазимонохроматические автосолиитоны и униполярные автосолиитоны в средах с комбинационно-активными (рамановскими) переходами не обладают непрерывными свободными параметрами. Это говорит о грубой зависимости свойств таких структур от входных условий, что обусловлено стиранием памяти об этих условиях в результате диссипативных процессов. В то же время униполярные автосолиитоны в системе задействованных электронно-оптических переходов обладают непрерывным свободным параметром, в качестве которого может быть выбрана, например, длительность данных автосолиитонов (см. точное решение (9), (10) уравнения (8)).

В связи со сказанным в предыдущем абзаце возникает естественный вопрос об устойчивости рассмотренных выше автосолиитонов и автоволн. В [7] и [16] показано, что квазимонохроматические солитоны и униполярные солитоны в системе рамановских переходов устойчивы по отношению к деформациям входных условий. Что касается аналогичной устойчивости автосолиитона уравнения (8), то вопрос остается открытым.

В не меньшей степени важным является терминологический вопрос. Рассмотренные здесь

автосолитоны формируются и распространяются в неравновесных средах, которые сами по себе являются неустойчивыми, обладая конечным временем жизни порядка T_1 . Поэтому данные автосолитоны не следует путать с диссипативными солитонами [19, 20], имеющими место в устойчивых средах. При этом состояния среды до и после прохождения в ней диссипативных оптических солитонов являются одинаковыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Авто-волновые процессы. М.: Наука, 1987. 240 с.
2. Кернер Б.С., Осипов В.В. // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 201; Kerner B.S., Osipov V.V. // Phys. Usp. 1989. V. 32. No. 2. P. 101.
3. Akhmediev N., Ankiewicz A., Soto-Crespo J.M., Gre-lu Ph. // IJBS. 2009. V. 19. P. 2621.
4. Kartashov Y.V., Konotop V.V., Vysloukh V.A. // Optics Lett. 2011. V. 36. P. 82.
5. Lobanov V.E., Kartashov Y.V., Vysloukh V.A., Torner L. // Optics Lett. 2011. V. 36. P. 85.
6. Crisp M.D. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 2128.
7. Sazonov S.V. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. No 5. Art. No. 053512.
8. Pieczarka M.M., Poletti D., Schneider C. et al. // APL Photonics. 2020. V. 5. Art. No. 086103.
9. Sazonov S.V., Ustinov N.V. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 053807.
10. Архипов Р.М. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 10. С. 636; Arkhipov R.M. // JETP Lett. 2021. V. 113. No. 10. P. 611.
11. Беленов Э.М., Назаркин А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. С. 252.
12. Беленов Э.М., Назаркин А.В., Ущаповский В.А. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. С. 762.
13. Сазонов С.В. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 3. С. 160; Sazonov S.V. // JETP Lett. 2021. V. 114. No. 3. P. 132.
14. Sazonov S.V. // Laser Phys. Lett. 2021. V. 18. Art. No. 105401.
15. Brueck S.R.J., Osgood R.M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. P. 568.
16. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М.: Наука, 1991. 313 с.
17. Беленов Э.М., Исаков В.А., Канавин А.П., Сметанин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 762.
18. Сазонов С.В. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 1. С. 25; Sazonov S.V. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 1. P. 160. P. 22.
19. Розанов Н.Н. Диссипативные оптические и родственные солитоны. М.: Физматлит, 2021. 664 с.
20. Веретеннов Н.А., Розанов Н.Н., Федоров С.В. // УФН. 2022. Т. 192. № 2. С. 143; Veretenov N.A., Rosanov N.N., Fedorov S.V. // Phys. Usp. 2022. V. 65. No. 2. P. 131.

On the optical autowaves in non-equilibrium media

S. V. Sazonov^{1, 2, *}

¹ National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182, Russia

² Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993, Russia

*e-mail: sazonov.sergey@gmail.com

A brief overview of the author's theoretical research on localized optical autowaves is presented. One-dimensional autowaves accompanied by the formation of localized quasi-monochromatic and unipolar autosolitons at their fronts are considered. The lifetimes of such objects are on the order of the relaxation times of the populations of quantum levels of non-equilibrium media. The characteristic durations of autosolitons exceed the phase relaxation times.

Keywords: non-equilibrium medium, dissipative soliton, autowave, autosoliton

УДК 535.37:544.14.141

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2024 г. А. С. Старухин^{1*}, А. Ю. Ильин¹, Т. А. Павич¹

¹ Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Выполнены измерения времени жизни фосфоресценции при селективном возбуждении в полосы поглощения металлопорфиринов и атмосферной концентрации молекулярного кислорода в растворе при температуре 293 К. Продemonстрировано, что скорость дезактивации триплетных состояний зависит от полярности используемых растворителей, а также от длины волны возбуждающего света.

Ключевые слова: порфирины с ионами Pd(II) и Pt(II), времена жизни триплетных состояний в растворителях различной полярности, лазерный фотолиз, зависимость времени жизни от длины волны фотовозбуждения

DOI: 10.31857/S0367676524060136, EDN: PGXGNB

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с порфириновыми макроциклами широко используются в различных областях науки, техники и медицины. Указанные молекулярные системы применяются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств [1, 2]. Порфириновые макроциклы являются высокоэффективными фотосенсибилизаторами и широко применяются в фотодинамической и антимикробной терапии [3–5].

При фотовозбуждении порфириновых хромофоров происходит переход молекул в возбужденные синглетные состояния и затем после быстрой релаксации молекулы переходят в основное триплетное состояние. Эффективное заселение основного триплетного состояния обусловлено эффектом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) [6]. Влияние СОВ на фотофизические параметры металлопорфиринов были выполнены для обескислороженных растворов при комнатной температуре, а также при низкой температуре [7]. При использовании методик лазерного фотолиза [8] были выполнены измерения времен жизни триплетных состояний набора порфиринов и их металлокомплексов в присутствии молекулярного кислорода [9, 10]. Для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) в нескольких растворителях были выполнены прямые измерения времени дезактивации триплетных состояний при атмосферной концентрации молекулярного кислорода [11]. Было показано, что полученные результаты плохо коррелируют с результатами [9, 10] для подобных соединений.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию зависимости времен жизни фосфоресценции для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) от полярности растворителей, а также от длины волны фотовозбуждения при 293 К. Полученные результаты сопоставлены со всей совокупностью фотофизических характеристик триплетных состояний для аналогичных соединений при использовании методик лазерного фотолиза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1а и 1б. Для 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (М-ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (М-ТФР) зарегистрированы спектральные и фотофизические параметры. Перечисленные выше соединения были приготовлены по модифицированным методикам [12, 13]. Синтезированные соединения были тщательно очищены хроматографическими методами. Структуры указанных соединений были подтверждены современными методами масс- и ЯМР-спектроскопии и результатами различных спектральных измерений.

Для растворов исследованных соединений были измерены спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции. В растворах толуола (ТОЛ), дихлорметана (ДХМ), циклогексана (ЦГ) и диметилсульфоксида (ДМСО) были измерены времена жизни фосфоресценции для указанных металлокомплексов. Выбор именно этих органических

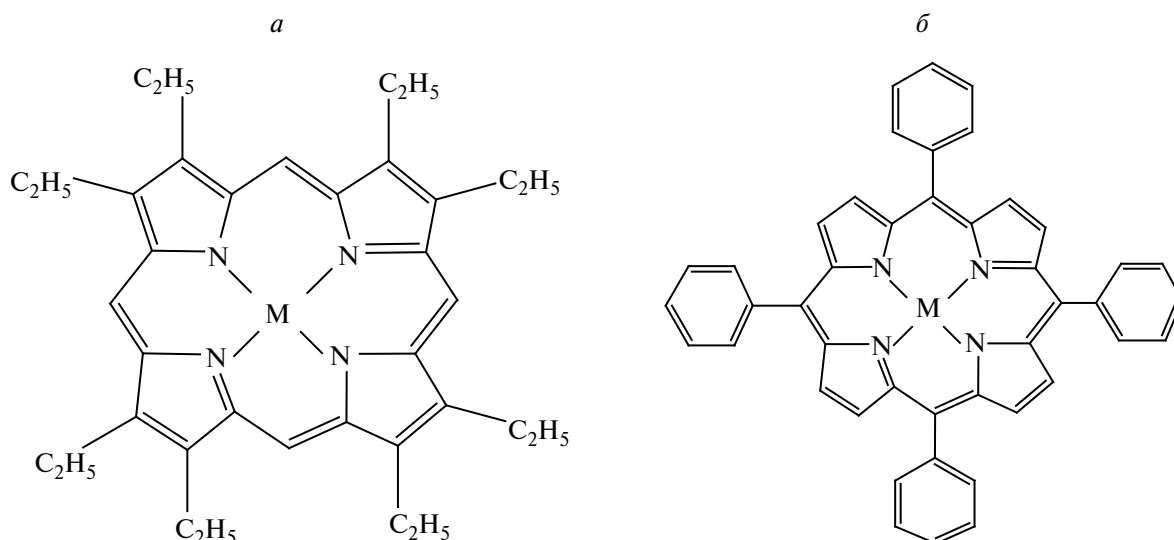


Рис. 1. Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (а) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (б), где М = Pd- и Pt-.

растворителей обусловлен широким варьированием дипольных моментов в ряду от ЦГ до ДМСО. Все исследования проводились при комнатной температуре. Спектры поглощения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1 см кварцевых кювет.

Регистрация спектров флуоресценции, фосфоресценции и спектров возбуждения флуоресценции исследованных соединений была выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450SO мощностью 450 W, проходящее через двойной монохроматор 180DF. Все спектры были измерены для разбавленных растворов исследованных соединений во избежание концентрационных эффектов. Оптическая плотность на длине волны возбуждения варьировалась в полосах поглощения от 0.05 до 0.5 для образцов в ТОЛ, ДХМ, ЦГ и ДМСО (Fluka, spectroscopic grade или дополнительно очищенных растворителей ХЧ для анализа). Регистрация спектральных данных проводилась при комнатной температуре в стандартной 90-градусной геометрии «возбуждение-регистрация» и использовании кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см. Спектры были скорректированы на изменения интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Прямые измерения длительности фосфоресценции при комнатной температуре и атмосферной концентрации кислорода возможны только для металлопорфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II). Для таких соединений при комнатной температуре в растворах регистрируется фосфоресценция, тогда как флуоресценция имеет низкие значения квантовых

выходов или отсутствует вообще. Для свободных оснований и металлокомплексов с легкими ионами Mg(II) и Zn (II) наблюдается флуоресценция с достаточно высокими квантовыми выходами, а фосфоресценция при комнатной температуре практически отсутствует [14]. Для данных соединений выполнить измерения времени жизни триплетного состояния возможно только при использовании методик лазерного фотолиза [8, 9].

Прямые измерения кинетики затухания фосфоресценции для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) были выполнены с использованием лабораторной установки, созданной на базе монохроматора МДР-3. Растворы помещались в кварцевые кюветы размером 1x1 см, которые фиксировались в держателе кювет CVH100 фирмы THORLABS. Для возбуждения фосфоресценции образцов было применено излучение лазера на растворах органических красителей с перестройкой излучения в области от 380 до 600 нм с полушириной линии возбуждения 0.2 нм. Излучение третьей гармоники лазера LQ629 (длина волны 355 нм; энергия в импульсе до 30 мДж) с частотой следования импульсов до 100 Гц использовалось для возбуждения лазера на красителях. Фосфоресценция регистрировалась в спектральной области 600–800 нм с помощью ФЭУ R-928 фирмы Hamamatsu. Сигнал с ФЭУ подавался на вход двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 (полоса пропускания 150 МГц), который был сопряжен с компьютером. В указанных выше кинетических экспериментах оптическая плотность на длине волны возбуждения варьировалась в полосах поглощения от 0.05 до 0,5 для исследуемых образцов. Для регистрации сигналов фосфоресценции использовалось сопротивление нагрузки в 50 Ом и временное разрешение установки было не хуже 30 нс.

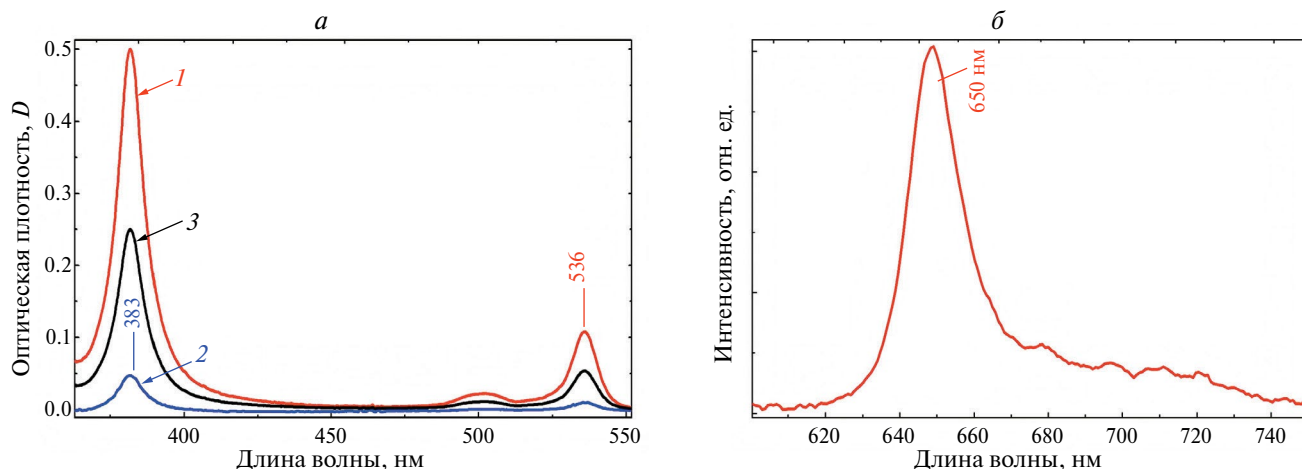


Рис. 2. Спектры поглощения для Pt-OEP в ТОЛ при различных оптических плотностях растворов (а) и спектр флуоресценции Pt-OEP в ТОЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 382$ нм) (б) при атмосферной концентрации кислорода и 293 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для комплексов ОЕР и ТРР с ионами Pd(II) и Pt(II) зарегистрированы спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции и спектры возбуждения люминесценции в перечисленном выше наборе растворителей. Для соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в спектрах люминесценции проявляется фосфоресценция, а для соединений с ионами Pd(II) регистрируется флуоресценция с низким квантовым выходом [14]. На рис. 2 приведены спектры поглощения и фосфоресценции для Pt-OEP в ТОЛ при атмосферной концентрации молекулярного кислорода и 293 К. При фотовозбуждении порфиринов в экспериментах по лазерному фотолизу [8,9] наиболее часто использовалось излучение гармоник Nd: YAG лазера с длинами волн 532 и 355 нм. На рис. 3 представлены спектры поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции для Pd-TRP

в ДХМ. В спектре поглощения на рис. 3 обозначено спектральное положение второй и третьей гармоник Nd: YAG лазера. Видно, что спектральное положение второй и третьей гармоник Nd: YAG лазера, как правило, не совпадает с полосами поглощения металлопорфиринов. Ранее в статье [11] было рассмотрена ситуация с использованием стандартных линий возбуждения (355 и 532 нм) Nd: YAG лазера. Для достижения эффективного возбуждения исследуемых образцов в экспериментах по лазерному фотолизу необходимо иметь поглощение около 0.1 на длине волны возбуждения, что может быть достигнуто только повышением концентрации вещества до 100 раз [11].

В настоящей работе получен обширный набор экспериментальных результатов по влиянию молекулярного кислорода на времена жизни триплетных состояний для металлокомплексов порфиринов

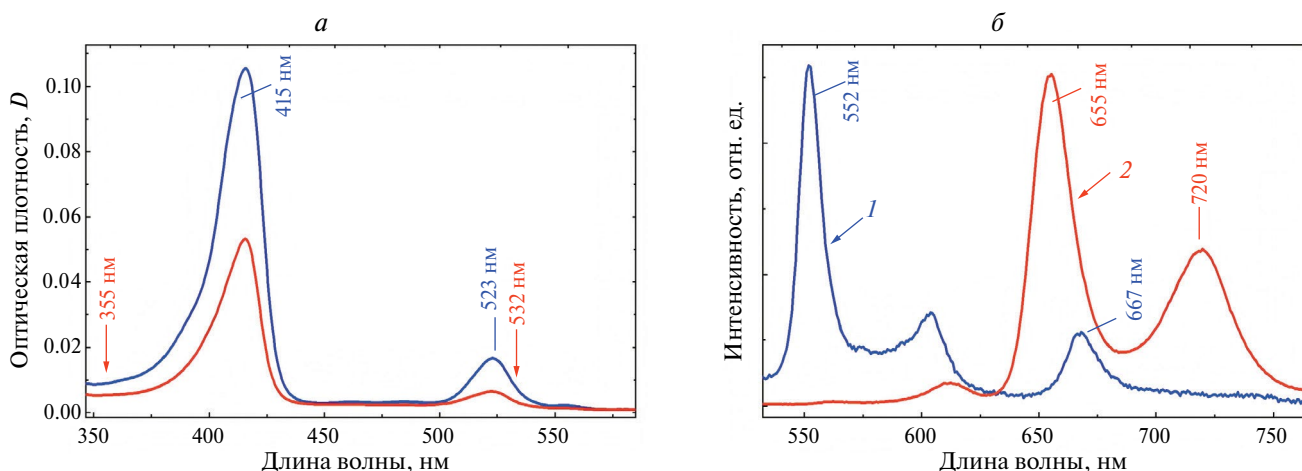


Рис. 3. Спектры поглощения Pd-TRP (а) в ДХМ при различных оптических плотностях растворов, а также спектры флуоресценции и фосфоресценции (б) Pd-OEP в ТОЛ(1) и Pd-TRP в ДХМ (2) при атмосферной концентрации кислорода и 293 К.

с ионами Pd(II) и Pt(II). Представлены результаты экспериментов по измерениям времени жизни триплетных состояний металлопорфиринов при резонансном лазерном фотовозбуждении в полосы поглощения исследуемых соединений. Лазерное излучение в видимой области (500—600 нм), а также в области полосы Соре [15] (380—450 нм) было использовано для фотовозбуждения образцов. В табл. 1 для полос поглощения металлопорфиринов представлены данные о коэффициентах экстинкции, которые можно использовать для определения концентрации вещества в растворе. Данные о концентрации вещества в образце могут быть использованы для сопоставления с концентрацией атмосферного кислорода для конкретного растворителя.

Полученный большой экспериментальный материал трудно представить подробно в этой статье и потому полученные результаты будут обсуждены в основном для Pt-ОЕР в наборе органических растворителей при возбуждении в различных областях спектра поглощения. Ранее в работе [11] было показано, что для Pt-ОЕР в ТОЛ время жизни имеет значение 324 ± 4 нс, тогда как для этого же вещества в ДХМ аналогичное значение составляло уже 786 ± 7 нс при возбуждении образцов излучением в области 355 нм. Было предположено, что этот эффект может быть обусловлен полярностью органических растворителей, а также высокой концентрацией вещества в растворе, что может приводить недостатку кислорода по отношению к концентрации молекул Pt-ОЕР в растворе.

Как было показано в [16—18] эффективность генерации синглетного кислорода и другие параметры молекулярных комплексов существенно зависят от полярности используемых растворителей. В настоящей

работе выполнены эксперименты по измерениям времен жизни для фосфоресценции металлокомплексов при использовании в качестве растворителей ЦГ, ТОЛ, ДХМ и ДМСО. Значения дипольных моментов для перечисленных растворителей и значения времен жизни фосфоресценции для образцов Pt-ОЕР с оптической плотностью раствора 0.1 в области полосы возбуждения приведены в табл. 2. Видно, что возрастание времени жизни фосфоресценции металлопорфиринов хорошо коррелирует с ростом значений дипольных моментов используемого растворителя. При этом концентрация раствора Pt-ОЕР в соответствии с данными табл. 1 составляют величины от 4 до $20 \cdot 10^{-6}$ М. Эти величины на несколько порядков ниже, чем концентрация кислорода в использованных растворителях. В соответствии с данными [19] концентрация растворенного кислорода в растворителях составляет: $2.4 \cdot 10^{-3}$ М в ЦГ, $1.8 \cdot 10^{-3}$ М в ТОЛ, $2.2 \cdot 10^{-3}$ М в ДСМ и $0.46 \cdot 10^{-3}$ М в ДМСО. Видно, что концентрации кислорода в использованных растворителях близки по величине для всех использованных растворителей и практически на два порядка превышают концентрации металлопорфиринов в растворах при оптической плотности 0.1. Только для ДМСО концентрация кислорода почти в 4 раза меньше, чем у остальных растворителей. Однако реальной зависимости значений времени жизни Pt-ОЕР в ДМСО от концентрации вещества практически не наблюдается.

Данные табл. 2 демонстрируют возрастание времени жизни при возбуждении образцов в области полосы Соре ($\lambda_{\text{возб}} = 382$ нм). Так для Pt-ОЕР в ТОЛ время жизни при возбуждении образцов в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{возб}} = 536$ нм) составляет 380 ± 6 нс и достигает значения 640 ± 6 нс при ($\lambda_{\text{возб}} = 382$ нм).

Таблица 1. Положение наиболее интенсивных полос в спектре поглощения ($\lambda_{\text{полг}}$) металлокомплексов ОЕР и TRP в ТОЛ, коэффициенты экстинкции (ϵ) концентрация металлопорфирина (С) при оптической плотности раствора 0.1

Вещество	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	ϵ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	С, 10 ⁻⁶ М	$\lambda_{\text{полг}}$, нм	ϵ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	С, 10 ⁻⁶ М
Pd-ОЕР	397	$180 \cdot 10^3$	5.6	547	$70 \cdot 10^3$	14
Pd-TRP	417	$320 \cdot 10^3$	3.1	524	$20 \cdot 10^3$	50
Pt-ОЕР	382	$240 \cdot 10^3$	4.2	536	$50 \cdot 10^3$	20
Pt-TRP	404	$300 \cdot 10^3$	3.3	508	$6 \cdot 10^3$	167

Таблица 2. Значения времени жизни фосфоресценции* для Pt-ОЕР**

Растворитель	Дипольный момент растворителя, D	$\tau_{\text{фосф}}$, нс при $\lambda_{\text{возб}}$ 536 нм.	$K_T \cdot 10^6$ с ⁻¹	$\tau_{\text{фосф}}$, нс при $\lambda_{\text{возб}}$ 382 нм.	$K_T \cdot 10^6$ с ⁻¹
Циклогексан (ЦГ)	0	280 ± 5	1120	320 ± 3	1330
Толуол (ТОЛ)	0.37	380 ± 6	2110	640 ± 6	3555
Дихлорметан (ДХМ)	1.8	780 ± 6	3545	920 ± 5	4119
Диметил-сульфоксид (ДМСО)	3.96	945 ± 1	2054	1810 ± 12	3934

* Значения времени жизни округлены до 5 и 10 нс.
** Оптическая плотность исследованных растворов в различных органических растворителях составляла 0,1.

Для Pt-ОЕР в ДМСО аналогичная величина с 945 нс увеличивается до 1810 нс. Такой результат представляется несколько неожиданным.

Подобные возрастания времен жизни фосфоресценции наблюдается в работе [11], например, время жизни триплета для Pd-ТРР в ДХМ при прямом измерении фосфоресценции имеет значение 739 ± 4 нс, тогда как при измерении по методу лазерного фотолиза аналогичная величина составляла 1351 ± 2 нс. Для Pt-ТРР в ДХМ при прямых измерениях время жизни фосфоресценции имеет значение 864 ± 7 нс, а при измерении по методу лазерного фотолиза величина составляет уже 1293 ± 2 нс.

Для выяснения причин такого эффекта, по-видимому, потребуется выполнить ряд дополнительных исследований. Известно, что при лазерном фотолизе импульсное излучение лазера переводит молекулы в основное триплетное состояние и одновременно проводится облучение образца широкополосным зондирующим непрерывным излучением. При этом проводится анализ наведенного поглощения в области триплет-триплетного поглощения в области около 470 нм [20]. Предварительно можно предположить, что при возбуждении в области видимых полос поглощения ($\lambda_{\text{возб}} = 536$ нм, частота 18650 см^{-1}) заселяется только первое возбужденное синглетное, а затем и в триплетное состояние. При возбуждении образцов в области полосы Sore ($\lambda_{\text{возб}} = 382$ нм, 26180 см^{-1}) молекулы переводятся в высокорасположенные электронные состояния (полоса Sore). Затем молекулы релаксируют в нижнее триплетное состояние, длительность жизни которого даже при атмосферной концентрации молекулярного кислорода составляет не менее 200 нс (см. табл. 2). Как было указано выше, максимум полосы триплет-триплетного поглощения для исследованных молекул расположен около 470 нм (частота 21280 см^{-1}). Длительность импульса лазера на красителе составляет около 10 нс с частотой 26180 см^{-1} , что существенно выше энергетического зазора триплет-триплетного перехода. При этих условиях появляется вероятность за время жизни фосфоресценции реализовать триплет-триплетное поглощение, что удлиняет время жизни триплетного состояния. При использовании лазерного импульса с $\lambda_{\text{возб}} = 536$ нм (18650 см^{-1}) аналогичная ситуация с триплет-триплетным поглощением маловероятна, так как необходимо излучение как минимум с частотой 21280 см^{-1} .

На основании полученных данных в табл. 2 можно рассчитать константы K_T -скорости тушения триплетных состояний молекулярным кислородом. Величину этой константы можно определить по формуле [21]:

$$K_T = 1/[C_{\text{кисл}}] \times (1/\tau_{\text{фосф}} - 1/\tau_0),$$

где $C_{\text{кисл}}$ — концентрация кислорода в данном растворителе при 293К; $\tau_{\text{фосф}}$ — время жизни фосфоресценции в растворах при атмосферной концентрации

кислорода; τ_0 — время жизни фосфоресценции в дегазированных растворах.

В табл. 2 приведены значения констант K_T -скорости тушения триплетных состояний для Pt-ОЕР молекулярным кислородом в различных растворителях. Изменение растворителя в ряду от ЦГ к ДХМ ведет к существенному увеличению констант скоростей тушения триплетных состояний молекулярным кислородом. В этом ряду немного понижаются константы для ДМСО, что объясняется существенным (до 4 раз) понижением концентрации кислорода для данного растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленные результаты показывают, что полярность используемого растворителя оказывает определяющее влияние на процессы дезактивации триплетных состояний для металлокомплексов порфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в присутствии молекулярного кислорода. Определены значения констант скоростей тушения триплетных состояний для Pt-ОЕР молекулярным кислородом в различных растворителях. С использованием перестраиваемого лазерного излучения в диапазоне от 380 до 550 нм выполнены измерения длительности жизни триплетных состояний металлопорфиринов. Установлено различие в зарегистрированных значениях времен жизни фосфоресценции при фотовозбуждении фосфоресценции соединений в области интенсивной полосы Sore и в области длинноволновых полос в спектре поглощения. В дальнейшем планируется выполнить дополнительные исследования для выяснения причины проявления данного эффекта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта БРФФИ Ф23МЭ-032 и частичной поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025», задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu J., Peng Y., Zhou T. et al. // Nano Res. Energy. 2022. V. 1. Art. No e9120009.
2. Park J., Lee J., Jang W. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 407. No. 4. P. 213157.
3. Park J., Hong K., Lee H. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. No. 9. P. 2249.
4. Shi Y., Zhang F., Linhardt R. // Dyes Pigments. 2021. V. 188. Art. No. 109136.
5. Старухин А.С., Павич Т.А., Романенко А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 781; Starukhin A.S., Pavich T.A., Ramanenka A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 655.
6. Marian C. // Advanced Review. 2012. V. 2. No. 2. P. 187.

7. *Darwent J., Douglas P., Harriman A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 4. No. 6. P. 83.
8. *Uhl R., Meyer B., Desel H.* // *J. Biochem. Biophys. Meth.* 1984. V. 10. No. 1–2. P. 35.
9. *Джагаров Б.М., Салохиддинов К.И.* // *Опт. и спектроск.* 1981. Т. 51. № 5. С. 841.
10. *Джагаров Б.М., Гуринович Г.П., Новиченков В.Е. и др.* // *Хим. физика.* 1987. Т. 6. № 5. С. 1069.
11. *Старухин А.С., Панарин А.Ю.* // *Журн. прикл. спектроск.* 2023. Т. 90. № 5. С. 747; *Starukhin A.S., Panarin A.Yu.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2023. V. 90. No. 5. P. 1037.
12. *Sakamoto K., Ohno-Okumura E.* // *Materials.* 2009. V. 2. No. 3. P. 1127.
13. *Sessler J., Mozaffari A., Johnson A.* // *Organic Syntheses.* 2003. V. 70. P. 68.
14. *Старухин А.С., Романенко А.А., Плавский В.Ю.* // *Опт. и спектроск.* 2022. Т. 130. № 5. С. 709; *Starukhin A.S., Romanenko A.A., Plavskii V.Yu.* // *Opt. Spectrosc.* 2022. V. 130. No. 5. P. 319.
15. *Старухин А.С., Павич Т.А., Романенко А.А. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 6. С. 781; *Starukhin A.S., Korol Yu.D., Pavich A.A. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 6. P. 650.
16. *Smith G.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1982. V. 78. No. 2. P. 769.
17. *Zhan X., Lee W., Sudhakar L.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. No. 6. P. 8442.
18. *Darmanyan A.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 96. No. 3. P. 383.
19. *Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.* // In: *Handbook of photochemistry. Materials science.* Boca Raton: SRC, Taylor & Francis Group, 2006. P. 542.
20. *Harriman A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1981. V. 77. No. 7. P. 1281.
21. *Ганжа В.А., Гуринович Г.П., Джагаров Б.М. и др.* // *Журн. прикл. спектроск.* 1989. Т. 50. № 4. С. 618; *Ganzha V.A., Gurinovich G.P., Dzhararov B.M. et al.* // *J. Appl. Spectrosc.* 1989. V. 50. No. 4. P. 402.

Deactivation of triplet states of the metalloporphyrins by molecular oxygen

A. S. Starukhin¹, A. Yu. Ilyin¹, T. A. Pavich¹

¹*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus*

**e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by*

The values of the phosphorescence decay time of the metalloporphyrins upon selective excitation into the absorption bands and the atmospheric concentration of molecular oxygen in solution has been recorded at 293 K. It was demonstrated that the decay time of triplet states depends on the polarity of the solvents, as well as on the wavelength of the excitation.

Keywords: porphyrins with Pd(II), and Pt(II) ions, phosphorescence lifetimes in solvents with different polarities, lifetimes of triplet states, laser photolysis, dependence of the values of triplet lifetimes on the wavelength of excitation

УДК 535.37

ЗАВИСИМОСТЬ ЗНАЧЕНИЙ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ ОТ ЭФФЕКТОВ РЕАБСОРБЦИИ

© 2024 г. А. С. Старухин¹*, В. В. Ковгар¹, В. С. Шершень¹, Т. А. Павич¹

¹ Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Для ряда порфиринов и фталоцианинов с различной активностью электронных переходов в спектре поглощения измерены квантовые выходы флуоресценции относительным методом, а также значения абсолютных квантовых выходов. Установлено, что изменения значений квантовых выходов при различных оптических плотностях в полосах поглощения образцов позволяют выявить природу эффекта внутреннего фильтра.

Ключевые слова: порфирины, фталоцианины, квантовые выходы флуоресценции при измерениях относительным и абсолютным методами, эффекты внутреннего фильтра

DOI: 10.31857/S0367676524060143, **EDN:** PGFIRZ

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и фталоцианины (органометаллические соединения), как правило, обладают высокой фотостабильностью и широко используются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств [1–3]. Молекулы порфиринов, а также их аналоги являются хромофорами в таких биологически важных соединениях как хлорофилл зеленых растений и гем крови. Молекулярные структуры с хромофорами перечисленных соединений применяются в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической и антимикробной терапии ([4–6] и ссылки в них). Комплексы порфиринов и фталоцианинов с различными ионами металлов обладают разнообразными спектральными и фотофизическими характеристиками и являются хорошим зондом для изучения многих процессов внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Измерения спектральных и фотофизических характеристик органометаллических соединений актуально в связи с большой прикладной и научной значимостью указанных соединений.

Для органических хромофоров, которые обладают интенсивным поглощением и люминесценцией, одними из основных фотофизических параметров являются значения квантовых выходов люминесценции, а также величины времен жизни синглетных и триплетных состояний.

В настоящем сообщении представлены экспериментальные результаты измерений квантовых выходов люминесценции для ряда металлофталоцианинов и порфиринов относительным методом (ОКВ), а также результаты измерений абсолютных квантовых выходов (АКВ) (см. обзор [7]). Особое внимание уделено зависимости значений квантовых выходов от оптической плотности полос поглощения, что позволяет установить наиболее актуальный тип внутреннего фильтра для данного соединения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рис. 1 приведены структурные формулы соединений, для которых были выполнены измерения квантовых выходов. Все использованные вещества были синтезированы по известным методикам и тщательно очищены хроматографическими методами.

Для исследованных молекул были измерены спектры поглощения на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 10 мм кварцевых кювет высокого оптического качества. Регистрация спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции образцов была выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450 SO мощностью 450 W на выходе двойного монохроматора 180 DF. Спектры флуоресценции были скорректированы на изменения

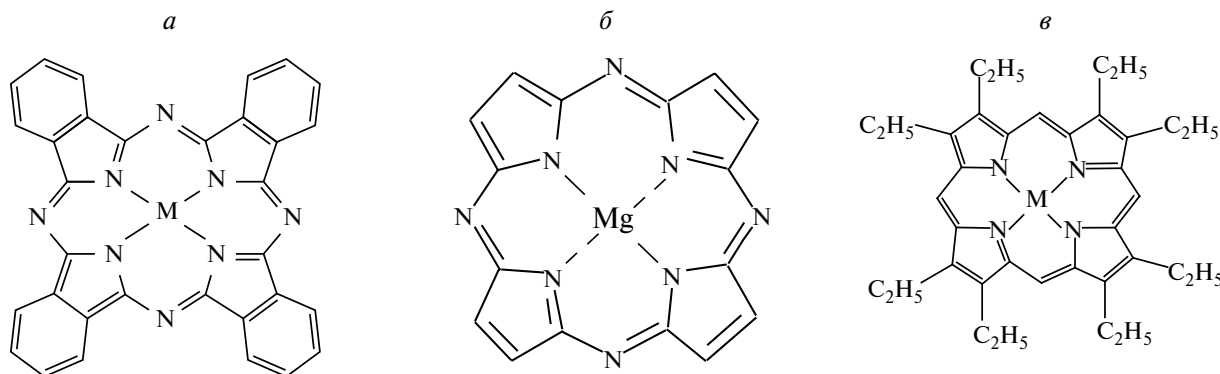


Рис. 1. Структурные формулы Mg-фталоцианина (Mg-Pc) (а), Mg-тетраазапорфирина (Mg-TAP) (б) и Mg-октаэтилпорфирина (где $M = H_2-$) (в).

интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Относительный метод измерений (ОКВ) состоит в измерении интегральной интенсивности люминесценции исследуемого образца при исключении всех искажающих информацию факторов. Затем в аналогичных условиях выполняются измерения интенсивности люминесценции эталона [8, 9] с известным квантовым выходом в аналогичных условиях и на сопоставлении полученных данных вычисляется значение ОКВ [7]. Значения ОКВ могут быть существенно зависеть от точности данных для эталона, степени чистоты эталона, от влияния используемого растворителя, а также от выполнения протокола измерений и т. д. В современной литературе одним из общепризнанных стандартов для соединений с полосами люминесценции в области 600–700 нм является раствор H_2 -TPP в толуоле, квантовый выход которого в присутствии атмосферного кислорода равен 7% [8, 9].

Значения абсолютных значений выходов люминесценции (АКВ) для растворов и твердых образцов измеряются при помещении образцов в интегрирующую сферу, что позволяет регистрировать интегральную люминесценцию. Внутренняя часть интегрирующей сферы сделана из высокоотражающего диффузного материала; что дает диффузное отражение люминесценции (>96%) в широком диапазоне длин волн (250–2500 нм). Спектрометр C9920-02 фирмы Hamamatsu [10] был использован для измерения АКВ при выполнении измерений для веществ в данной работе. Указанный прибор предназначен для быстрого и точного измерения абсолютного квантового выхода люминесценции в диапазоне от 300 до 950 нм при возбуждении образцов в области от 250 до 800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере измерений для Mg-фталоцианина (Mg-Pc) в растворе тетрагидрофуране (ТГФ) рассмотрим зависимость значений ОКВ от величин оптических плотностей растворов в области полосы поглощения около 340 нм. На рис. 2а приведен спектр поглощения для Mg-Pc в ТГФ. Для соединений ряда порфиринов и фталоцианинов видна достаточно хорошо разрешенная структура спектров поглощения и фотовозбуждение образцов возможно выполнить в отдельные полосы поглощения в области от 300 до 690 нм. Для органических красителей характерны, как правило, широкие бесструктурные полосы с полушириной в несколько сотен нм.

На рис. 2б приведены спектры флуоресценции для Mg-Pc при различных оптических плотностях образцов в области полосы поглощения около 340 нм. При повышении оптической плотности в указанной полосе существенно уменьшается интенсивность 0–0 перехода в спектре флуоресценции в области около 680 нм (рис. 2б). При этом интенсивность полосы с максимумом около 740 нм (суперпозиция электронно-колебательных переходов) практически не изменяется. При повышении оптической плотности образцов в области около 340 нм понижаются значения ОКВ флуоресценции. Для Mg-Pc при $D_{340\text{нм}} = 0.05$ ОКВ флуоресценции — 76%, при $D_{340\text{нм}} = 0.1$ — ОКВ составил 68%, тогда как при повышении оптической плотности до $D_{340\text{нм}} = 0.5$ значение квантового выхода составляет всего 47%. При измерениях ОКВ фотовозбуждение образцов проводилось в области полос поглощения около 340 нм, в которых оптическая плотность приблизительно в 6 раз меньше, чем в полосе около 670 нм.

Приведенная зависимость величин ОКВ от оптической плотности полос в спектре поглощения, в которые производится возбуждение люминесценции, являются результатом проявления хорошо известного эффекта внутреннего фильтра [11–13]. Эффект внутреннего фильтра обычно подразделяют на первичный эффект внутреннего фильтра (ПЭВФ),

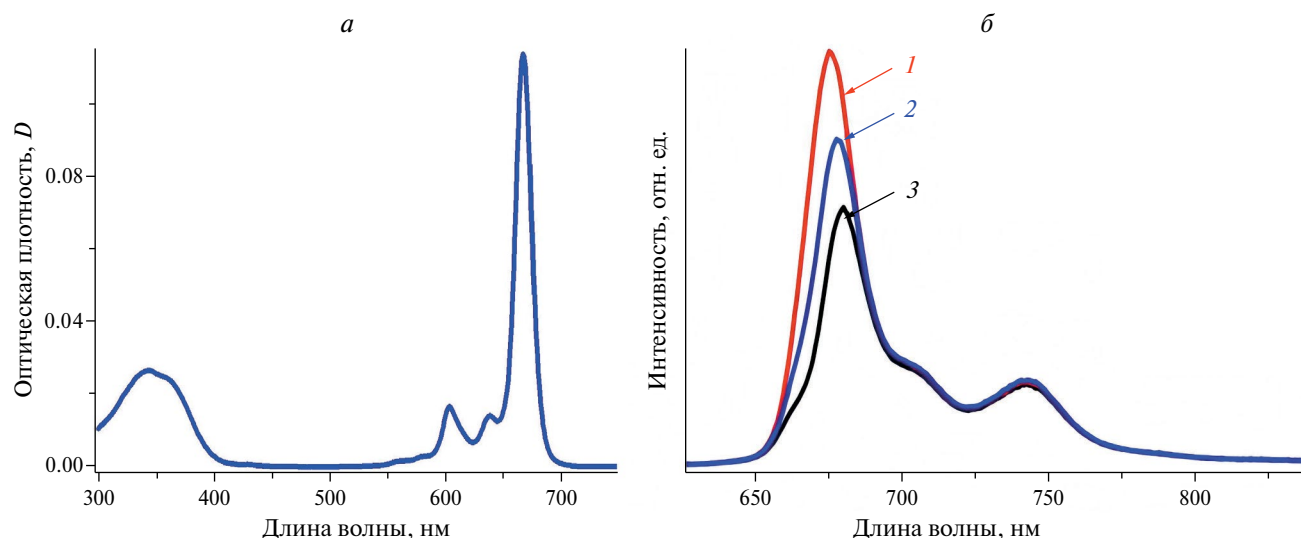


Рис. 2. Спектр поглощения Mg-Рс (а) и спектры флуоресценции в ТГФ при различной оптической плотности образцов в полосе поглощения при 340 нм при $D = 0.05$ (1); 0.1 (2) и 0.5 (3).

который обусловлен концентрационным тушением флуоресценции вследствие неравномерного поглощения возбуждающего излучения в объеме образца с ростом концентрации вещества. При достаточно высоком поглощении большая часть возбуждающего излучения поглощается непосредственно при входе в образец, и его передняя часть начинает работать как оптический фильтр. В результате освещенность образца становится неравномерной, а интенсивность флуоресценции снижается. ПЭВФ проявляется тем сильнее, чем выше поглощающая способность молекул образца на длине волны возбуждающего излучения. Вторичный эффект внутреннего фильтра (ВЭВФ) является по сути реабсорбцией или перепоглощением излучения флуоресценции внутри образца. Реабсорбция наблюдается особенно сильно, когда спектры поглощения и флуоресценции исследуемого вещества перекрываются (случай характерный для порфиринов и фталоцианинов), т. е. сдвиг спектров поглощения и флуоресценции мал. При ВЭВФ искажения регистрируемого свечения тем выше, чем больше оптическая плотность вещества. Такая ситуация характерна для соединений с высокими коэффициентами экстинкции в длинноволновой полосе спектра поглощения и интенсивной коротковолновой полосой в спектре флуоресценции (см. рис 2). Теоретическое рассмотрение и формулы для описания и коррекции такого рода эффектов приведены в [14,15].

Для Mg-Рс длинноволновый переход в спектре поглощения имеет высокую интенсивность (экстинкция $\epsilon = 9 \cdot 10^5$ см⁻¹/М) и реабсорбция легко реализуется для полосы 0—0 перехода в спектре флуоресценции при повышении концентрации вещества. Данные для Mg-Рс (рис. 2) позволяют утверждать, что при резонансном совпадении полос флуоресценции

и поглощения наиболее вероятен эффект фильтра с существенной реабсорбцией (ВЭВФ).

Квантовый выход является одной из важнейших характеристик и отображает эффективность флуоресценции. Приведенные выше результаты измерений ОКВ основаны на определении интегральной интенсивности флуоресценции в шкале длин волн. В работах [16,17] для более правильного количественного измерения интенсивности предлагается перейти от шкалы длин волн к энергетической шкале в см⁻¹ или в эВ. Для проверки этой идеи для Mg-Рс рассмотрен вариант измерений ОКВ для спектров поглощения и флуоресценции при использовании энергетической шкалы. На рис. 3а представлены экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции Mg-Рс в шкале длин волн (1) и представлений этих спектров в энергетических единицах (2). Видно, что спектры, зарегистрированные в нм шкале длин волн, достаточно хорошо совпадают в области от 500 до 700 нм и значительно различаются в области 300—450 нм для спектра в энергетических единицах. При такой ситуации полоса около 340 нм в спектре 2 существенно уменьшает свою пиковую интенсивность по отношению к аналогичной полосе в спектрах типа 1. В спектрах люминесценции (рис. 3б) спектральные картины хорошо совпадают в области от 600 до 700 нм и отличаются от 720 до 800 нм. Интегральная интенсивность в обоих спектрах понижается не более чем на 7 %. Именно такое поведение спектров — падение интенсивности переходов при приближении к области около 300 нм и, соответственно, роста интенсивности спектра около 800 нм представлены в [16,17]. Если использовать энергетическую шкалу, то относительные интенсивности полос в области 340 нм и/или в полосе около 610 нм сильно изменяются и тогда ОКВ уменьшается с 75 % до 20 %. Такая ситуация приведет к различиям

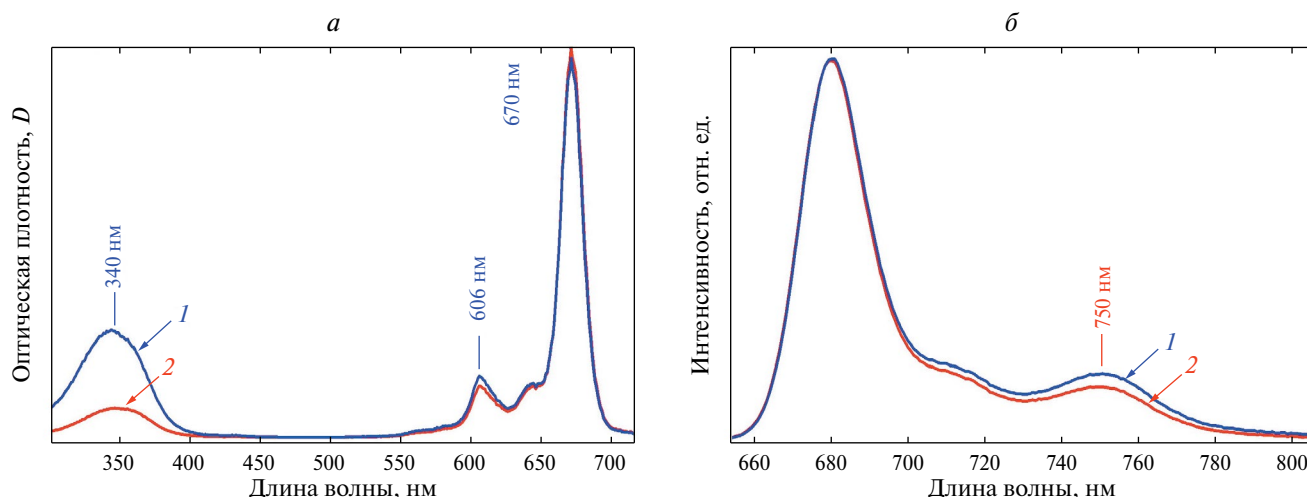


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) в шкале длин волн (1) и в энергетической шкале (2) для Mg-Рс в ТГФ при 293 К.

в значениях ОКВ при различных длинах волн возбуждения, что является нарушением правила независимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. На основании представленных данных можно полагать, что при измерениях ОКВ порфиринов и фталоцианинов применение энергетической шкалы нецелесообразно, так как может приводить к неверным результатам. Дополнительным подтверждением сделанного выше вывода являются данные по независимым измерениям квантовых выходов на приборе описанном в [10], когда значение АКВ для Mg-Рс составило 80 %.

Представляло интерес выяснить какой тип внутреннего фильтра сильнее влияет на значения величин ОКВ и АКВ при изменении оптической плотности в полосах поглощения. Для минимизации влияния ПЭВФ и ВЭВФ на величины ОКВ и АКВ рекомендуется проводить измерения для образцов, которые имеют оптическую плотность на длине волны возбуждения не выше, чем 0.1 [11, 13].

Данные зависимости АКВ для Mg-Рс в ТГФ от оптической плотности образца в полосе при 345 нм представлены на рис. 4а. Так при $D_{345\text{нм}} = 0.5$ величина АКВ составляет 59%, при $D_{345\text{нм}} = 0.2$ величина АКВ составляет 68%, а при $D_{345\text{нм}} = 0.1$ величина АКВ уже составляет 80%. Таким образом при понижении оптической плотности в 5 раз величина АКВ увеличивается в 1.36 раза. Сопоставление величин АКВ с результатами для ОКВ приведенными выше показывает, что при оптических плотностях 0.1 значение АКВ составляет 80%, тогда как значение ОКВ имеет меньшую величину — 68%. Такое различие может быть обусловлено более полным сбором люминесценции при использовании в АКВ фотометрической сферы, чем при фронтальном возбуждении образца при измерении ОКВ.

На рис. 4б представлены зависимости АКВ от оптической плотности образцов для Mg-TAP (структура б на рис. 1). Для Mg-TAP как и для Mg-Рс характерна высокая интенсивность длинноволнового 0—0 перехода в спектрах поглощения (экстинкция $\epsilon = 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$) и высокая интенсивность в области 0—0 перехода в спектре флуоресценции. Так при оптической плотности полосы поглощения около 345 нм при $D = 0.1$ величина АКВ составляет 25%, а при $D = 0.5$ АКВ составляет уже 17%. Таким образом, при понижении оптической плотности в 5 раз величина АКВ увеличивается практически в 1.5 раза. Представленные результаты для Mg-TAP указывают на ВЭВФ, так как полоса длинноволнового поглощения и флуоресценции резонансно совпадают. Как было указано выше вторичный эффект внутреннего фильтра (ВЭВФ) является по сути реабсорбцией или перепоглощением излучения флуоресценции внутри образца. Реабсорбция наблюдается особенно сильно, когда спектры поглощения и флуоресценции исследуемого вещества перекрываются (случай характерный для Mg-Рс и Mg-TAP), т. е. сдвиг спектров поглощения и флуоресценции мал. При ВЭВФ искажения регистрируемого свечения тем выше, чем больше оптическая плотность вещества, что характерно для Mg-Рс и Mg-TAP.

Для H_2 -ОЕР (структура на рис. 1в) были выполнены аналогичные измерения АКВ и результаты приведены на рис. 3в. На рис. 4г приведен спектр поглощения H_2 -ОЕР в ТГФ. Спектр поглощения H_2 -ОЕР состоит из интенсивной полосы поглощения около 396 нм, которая на представленном рисунке имеет оптическую плотность около 0.2 и полосы 0—0 перехода в области 623 нм, оптическая плотность составляет только 0.01. Длинноволновая полоса поглощения в спектре H_2 -ОЕР практически на два порядка имеет меньший коэффициент экстинкции ($\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}/\text{М}$), чем для Mg-TAP (экстинкция

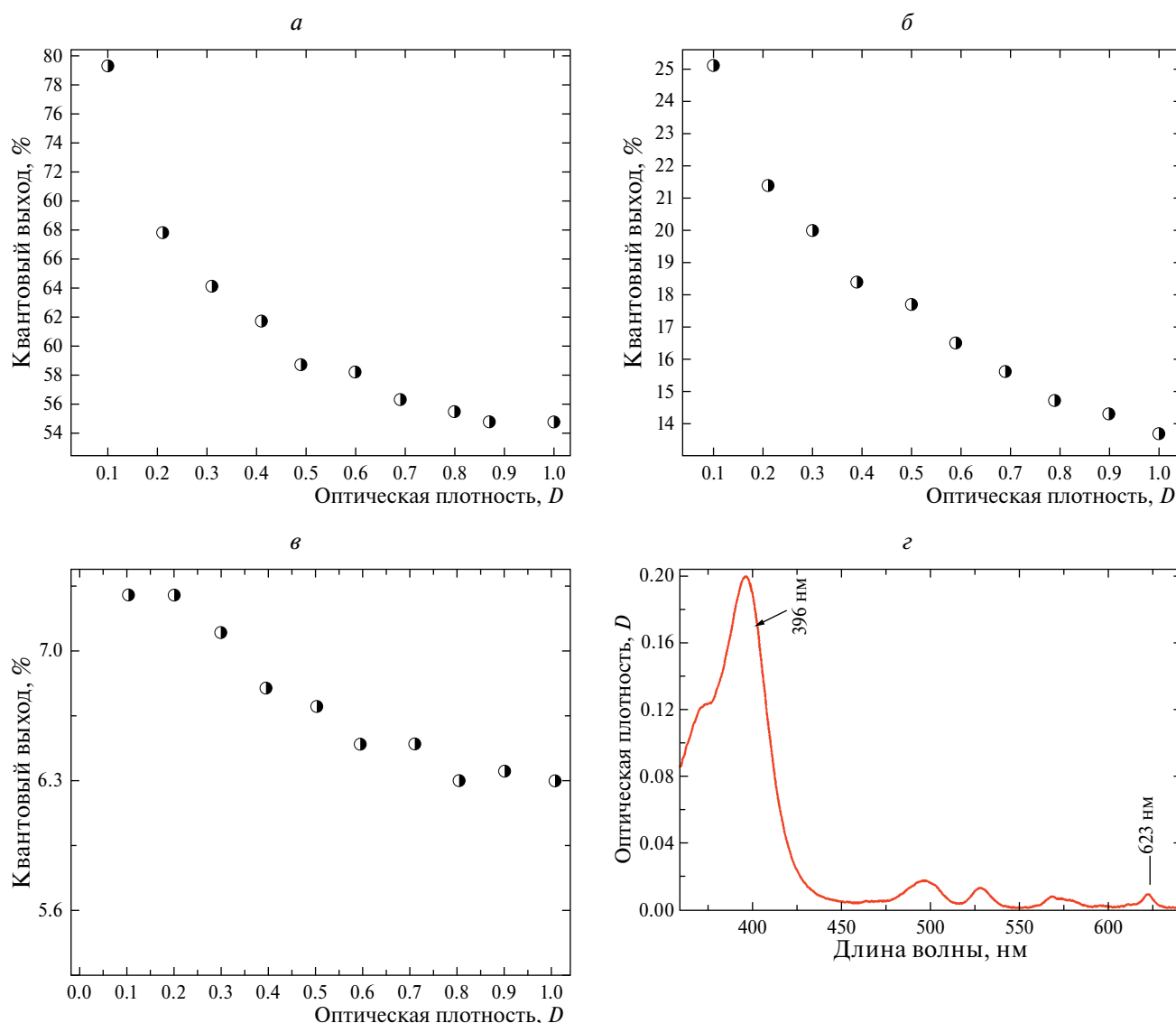


Рис. 4. Зависимость величин АКВ флуоресценции от оптической плотности в полосе возбуждения для Mg-Pc (а), Mg-TAP (б) и H_2 -OEP (в), а также спектр поглощения H_2 -OEP (г) в ТГФ при 293 К.

$\epsilon = 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$). Результаты, изображенные на рис. 4в демонстрируют практическое отсутствие зависимости АКВ от оптической плотности на длине волны возбуждения. При оптической плотности 0.1 спектре H_2 -OEP в ТГФ ($\lambda_{\text{возб}} = 397 \text{ нм}$) АКВ имеет величину 7.2%, а при очень сильном повышении оптической плотности до 0.8 АКВ незначительно уменьшается до 6.3% (уменьшение на 10%). Низкая оптической плотность полосы 0—0 перехода в спектре поглощения нивелирует влияние реабсорбции, и небольшая зависимость величины АКВ от оптической плотности объясняется проявлением влияния ПЭВФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что зависимость значений квантовых выходов флуоресценции для соединений (Mg-Pc

и Mg-TAP) с высокой оптической плотностью длинноволнового перехода в спектрах поглощения, обусловлена вторичным эффектом внутреннего фильтра. Для этих соединений велика реабсорбция спектров флуоресценции, так как интенсивный переход в спектре поглощения резонансно совпадает с коротковолновым переходом в спектре флуоресценции.

Показано, что применение энергетической шкалы для представления спектров поглощения и флуоресценции для измерений ОКВ порфиринов и фталоцианинов нецелесообразно, так как может приводить к неверным результатам.

Для соединений с низкой активностью длинноволнового перехода в спектрах поглощения влияние реабсорбции незначительно. Для такого случая небольшая зависимость величины АКВ от оптической

плотности объясняется проявлением влияния первичного эффекта внутреннего фильтра.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Х. Ерсину и докт. Р. Червенцу (Университет Регенсбурга, Германия) за предоставленную возможность выполнить измерения абсолютных квантовых выходов люминесценции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта БРФФИ Ф23МЭ-032 и частичной поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025», задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Namgoong J.W., Kim H.M., Kim S.H. et al. // *Dyes Pigments*. 2021. V. 184. Art. No. 108737.
2. Park J., Hong K., Lee H., Jang W. // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 2249.
3. Shi Y., Zhang F., Linhardt R. // *Dyes Pigments*. 2021. V. 188. Art. No. 109136.
4. Gu J., Peng Y., Zhou T. et al. // *Nano Res. Energy*. 2022. V. 1. Art. No e9120009.
5. Старухин А.С., Горский А.В., Добковский Я.З. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 345; Starukhin A.S., Gorski A.V., Dobkovski Ya.Z. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 3. P. 267.
6. Gorduk S., Avciata O. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2024. V. 449. P. 115387.
7. Demas J.N., Crosby G.A. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. No. 8. P. 991.
8. Brouwer A.M. // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. No. 12. P. 2213.
9. Taniguchia M., Lindsey J., Bocian D.J. et al. // *J. Photochem. Photobiol. C*. 2021. V. 46. P. 100401.
10. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/photometry-systems/luminescence-efficiency-measurement-system/absolute-pl-quantum-yield-spectrometer/C9920-02G.html>.
11. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 246.
12. Kubista M., Sjöback R., Eriksson S., Albinsson B. // *Analyst*. 1994. V. 119. P. 417.
13. Гудилин Д.Ю. // *Лаб. и производство*. 2020. Т. 15. № 6. С. 54.
14. Berbaran-Santos M.N., Nunes Pereira E.J., Martinho J.M.G. // *J. Fluorescence*. 1997. V. 7. P. 119S.
15. Yappert M.C., Ingle J.D. // *Appl. Spectrosc.* 1989. V. 43. P. 759.
16. Mooney J., Kambhampati P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. No. 19. P. 3316.
17. Marín E., Calderón A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. No. 35. P. 8376.

Dependence of the values of fluorescence quantum yields for porphyrins and phthalocyanines from the effects of reabsorption

A. S. Starukhin¹, *, V. V. Kouhar¹, V. S. Shershan¹, T. A. Pavich¹

¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

* e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

The values of fluorescence quantum yield upon using by the procedures of relative and of absolute quantum yields were measured for a set of porphyrins and phthalocyanines with different activities of bands in the absorption spectrum. The correlations between of the values quantum yields and optical densities at the absorption bands of the samples has been estimated that provides an opportunity to estimate the nature of the internal filter effects.

Keywords: porphyrins, phthalocyanines, relative and absolute quantum yields of fluorescence, internal filter effects

УДК 535-14

ГЕНЕРАЦИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМНЫМИ СИСТЕМАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ОТНОШЕНИЯ ЧАСТОТ КОМПОНЕНТ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ДВУХЧАСТОТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЕЙ

© 2024 г. С. Ю. Стремоухов^{1, 2 *}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

* e-mail: sustrem@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследована генерация терагерцового (ТГц) излучения атомными системами, взаимодействующими с фемтосекундными двухчастотными лазерными полями $(\omega_1 + \omega_2)$, образованными фундаментальной гармоникой лазерного источника (ω_1) и излучением, частота которого варьировалась в широких пределах (ω_2) . Показано, что эффективность генерации ТГц излучения увеличивается при соотношении частот компонент двухчастотного поля $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$, близком (но не равном) 2, при котором разность $|\omega_2 - 2\omega_1|$ соответствует ТГц диапазону. Численный эксперимент проведен для лазерных источников, длина волны которых варьировалась от ближнего до дальнего инфракрасного диапазона.

DOI: 10.31857/S0367676524060156, EDN: PGCKZW

ВВЕДЕНИЕ

Генерация терагерцового (ТГц) излучения — одно из наиболее интенсивно исследуемых эффектов, происходящих при нелинейно-оптическом преобразовании мощного лазерного излучения в среде. Существует множество методов генерации ТГц излучения: от отрыва обычной клейкой ленты (генерация ТГц излучения происходит за счет ее трибозаряда при отрыве с последующим разрядом) до движения релятивистских электронов в лазерах на свободных электронах [1–7]. Среди этого многообразия лазерные методы генерации занимают особое положение, поскольку позволяют получить когерентное излучение, формируя компактный настольный источник [8].

Одним из перспективных способов получения ТГц излучения является нелинейно-оптическое преобразование излучения лазерного источника при распространении в газовых средах. Получающееся ТГц излучение имеет чрезвычайно широкий спектр (от 0.2 ТГц до >30 ТГц) [7]. Этим методом можно получить ТГц импульсы напряженностью порядка МВ/см [9] с линейной [10, 11] или эллиптической поляризацией [12]. Учитывая указанные преимущества, в настоящее время проводятся теоретико-экспериментальные исследования, направленные на поиск оптимальных параметров лазерного источника и среды

взаимодействия с целью повышения эффективности генерации ТГц излучения [13]. В частности, одним из исследуемых параметров является соотношение частот компонент двухчастотного поля $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$. До недавнего времени считалось, что ТГц излучение может быть эффективно получено только при использовании двухчастотной схемы, в которой $\frac{\omega_2}{\omega_1} = 2$. Такое соотношение частот возникает естественным образом при прохождении излучения лазерного источника через нелинейно-оптический кристалл [14]. С развитием исследований в данной области появилось предположение, что и другие частотные соотношения могут быть использованы для эффективной генерации ТГц излучения [15]. С тех пор ведётся активный поиск (экспериментально [16] и численно [17–19]) оптимального соотношения между частотами для эффективной генерации ТГц излучения.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию влияния параметра $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ на эффективность генерации ТГц излучения атомными средами. Численные расчеты проведены для атома аргона и лазерных источников, длина волны которых варьировалась от ближнего до дальнего инфракрасного диапазона.

ТОК АТОМНОГО ОТКЛИКА

В [20—22] представлены основные положения развитого непerturbативного теоретического подхода к описанию отклика одиночного атома на воздействие интенсивного произвольно поляризованного многокомпонентного лазерного поля, который использовался для получения результатов настоящей работы. В рамках данного подхода предложен метод преобразования исходного нестационарного уравнения Шредингера, описывающего динамику изменения волновой функции $(\psi(\vec{r}, t))$ валентного электрона в дорелятивистском приближении, в систему уравнений для амплитуд населенностей уровней атома $a_{n_1 l_1 m_1}$.

Динамика амплитуд населенностей уровней атома может быть использована для расчета спектра тока атомного отклика:

$$\vec{J}(t) = i \sum_{n_1, l_1, m_1, n_2, l_2, m_2} \sum_{n_3, l_3, m_3, n_4, l_4, m_4} a_{n_1 l_1 m_1}^*(t) a_{n_2 l_2 m_2}(t) \times \frac{(E_{n_3 l_3} - E_{n_4 l_4})}{\hbar} \times (1) \\ \times \langle n_1 l_1 m_1 | V^{-1} | n_3 l_3 m_3 \rangle \langle n_3 l_3 m_3 | \vec{d} | n_4 l_4 m_4 \rangle \times \langle n_4 l_4 m_4 | V | n_2 l_2 m_2 \rangle,$$

где $\vec{d}$ — оператор дипольного момента, а $E_{n_3 l_3}$ — значение энергии уровня атома, соответствующего набору квантовых чисел: n_3 — главное квантовое число, l_3 — орбитальное квантовое число, m_3 — проекция орбитального квантового числа, $\langle n_3 l_3 m_3 | \hat{V} | n_2 l_2 m_2 \rangle$ — матричные элементы оператора $\hat{V} = \exp\left(-i \frac{q}{\hbar c} \vec{A}(t) \vec{r}\right)$, связывающего волновые функции — точные решения краевой задачи свободного атома и краевой задачи «об атоме в поле», гамильтониан которой совпадает с гамильтонианом исходного нестационарного уравнения Шредингера [20, 21]. Эти матричные элементы, рассчитанные с использованием ортонормированного базиса водородоподобных волновых функций [23], являются нелинейными функциями параметров лазерного поля. Управляющим параметром является $\mu_0 = \frac{e A_0 a_B}{\hbar c}$ (A_0 и a_B , соответственно, амплитуда векторного потенциала лазерного излучения и боровский радиус).

Необходимость расчета тока атомного отклика (1) обусловлена тем, что его спектр в дальней зоне совпадает со спектром поля генерируемого излучения [23].

Для расчета системы уравнений для амплитуд населенностей уровней, а также спектра тока атомного отклика необходимо определить модельную структуру уровней атома. В настоящей работе исследовался отклик атома аргона, модельная структура уровней которого описана в [24], которая также

использовалась для изучения генерации ТГц излучения газовой средой в условиях квази-фазового согласования [25].

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ
ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ
ЗНАЧЕНИЙ $\frac{\omega_2}{\omega_1}$

Проведены исследования генерации ТГц излучения в двухчастотных лазерных полях, образованных лазерных линейно поляризованными компонентами, направления поляризации которых совпадают, при вариации соотношения частот $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$ осциллирующих полей. Для этого фиксировалась часть параметров поля, которое представлялось в виде $\mu(t) = \mu_{01} e^{-\left(\frac{t-t_{01}}{\tau_1}\right)^2} \cos(\omega_1 t) + \mu_{02} e^{-\left(\frac{t-t_{02}}{\tau_2}\right)^2} \cos(\omega_2 t)$, ($\mu_{01} = 0.1, \mu_{02} = 0.0147, t_{02} - t_{01} = 0$), при этом расчеты проводились для нескольких значений длин волн лазерного источника, длительность импульса была также зафиксирована (в количествах осцилляций поля $\tau_1 = \tau_2 = 10T_\lambda$, T_λ — период осцилляций поля). Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что эффективность генерации ТГц излучения существенно (почти на 2 порядка) возрастает при отклонении частоты второй компоненты двухчастотного поля от величины $\omega_2 = 2\omega_1$, при условии, что модуль разности частоты второй компоненты и удвоенной частоты первой гармоники лазерного источника лежит в ТГц диапазоне. В этом случае, генерируется ТГц излучение на указанной разностной частоте $|\omega_2 - 2\omega_1|$.

Причину генерации на разностной частоте можно продемонстрировать из анализа матричных элементов оператора $\hat{V}$ и тока атомного отклика (1). В слабых лазерных полях преимущественно заселено основное состояние атома [21] (у атома аргона таким состоянием является уровень 3p), поэтому атомный ток (1) имеет вид

$$\vec{J}(t) \simeq i \sum_{n_3, l_3, m_3, n_4, l_4, m_4} a_{3p}^*(t) a_{3p}(t) \frac{(E_{n_3 l_3} - E_{n_4 l_4})}{\hbar} \times \\ \times \langle 3p | V^{-1} | n_3 l_3 m_3 \rangle \langle n_3 l_3 m_3 | \vec{d} | n_4 l_4 m_4 \rangle \langle n_4 l_4 m_4 | V | 3p \rangle.$$

В этом случае наибольший вклад при расчете тока атомного отклика будет давать матричный элемент дипольно-разрешенного перехода 3p-4s:

$$V_{3p4s}(t) = \frac{-442368\sqrt{2}\mu(t)}{(49 + 144\mu(t)^2)^7} \times \\ \times (16807 - 98784\mu(t)^2 + 62208\mu(t)^4) \times \\ \times (91 + 576\mu(t)^2(-13 + 36\mu(t)^2)). \quad (2)$$

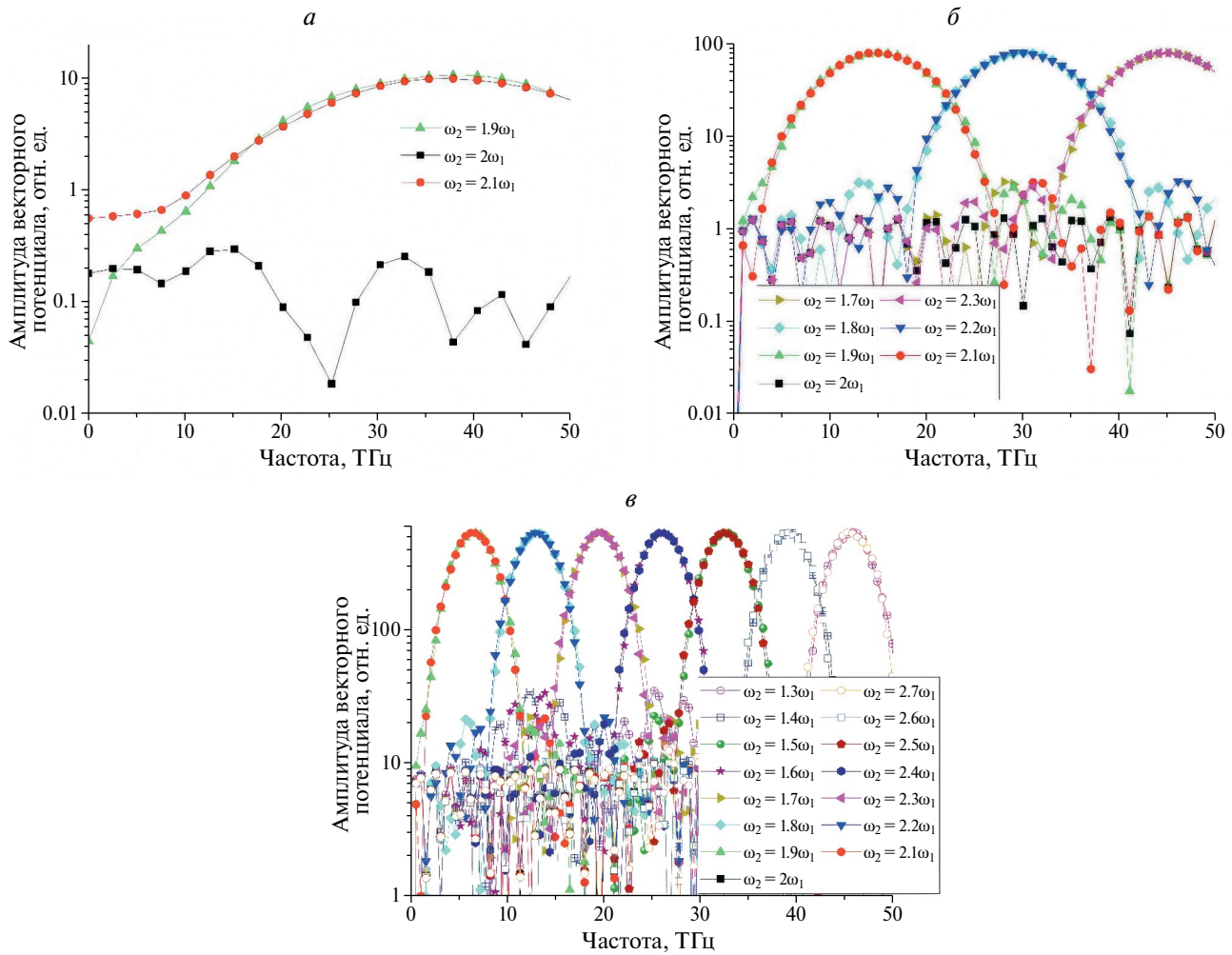


Рис. 1. ТГц части фотоэмиссионных спектров отклика атома аргона, взаимодействующего с двухчастотным лазерным полем, образованным линейно поляризованными первой гармоникой лазерного источника и излучением на заданной частоте, рассчитанная для различных значений соотношений частот компонент поля. Расчет проведен для $\lambda = 800$ нм (а), $\lambda = 2000$ нм (б), $\lambda = 4600$ нм (в). Остальные параметры поля имеют вид $\mu_0 = 0.1$, $\mu_2 = 0.0147$, $t_2 - t_0 = 0$, $\theta_0 = 0$, $\tau_1 = \tau_2 = 10T_\lambda$.

Положим для простоты $\mu(t) = \mu_0 \cos(\omega_1 t) + \mu_2 \cos(\omega_2 t)$. Оператор $\hat{V}$ можно представить в виде следующей суммы:

$$\hat{V} = e^{-i \frac{q}{\hbar c} \vec{A}(t) \vec{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \left(\frac{q \vec{A} \vec{r}}{\hbar c} \right)^n.$$

Рассчитаем матричные элементы $\langle 3s | r^n | 4p \rangle$ и получим следующее выражение для (2):

$$V_{3p4s}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i(-1 + (-1)^n)(-i\mu(t))^n}{31104\sqrt{2}(2+n)n!} \times 2^{15+2n} 3^{6+n} 7^{-8-n} (-91 + n(277 + 9n(29 + n(9 + 2n)))) \Gamma(4+n). \quad (3)$$

Подставив явный вид $\mu(t)$, проведем суммирование первых 9 слагаемых (3) и выделим отдельно часть матричного элемента на частоте $|\omega_2 - 2\omega_1|$:

$$V_{3p4s} \approx -1.42 \cdot 10^{-5} \mu_0^2 \mu_2 \cdot (-8084167 + 514982160 \mu_0^2 + 480(167203440 \mu_0^6 + 270 \mu_0^4 (-99911 + 1548180 \mu_0^2) + 135 \mu_0^4 (-99911 + 9495504 \mu_0^2) + \mu_0^2 (715253 + 540 \mu_0^2 (-99911 + 3096360 \mu_0^2)))) \cos(\omega_2 - 2\omega_1)t + B_1 \cos(3\omega_2 - 6\omega_1)t + B_2 \cos(2\omega_2 - 3\omega_1)t + B_3 \cos \omega_0 t + \dots$$

Видно, что излучение на частоте $|\omega_2 - 2\omega_1|$ существует в фотоэмиссионных спектрах отклика атома при любых ненулевых значениях μ_1 и μ_2 . Легко показать, что и спектр суммарного тока атомного отклика также будет иметь компоненту на данной частоте.

Проведенные исследования для серии длин волн лазерного источника при фиксированном значении соотношения частот $\frac{\omega_2}{\omega_1} = 1.9$ демонстрируют, что амплитуда генерируемого ТГц излучения линейно

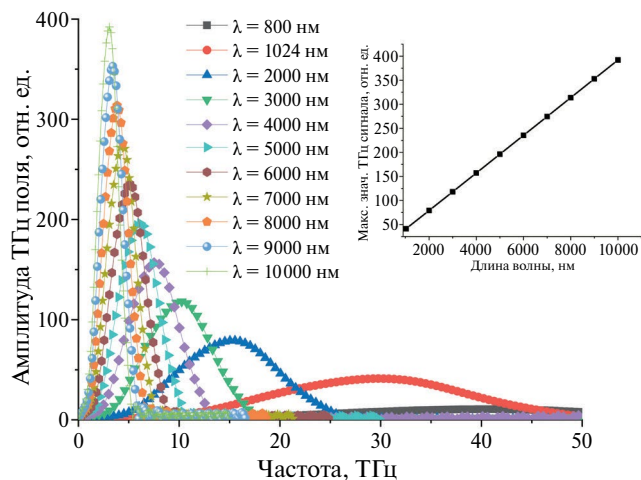


Рис. 2. Первый пик ТГц части фотоэмиссионных спектров отклика атома аргона, взаимодействующего с двухчастотным лазерным полем, образованным линейно поляризованными первой гармоникой лазерного источника и излучением на заданной частоте, рассчитанный для $\omega_2/\omega_1 = 1.9$ и нескольких значений длин волн. Остальные параметры поля имеют вид: $\mu_{01} = 0.1$, $\mu_{02} = 0.0147$, $t_{02} - t_{01} = 0$, $\theta_0 = 0$, $\tau_1 = \tau_2 = 10T_\lambda$. Вставка: зависимость максимальной величины первого пика ТГц излучения от длины волны.

возрастает при увеличении длины волны лазерного источника (см. рис. 2). При этом, спектральная ширина импульса ТГц излучения уменьшается с возрастанием длины волны излучения. Это связано с увеличением длительности импульса взаимодействующего поля при возрастании длины волны (поскольку в численных расчетах она определялась через период осцилляций поля (см. выше). Таким образом, источники длинноволнового излучения [26] могут быть удобными с точки зрения создания мощных перестраиваемых по частоте ТГц импульсов. Действительно, благодаря малой частоте излучения область вариации соотношения частот ω_2/ω_1 , при которой модуль разности частоты второй компоненты и удвоенной частоты первой гармоники лазерного источника лежит в ТГц диапазоне, увеличивается (см. рис. 1в), что позволяет подстроить соотношение частот для генерации требуемого излучения с увеличенной (по сравнению с более коротковолновыми источниками) амплитудой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты исследования генерации ТГц излучения в двухчастотных лазерных полях, образованных линейно поляризованными компонентами, направления поляризации которых совпадают, при вариации отношения частот осцилляций полей $\left(\omega_2/\omega_1\right)$. Продemonстрирована эффективная генерация излучения на разностной

частоте $|\omega_2 - 2\omega_1|$, которая позволяет увеличить амплитудные значения ТГц излучения (если указанная разность частот соответствует ТГц диапазону) на несколько порядков по сравнению с традиционно используемыми двухчастотными лазерными полями, образованными первой и второй гармониками лазерного источника. Показано, что эффективность генерации ТГц излучения линейно возрастает с увеличением длины волны лазерного источника. Таким образом, продемонстрированы преимущества использования фемтосекундных источников длинноволнового излучения для генерации импульсов ТГц диапазона как с точки зрения увеличения эффективности генерации, так и с точки зрения расширения спектра генерируемого излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horvat J., Lewis R.A. // Optics Lett. 2009. V. 34. No. 14. P. 2195.
2. Knyazev B.A., Kulipanov G.N., Vinokurov N.A. // Meas. Sci. Technol. 2010. V. 21. No. 5. Art. No. 054017.
3. Byrd J.M., Leemans W.P., Loftsdottir A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. No. 22. Art. No. 224801.
4. Pérez S., González T., Pardo D., Mateos J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. No. 9. Art. No. 094516.
5. Ozyuzer L., Koshelev A.E., Kurter C. et al. // Science. 2007. V. 318. No. 5854. P. 1291.
6. Williams B.S. // Proc. ACP. 2008. Art. No. SuG3.
7. Kim K.Y., Taylor A.J., Glowina J.H., Rodriguez G. // Nature Photonics. 2008. V. 2. No. 10. P. 605.
8. Dai J., Karpowicz N., Zhang X.C. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. No. 023001.
9. Clerici M., Peccianti M., Schmidt B.E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. No. 25. Art. No. 253901.
10. Cook D.J., Hochstrasser R.M. // Optics Lett. 2000. V. 25. No. 16. P. 1210.
11. Xie X., Dai J., Zhang X.C. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. No. 7. Art. No. 075005.
12. Wang W., Gibbon M.P., Sheng Z.-M., Li Y.-T. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. No. 25. Art. No. 253901.
13. Andreev A.V., Angeluts A.A., Balakin A.V. et al. // IEEE Trans. Ter. Sci. Technol. 2020. V. 10. No. 1. P. 85.
14. Lambert G., Vodungbo B., Gautier J. et al. // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 6167.
15. Wang W.M., Li Y.-T., Sheng Z.-M. et al. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. No. 3. Art. No. 033108.
16. Zhang L.L., Wang W.-M., Wu T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. No. 23. P. 235001.
17. Wang W.M., Sheng Z.-M., Li Y.-T. et al. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. No. 2. Art. No. 023844.

18. *Kostin V.A., Laryushin I.D., Silaev A.A., Vvedenskii N.V.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. No. 3. Art. No. 035003.
19. *Zhou Z., Iv Z., Zhang D. et al.* // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. No. 4. Art. No. 043422.
20. *Andreev A.V., Stremoukhov S.Yu., Shoutova O.A.* // Eur. Phys. J. D. 2012. V. 66. P. 16.
21. *Stremoukhov S., Andreev A., Vodungbo B. et al.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. Art. No. 013855.
22. *Stremoukhov S.Yu.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 1. P. 38.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2020.
24. *Andreev A.V., Stremoukhov S.Yu.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. Art. No. 053416.
25. *Стремоухов С.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 770; *Stremoukhov S.Yu.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 646.
26. *Migal E., Pushkin A., Bravy B. et al.* // Optics Lett. 2019. V. 44. P. 2550.

Generation of Terahertz Radiation by Atomic Systems at Different Ratios of Frequencies between Components of Interacting Two-Color Laser Fields

S. Yu. Stremoukhov^{1, 2, *}

¹ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991, Russia*

² *National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia*

*e-mail: sustrem@gmail.com

The generation of terahertz radiation by atomic systems interacting with femtosecond two-color laser fields ($\omega_1 + \omega_2$) formed by the fundamental harmonic of a laser source (ω_1) and radiation with frequencies varying over a wide range (ω_2) is studied. It is shown that the efficiency of the generation of terahertz radiation grows when ratio $\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$ of frequencies between components of the two-color field is close but not equal to 2, and difference $|\omega_2 - 2\omega_1|$ corresponds to the terahertz range. A numerical experiment is performed using laser sources with wavelengths from the near- to far-infrared range.

Люминесценция и лазерная физика

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **Е. Ф. Мартынович**

УДК 537.876.2

ГЕНЕРАЦИЯ НА ИОНАХ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. В. Ф. Лосев^{1*}, И. А. Зятков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук», Томск, Россия

*e-mail: losev@ogl.hcei.tsc.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Изучены характеристики генерации на ионах молекулярного азота в лазерной плазме, создаваемой фемтосекундным импульсом излучения. Установлено, что максимальные интенсивности на длинах волн 391.4 и 427.8 нм наблюдаются при давлении азота 30 и 500 мбар соответственно. Расходимость излучения составляет десятки мрад и близка к геометрической. При изменении фокусного расстояния линзы от 15 до 40 см длительность импульса на длине волны 391.4 нм изменяется от 1.83 до 3.5 пс.

DOI: 10.31857/S0367676524060164, EDN: PGAZIL

ВВЕДЕНИЕ

Генерация в воздухе когерентного излучения, создаваемая в лазерной плазме сверхмощными ультракороткими лазерными импульсами, длительное время привлекает внимание исследователей [1–9]. Используя компоненты воздуха, можно потенциально создавать источник когерентного излучения в атмосфере без применения резонатора на расстоянии несколько километров от лазера накачки [6, 10, 11]. Поэтому такие источники имеют большую перспективу для зондирования атмосферы [12, 13] и применения их в других областях, таких как спектроскопия, медицина и т. д.

Основное внимание исследователей уделяется изучению генерации на первой отрицательной системе ионов молекулярного азота (длина волны 391.4 и 427.8 нм), которые соответствуют переходам $B^2\Sigma_u^+(v'=0) - X^2\Sigma_g^+(v=0, 1)$, где v и v' — это колебательные квантовые числа верхнего и нижнего электронных состояний [1, 2, 14, 15]. Данные линии были получены при ионизации воздуха или чистого азота высокоинтенсивными лазерными импульсами в инфракрасной (ИК) области спектра, включая 800 нм [2, 14–16], 950 нм [17–20], 1.03 мкм [21]. При этом было показано, что для достижения генерации необходимо затравочное излучение на длине волны соответствующего перехода на ионах молекулярного азота. Такое излучение обычно получают за счет гармоник излучения накачки или фотонов суперконтинуума (СК). При этом затравочное излучение может формироваться как в дополнительном источнике [22–25], так и непосредственно в самой лазерной плазме (СК),

являющейся активной средой [2, 16, 17–20]. Оно всегда когерентно и имеет линейную поляризацию. Изучение на ионах молекулярного азота всегда копирует эти свойства.

Следует отметить, что несмотря на достаточно большое количество работ в этой области до сих пор не установлены механизмы генерации на ионах молекулярного азота в лазерной плазме и формирования пикосекундной длительности импульса при усилении затравочного импульса фемтосекундной длительности. В связи с этим любая дополнительная информация о параметрах генерации и новые идеи могут помочь прояснить данные механизмы.

Целью данной работы является исследование временных и пространственных параметров генерации на длинах волн 391.4 и 427.8 нм в зависимости от давления азота и фокусного расстояния линзы. Результаты данных исследований могут быть полезны как для понимания физических процессов, лежащих в основе возникновения генерации, так и для разработки эффективных источников когерентного и коротко-импульсного излучения в ультрафиолетовой и видимой области спектра.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах была использована Ti:Sa-лазерная система (Авеста Проект), которая формировала импульс с длительностью 70 фс на длине волны 950 нм и энергией $E = (4–10)$ мДж. Диаметр пучка был равен 15 мм. Частота следования импульсов

10 Гц. Для создания лазерной плазмы излучение фокусировали плоско-выпуклой линзой L_1 с фокусным расстоянием $F = 15, 30$ или 40 см в газовую камеру с азотом или в воздух. После создания плазмы выходное излучение коллимировали, фильтровали и собирали линзами L_2 и L_3 с фокусными расстояниями $F = 20$ см. Для фильтрации накачки использовали дихроичное зеркало с высоким коэффициентом отражения ($> 98\%$) на 950 нм и пропускания ($> 94\%$) на 391 нм. Полученный сигнал записывали на стрик-камеру (Hamamatsu Universal Streak Camera C10910), соединенную со спектрометром (Acton SpectraPro SP-2300). По сигналу с PIN-диода камеру запускали на частоте следования импульсов накачки. Временное разрешение стрик-камеры составляло 0.8 пс согласно нашим измерениям длительности импульса второй гармоники накачки [17]. Измерения проводили при ширине щели хронографа 5 мкм в режиме одиночного импульса. Для измерений, близких к разрешающей способности прибора B , реальное значение длительности C оценивали из выражения $C = (A^2 - B^2)^{1/2}$, где A — это измеренная длительность импульса. Энергию пучка накачки регистрировали измерителем энергии Gentec.

Для получения пространственного профиля генерации в дальней зоне на длине волны 391.4 нм сигнал после прохождения через систему оптических фильтров фотографировали цифровой камерой (Canon EOS7D). Экспериментальную расходимость излучения измеряли в дальней зоне по размеру пятна на расстоянии z от лазерной плазмы и рассчитывали по формуле $\Theta_{\text{экс}} = d_z/z$, где d_z — это диаметр пятна генерации при данном фокусном расстоянии. Кроме этого, расходимость оценивали из размеров лазерной плазмы по формуле $\Theta_{\text{оцен}} = d/l$, где d — это диаметр плазменного канала, l — это его длина. Геометрические размеры плазменного канала оценивали по фотографиям сбоку цифровой камерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты были получены при генерации излучения на чистом азоте в лазерной камере. На рис. 1 представлен график зависимости интенсивности генерации на длинах волн 391.4 и 427.8 нм от давления. Из графиков видно, что для линии азота 391.4 нм до оптимального значения давления в азотной камере 30 мбар ее интенсивность возрастает, затем происходит резкий спад интенсивности и прекращение генерации при давлении азота 600 — 700 мбар. Для линии азота 427.8 нм оптимальным значением давления является 500 мбар. При атмосферном давлении азота наблюдалась только одна линия на длине волны 427.8 нм, интенсивность которой была ниже, чем в чистом азоте. Полученные значения оптимальных давлений азота хорошо согласуются с литературными данными [16, 26, 27]. Стоит отметить, что с уменьшением давления азота увеличивается оптимальное значение энергии (мощности) импульсов накачки. Максимумы интенсивностей при оптимальных давлениях для двух длин волн наблюдались при одной и той же энергии накачки ~ 6 мДж (107 ГВт). Примерно эти же значения энергии были оптимальными и при меньших давлениях, однако с ростом давления оптимальная энергия накачки снижалась до ~ 4 мДж (~ 70 ГВт). Из рис. 2 видно, что интенсивность излучения для каждой линии при изменении давления ведет себя по-разному. По нашему мнению, это связано с тем, что при увеличении давления азота важную роль для генерации играют два процесса: рост усиления за счет увеличения числа ионизированных молекул азота N_2^+ в возбужденном состоянии $B^2\Sigma_u^+$ и снижение усиления благодаря тушению возбужденных состояний нейтральными молекулами азота и плазменными электронами. В результате, максимум интенсивности генерации на длине волны 391.4 нм

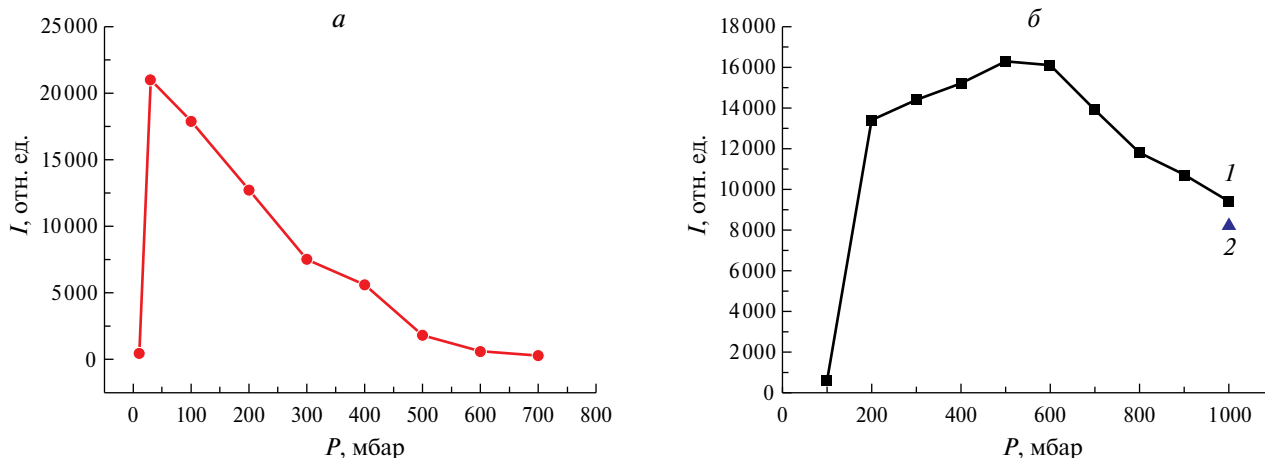


Рис. 1. Зависимости интенсивности генерации на длинах волн 391.4 нм (а) и 427.8 нм (б) при различном давлении азота и оптимальных значениях энергии накачки 6 мДж на чистом азоте в лазерной камере (1) и воздухе (2). $F = 30$ см.

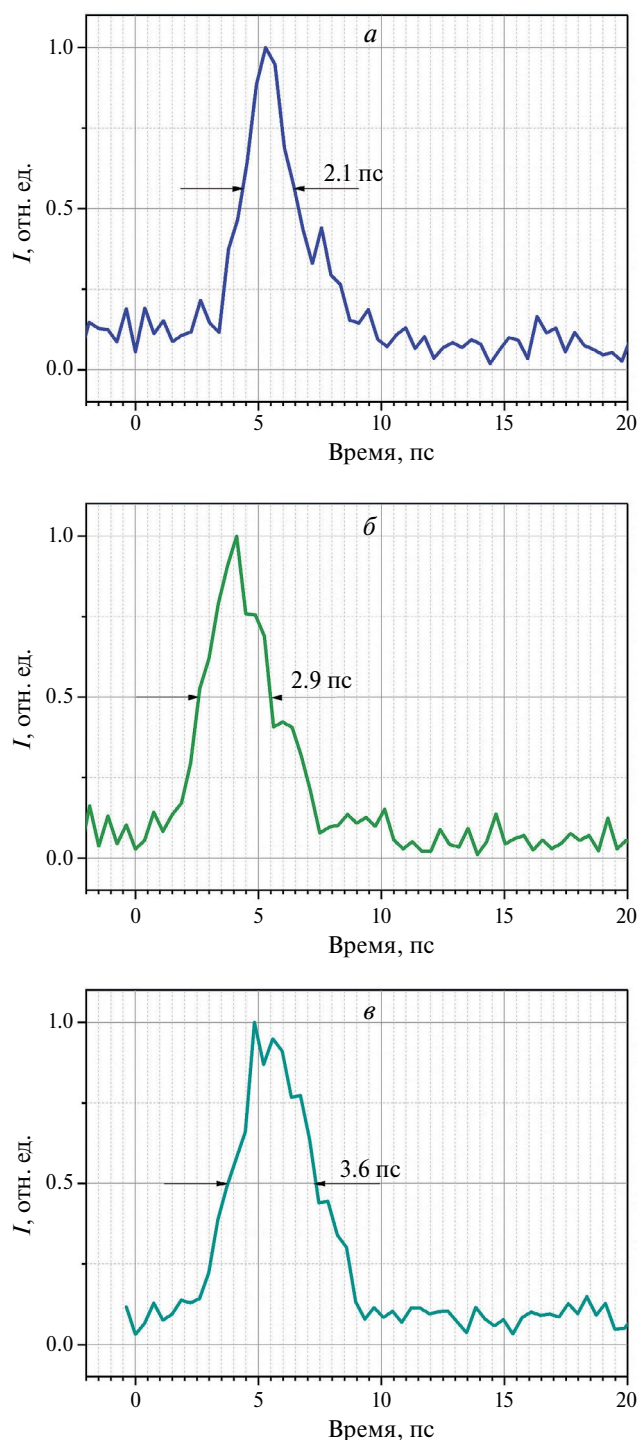


Рис. 2. Экспериментально измеренные длительности импульсов генерации при $F = 15$ (а), 30 (б) и 40 см (в). $P = 30$ мбар. $E = 6$ мДж. Нулевая точка соответствует времени прихода импульса накачки.

достигается при давлении в газовой камере в районе 30 мбар, когда данные два процесса находятся в балансе. Для линии 427.8 нм такой баланс реализуется при давлениях ~ 500 –600 мбар. Возникает вопрос, почему на этих линиях разное оптимальное

давление. Дело в том, что при увеличении давления азота более 30 мбар за счет тушения происходит увеличение скорости расселения на нижнем лазерном уровне с колебательного уровня $X(1)$ на $X(0)$, увеличивая инверсию на первый уровень, и уменьшая на нулевой. В результате, интенсивность излучения на переходе $B(0) \rightarrow X(1)$ (длина волны 427.8 нм) начинает повышаться с ростом давления азота пока не достигнет оптимума, а на переходе $B(0) \rightarrow X(0)$ (длина волны 391.4 нм) уменьшаться. Этим также можно объяснить тот факт, что в одних условиях длительность импульса генерации на длине волны 391.4 нм короче, чем длительность импульса на 427.8 нм [28]. По аналогии можно объяснить и увеличение оптимального значения энергии накачки с уменьшением давления. Чем меньше давление для данной конкретной линии азота, с которого она начинает появляться, тем необходимо большая энергия накачки для достижения баланса усиления и тушения.

Следует отметить важную роль интенсивности СК в спектральной области генерации молекулярного азота, которая запускает и повышает интенсивность генерации. Нами исследовались спектральный состав и интенсивность СК в зависимости от энергии накачки и было показано, что спектр СК расширяется с ростом энергии накачки и только при определенной энергии начинает перекрывать спектральную область генерации на молекулярных ионах азота. При этом с ростом мощности СК происходит значительное увеличение интенсивности излучения азота.

Результаты измерения длительности импульса генерации на длине волны 391.4 нм при различных фокусных расстояниях линзы приведены на рис. 2. С учетом разрешающей способности прибора реальное значение длительности импульса генерации для $F = 15, 30$ и 40 см составляет 1.83, 2.78, и 3.5 пс соответственно. Если мы возьмем измеренную нами спектральную ширину в 0.14 нм, то ей соответствует спектрально-ограниченная длительность в 1.7 пс. Таким образом, измеренная при фокусном расстоянии $F = 15$ см длительность импульса генерации в 1.83 пс близка к спектрально-ограниченной. Аналогичная ситуация была реализована нами для длины волны 427.8 нм, когда была получена длительность импульса 1.15 пс [17]. Заметим, что длительность импульса генерации увеличивается с увеличением фокусного расстояния линзы. При этом происходит удлинение плазменного столба, уменьшение удельной мощности накачки $P_{\text{уд}} = P_{\text{нак}} / V_{\text{лаз.пл}}$ и снижение коэффициента усиления активной среды. Аналогичная ситуация наблюдалась и с генерацией на длине волны 427.8 нм [20]. В обоих случаях длительность импульса генерации зависит от коэффициента усиления, рост которого увеличивает пороговую ширину спектральной линии генерации $\Delta\nu$ и, тем самым, уменьшает время когерентности $t_k = 1 / \Delta\nu$ и сокращает длительность импульса генерации. Следовательно, можно говорить о том, что механизм формирования пикосекундной длительности импульса на длинах

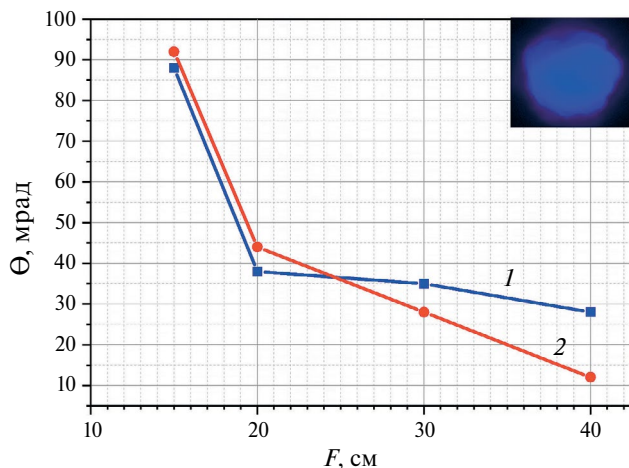


Рис. 3. Зависимость экспериментальной (1) и оценочной (2) расходимости излучения от фокусного расстояния линзы. На вставке показан профиль пучка на длине волны 391.4 нм в дальней зоне. $E = 8$ мДж, $P = 30$ мбар.

волн 391.4 и 427.8 нм при фемтосекундном импульсе затравки одинаковый [18, 19] и связан с коэффициентом усиления и временем когерентности данного излучения.

На рис. 3 приведено поведение расходимости излучения в зависимости от фокусного расстояния линзы. Расходимость уменьшается с ростом фокусного расстояния линзы, т. е. с увеличением длины лазерной плазмы. Заметим, что длина плазменного канала возрастала с ростом фокусного расстояния линзы с 2.5 до 13 мм, а его диаметр уменьшался с 0.23 до 0.16 мм. Видно, что экспериментальная расходимость очень близка к геометрической расходимости, что обычно характерно для усиленного спонтанного излучения. Однако наши измерения поляризации излучения подтверждают, как и во всех других работах, что излучение полностью поляризовано и совпадает с поляризацией СК. На вставке к рисунку показано типичное распределение интенсивности излучения в дальней зоне. Видно, что распределение интенсивности лазерного излучения имеет форму пятна и близко к Гауссу, что говорит о рефракции излучения на плазме и практически не заметной роли дифракции, которая обычно наблюдается при более высоком давлении (0.5–1 бар) азота или воздуха при генерации на длине волны 427.8 нм [16, 29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы временные и пространственные характеристики генерации на ионах молекулярного азота при накачке фемтосекундным импульсом излучения на длине волны 950 нм в зависимости от давления, энергии накачки и условий фокусировки ($F = 15, 30$ и 40 см). Для $F = 30$ см определены оптимальные величины давления азота

на длинах волн 391.4 и 427.8 нм, которые составляют 30 и 500 мбар соответственно. Показано, что длительность импульса генерации увеличивается с ростом фокусного расстояния линзы от 1.83 до 3.5 пс и может быть близка к спектрально ограниченной. Расходимость излучения уменьшается с ростом фокусного расстояния линзы и коррелирует с геометрической расходимостью, определяемой из размеров лазерной плазмы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao J., Zeng B., Xu H. et al. // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. No. 5. Art. No. 051802.
2. Wang T.J., Daigle J.F., Ju J. et al. // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. No. 5. Art. No. 053429.
3. Liu Y., Ding P., Ibrakovic N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. No. 20. Art. No. 203205.
4. Li H., Zang H., Su Y. et al. // J. Optics. 2017. V. 19. No. 12. Art. No. 124006.
5. Chin S.L., Xu H., Cheng Y. et al. // Chin. Opt. Lett. 2013. V. 11. No. 1. Art. No. 013201.
6. Лубенко Д.М., Иванов Н.Г., Алексеев С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 934; Lubenko D.M., Ivanov N.G., Alekseev S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 766.
7. Пучикин А.В., Панченко Ю.Н., Лосев В.Ф., Бобровников С.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 329; Puchikin A.V., Panchenko Y.N., Losev V.F., Bobrovnikov S.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 273.
8. Лубенко Д.М., Сандабкин Е.А., Лосев В.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 936; Lubenko D.M., Sandabkin E.A., Losev V.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 780.
9. Алексеев С.В., Иванов М.В., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 320; Alekseev S.V., Ivanov M.V., Ivanov N.G., Losev V.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 265.
10. Yao J., Chu W., Liu Z. et al. // Appl. Phys. B. 2018. V. 124. Art. No. 73.
11. Fu Y., Xiong H., Xu H. et al. // Optics Lett. 2009. V. 34. No. 23. P. 3752.
12. Xu H., Cheng Y., Chin S.L., Sun H.B. // Laser Photonics Rev. 2015. V. 9. No. 3. P. 275.
13. Polynkin P., Cheng Y. Air lasing. Springer, 2018. 143 p.
14. Ni J., Chu W., Jing C. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. No. 7. P. 8746.
15. Xu H., Lötstedt E., Iwasaki A., Yamanouchi K. // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 8347.
16. Liu Y., Brelet Y., Point G. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. No. 19. P. 22791.

17. *Ivanov N.G., Zyatikov I.A., Losev V.F., Prokop'ev V.E.* // Opt. Commun. 2020. V. 456. Art. No. 124573.
18. *Zyatikov I.A., Losev V.F., Lubenko D.M., Sandabkin E.A.* // Opt. Lett. 2020. V. 45. No. 23. P. 6518.
19. *Зятиков И.А., Лосев В.Ф., Прокопьев В.Е. и др.* // Изв. вузов. Физика 2021. Т. 64. № 3(760). С. 161; *Zyatikov I.A., Losev V.F., Prokopiev V.E. et al.* // Russ. Phys. J. 2021. V. 64. No. 3. P. 553.
20. *Зятиков И.А., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф., Прокопьев В.Е.* // Квант. электрон. 2019. Т. 49. № 10. С. 947; *Zyatikov I.A., Ivanov N.G., Losev V.F., Prokop'ev V.E.* // Quantum Electron. 2019. V. 49. No. 10. P. 947.
21. *Kartashov D., Möhring J., Andriukaitis G. et al.* // Proc. CLEO-2012. OSA, 2012. Art. No. QTh4E.6.
22. *Zhang H., Jing C., Li G. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. No. 6. Art. No. 063417.
23. *Yao J., Li G., Jing C. et al.* // New J. Phys. 2013. V. 15. No. 2. Art. No. 023046.
24. *Xie H., Zeng B., Li G. et al.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. No. 4. Art. No. 042504.
25. *Liu Y., Ding P., Lambert G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. No. 13. Art. No. 133203.
26. *Zhong X., Miao Z., Zhang L. et al.* // Phys. Rev. A. 2018. V. 97. No. 3. Art. No. 033409.
27. *Li G., Jing C., Zeng B. et al.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. No. 3. Art. No. 033833.
28. *Зятиков И.А., Лосев В.Ф.* // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 4. С. 511; *Zyatikov I.A., Losev V.F.* // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 2. P. 130.
29. *Chu W., Li G., Xie H. et al.* // Laser Phys. Lett. 2014. V. 11. No. 1. Art. No. 015301.
30. *Point G., Liu Y., Brelet Y. et al.* // Optics Lett. 2014. V. 39. No. 7. P. 1725.

Lasing from molecular nitrogen ions in laser plasma

V. F. Losev^{1, *}, I. A. Zyatikov¹

¹ *Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055, Russia*

**e-mail: losev@ogl.hcei.tsc.ru*

We presented the results of study of lasing from molecular nitrogen ions in laser plasma produced by femtosecond radiation pulse. It is shown that the maximum intensities at the wavelengths of 391.4 and 427.8 nm are observed at nitrogen pressure of 30 and 500 mbar respectively. The radiation divergence is tens mrad and is close to geometric. When the focal length of lens changes from 15 to 40 cm the pulse duration at wavelength of 391.4 nm varies from 1.83 to 3.5 ps.

Keywords: nitrogen ion, laser plasma, ultrashort laser pulse

УДК 535.372

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОТРАНСФОРМАЦИИ АНТИБИОТИКА В ВОДЕ

© 2024 г. Н. П. Безлепкина^{1*}, О. Н. Чайковская^{1, 2}, Е. Н. Бочарникова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

*e-mail: nadezhda.bezlepkina174833@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Изучена спектрально-люминесцентная фототрансформация сульфатуанидина в воде под действием излучения ультрафиолетовой бактерицидной лампы ОУФб-04 (180–275 нм), KrCl (222 нм), XeBr (282 нм) и XeCl (308 нм) эксиламп. Анализ конверсии сульфатуанидина в воде показал, что под действием излучения XeBr эксилампы эффективность фототрансформации сульфатуанидина в воде сравнима с убылью при возбуждении ОУФб-04, но выше, чем при облучении KrCl или XeCl эксилампами. Максимальная убыль сульфатуанидина составляет 99 % без введения дополнительных окислителей. После облучения зафиксированы несколько фотопродуктов различной природы.

Ключевые слова: сульфатуанидин, фотолиз, эксилампы, ультрафиолетовая лампа

DOI: 10.31857/S0367676524060178, **EDN:** PFVPWO

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание уделяется проблемам загрязнения окружающей среды различными лекарственными препаратами. В связи с этим ученые ищут и разрабатывают новые методы борьбы с такими загрязнениями. Неконтролируемое загрязнение окружающей среды антибиотиками способствует образованию патогенных микроорганизмов и микробов, у которых может появляться резистентность к антибиотикам. Некоторые из них образуют более устойчивую форму — биопленки. В работе [1] исследовалась бактерицидная активность различных типов наноматериалов и поверхностных наноструктур, полученных с помощью современных лазерных технологий. Было показано, что лазерно-нано/микро структурированные поверхности обладают бактерицидным действием в отношении патогенных бактерий, особенно эффективно это воздействие проявляется при непосредственном контакте микробов с поверхностью. Предложенный инновационный мобильный способ аппликационно-го лазерного переноса наночастиц серебра или меди на поверхность зрелых бактериальных биопленок патогенных микроорганизмов *S. aureus* и *P. aeruginosa* приводит к их практически полной гибели [1].

Известно, что биodeградация и фотodeградация являются одними из основных процессов,

в результате которых происходит удаление загрязняющих веществ в природных водах. Относительно новыми являются методы, основанные на фотоокислительных процессах, и особенно большое внимание уделяется процессу разложения лекарственных препаратов и их остаточных количеств под действием ультрафиолетового (УФ) излучения для того, чтобы внедрить его в водоочистные системы. Например, аэробная грануляция и процессы УФ/ H_2O_2 могут эффективно разлагать загрязнители, такие как сульфолан [2–4]. В другом исследовании изучалась деградация сульфаметоксазола под действием УФ-излучения и УФ-излучения в сочетании с H_2O_2 [5]. Ранее были проведены исследования фотолиза сульфаниламидных антибиотиков, таких как сульфаметазин и сульфадиазин с помощью УФ-облучения в водной среде [6–8]. В этих исследованиях изучено фотохимическое поведение антибиотиков и влияние растворенных веществ на их фотохимическое поведение. Было исследовано фотолитическое поведение сульфаметазина в чистой воде и установлено, что основным путем трансформации является разложение через триплетное возбужденное состояние сульфаметазина [6]. Фотохимическая деградация сульфадиазина была исследована под действием УФ и комбинации УФ/ H_2O_2 , и лучшие результаты фотodeградации сульфадиазина были достигнуты с использованием УФ-излучения с добавлением

H_2O_2 в облучаемый раствор $100 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [7]. Авторы [8] исследовали фотохимическое окисление сульфаметоксазола, сульфатиазола и сульфаметазина в их смешанном растворе с использованием комбинации УФ/ H_2O_2 и обнаружили, что сульфаниламиды полностью разлагаются в данной системе.

В работе [9] исследовали фотохимическое поведение сульфатуанидина при облучении 254 и 302 нм в водных растворах в зависимости от pH. Данные исследования показали, что фотохимическое превращение может происходить в естественных условиях ($\text{pH} < 7$), но в искусственно созданной щелочной среде ($\text{pH} > 10$) фототрансформация более эффективна, так как при больших значениях pH значительно увеличивается константа скорости деградации сульфатуанидина [9]. Анализ высокоэффективной жидкостной хроматографии облученного раствора сульфатуанидина с конверсией 20 % показывает образование четырех первичных фотопродуктов под действием солнечного света [9]. Сульфаниловая кислота была образована в результате фотогидролиза, а гидроксильные продукты — в результате фотоокисления ароматического кольца и фоторасщепления SN-связи. Изучению спектрально-люминесцентных свойств водного раствора сульфатуанидина после воздействия импульсного электронного пучка посвящена работа [10]. Авторы сделали вывод, что сульфатуанидин подвергается плазмохимическому разложению и претерпевает значительную трансформацию после облучения электронным пучком. В настоящее время мало работ посвящено изучению фотохимического поведения сульфатуанидина в воде под действием УФ-излучения эксиламп, поэтому исследования в данной области становятся особенно актуальны. Эффект от воздействия УФ излучения на живой организм связан со стимуляцией и угнетением жизненных функций. Однако до сих пор остается открытым вопрос о физическом механизме воздействия УФ излучения на биологические объекты [11]. Действие УФ излучения обусловлено химическими изменениями поглощающих его молекул. За время облучения интенсивность флуоресценции, соответствующей целым молекулам, падает в несколько раз. Поскольку интенсивность эмиссий (в данном диапазоне концентраций) пропорциональна концентрации исследуемых объектов в растворе, то соответственно в несколько раз падает и концентрация этих молекул в растворе при облучении. Одновременно с уменьшением абсолютной концентрации исходного вещества увеличивается удельная концентрация фрагментов целых молекул, то есть наблюдается обогащение облучаемого раствора продуктами диссоциации при УФ облучении [12].

Многие лекарственные препараты плохо поддаются биологическому разложению. Прямой фотолиз может рассматриваться как потенциальный способ деградации [13] органических соединений в водных растворах [14], который может свести к минимуму концентрацию загрязняющих веществ в доступных

для солнечного света частях окружающей среды, таких как поверхность воды или верхний слой почвы. Важно отметить, что фотолиз сульфатуанидина может зависеть от различных факторов, таких как тип растворителя, присутствие других веществ и длина волны источника излучения.

Цель работы: спектрально-люминесцентное исследование эффективности фототрансформации сульфатуанидина в воде под действием УФ излучения с разной длиной волны.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сульфатуанидин (4-Амино-N-(аминоиминометил)бензолсульфонамид) — противомикробное лекарственное средство бактериостатического действия, производное гуанидина и сульфаниламида, которое содержит несколько активных фрагментов (рис. 1), включая анилиновую, сульфоновую и гуанидиновую группы [15, 16]. Вещество относится к фармакологической группе сульфаниламидов и используется для лечения кишечных инфекций, включая бактериальную дизентерию, и предоперационной подготовки кишечника. Как и другие сульфаниламиды, обладает нефротоксичностью и рядом других серьезных побочных эффектов, в связи с чем в ряде стран препарат запрещен к применению. Химическая формула сульфатуанидина — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Данные радиолиза сульфатуанидина [17] доказали, что в растворе обнаружены в различном соотношении сульфаниловая и фталиевая кислоты, сульфатамид, таламид, сульфаниламид (рис. 1), фенольные соединения и окрашенный продукт.

Несмотря на большое сходство химической структуры, авторы отмечали, что эти ароматические соединения под действием УФ облучения при различных pH среды и растворителя идут по разным сложным путям фрагментации, что приводит к образованию различных продуктов [18–20]. Их результаты показали, что возможный фотопродукт, такой как алкиламин, может реагировать с о-фталевым альдегидом с образованием флуоресцентного производного изоиндола.

Расщепление сульфаниламидов происходит легче по связи S-N, чем по связи C-S [20]. В результате фотохимических реакций образуются амин, ArSO_2 и свободные радикалы, которые могут вступать в бимолекулярные окислительно-восстановительные реакции с образованием RSO_3 и R-S соединений. Авторы еще раз указали, что образование окрашенного («синего») продукта при фотолизе сульфатуанидина, а также других вторичных соединений происходит за счет именно сульфаниламида в качестве промежуточного продукта.

Сульфатуанидин представляет собой белый мелкокристаллический порошок без запаха, мало растворим в воде, растворах щелочей, этаноле и ацетоне. В данной работе использован сульфатуанидин

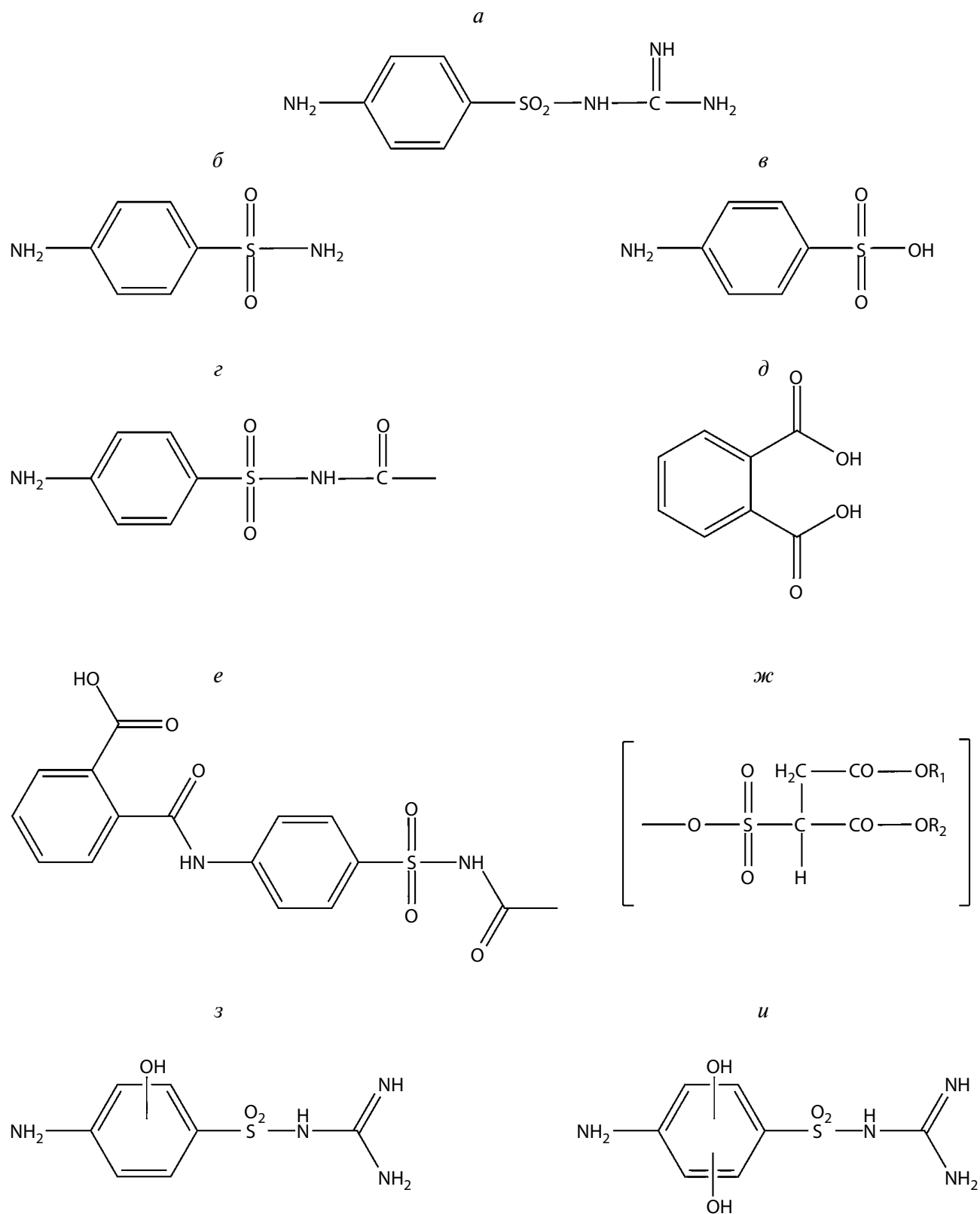


Рис. 1. Структурные формулы сульфагуанидина (*a*) и его предполагаемых продуктов трансформации: (*б*) сульфаниламид, (*в*) сульфаниловая кислота, (*г*) сульфацетамид, (*д*) фталевая кислота, (*е*) фталилсульфацетамид (таламид), (*ж*) сульфасукцидин, (*з*) фотопродукт *P1*, (*и*) фотопродукт *P2*.

химической чистоты 95 %, синтезированный коммерческой компанией Sigma Aldrich (EC Number: 200-345-9, PubChem Substance ID: 24899810). Сульфатуанидин трудно поддается биодegradации и может накапливаться в окружающей среде, создавая значительный экотоксикологический эффект с мутагенностью и тератогенным действием, представляя серьезную угрозу экологическому балансу, здоровью человека и безопасности питьевой воды [21].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве растворителя использовали дистиллированную воду ($\text{pH} = 5.6$), полученную на аквадистилляторе ДЭ-4 ТЗМОИ. Для приготовления раствора с начальной концентрацией $C = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ потребовалось 42.85 мг чистого вещества сульфатуанидина. Для улучшения растворимости сульфатуанидина в воде раствор был помещен в ультразвуковую мешалку и нагрет до 45 °С. Готовый водный раствор сульфатуанидина с концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ облучали в стеклянных стаканах диаметром 4.6 см при комнатной температуре в стационарном фотореакторе [22]. Источниками излучения были выбраны: ультрафиолетовая бактерицидная лампа ОУФб-04 (диапазон излучения от 180 до 275 нм); KrCl, XeBr и XeCl эксилампы с длиной волны излучения 222, 282 и 308 нм, соответственно. Расстояние от источника до поверхности облучаемого раствора составляло 4 см, контрольное время облучения — 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 и 64 минут. Объем облучаемого раствора $V = 90$ мл. В определенные моменты времени (0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 и 64 мин) брали пробы для регистрации спектрально-люминесцентных характеристик. После измерения пробу возвращали обратно в стакан с облучаемым раствором, чтобы не изменялся исходный объем. За время облучения максимальная энергия, поглощенная исследуемым раствором, не превышала 10 Дж·см $^{-3}$. Эффективность фотодegradации сульфатуанидина исследовали методами спектроскопии электронного поглощения и флуоресценции. Спектры были зарегистрированы на спектрофотометре CM2203 (SOLAR, Беларусь) и спектрофлуориметре VARIAN Cary Eclipse (Agilent, США—Нидерланды—Австралия) при комнатной температуре 293 К в диапазоне 200—800 нм. Длина волны возбуждения флуоресценции 260, 300 и 350 нм. 260 нм соответствует длине волны поглощения сульфатуанидина, 300 нм и 350 нм — поглощению предполагаемых фотопродуктов. Для доказательства различного состава облученных растворов были записаны спектры возбуждения флуоресценции на различных длинах волн эмиссии. Чтобы сделать выводы об эффективности фототрансформации сульфатуанидина были построены кривые конверсии исходного соединения и образования окрашенного фотопродукта по данным спектров поглощения и флуоресценции. В непрерывных процессах конверсию рассчитывают через концентрацию реагента в исходной и реакционной

смеси. Так как в данном исследовании не проводилась идентификация фотопродуктов, изменение концентрации сульфатуанидина для построения кривой конверсии определяли по калибровочной кривой, построенной по изменению интенсивности флуоресценции на длине волны 344 нм в зависимости от концентрации антибиотика.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование изменений в экспериментальных спектрах поглощения в области от 220 до 800 нм (рис. 2а и рис. 2б) при облучении лампами показало, что сульфатуанидин претерпевает существенную трансформацию.

Ранее [22] были приведены результаты экспериментального и квантово-химического исследования фототрансформации сульфатуанидина в воде под действием излучения 222 нм. Анализ экспериментальных данных показал, что после облучения происходит фотолиз сульфатуанидина в воде с образованием нескольких окрашенных фотопродуктов: после 4 мин облучения раствор имеет розовый оттенок, после 16 мин — синий, после 64 мин — коричневый. Данные квантово-химического расчета показали, что спектры поглощения всех первичных фотопродуктов лежат в области от 260 до 315 нм [22]. Так как в спектрах поглощения наблюдается уменьшение оптической плотности в области 260 нм (рис. 2а и 2б), можно сделать вывод, что это связано с фотодegradацией сульфатуанидина и уменьшением его концентрации в облучаемых растворах. Увеличение поглощения в диапазоне от 300 до 400 нм указывает на образование первичного фотопродукта, а появление широкой полосы с максимумом в области 560—570 нм — на образование вторичного окрашенного фотопродукта. Аналогичные изменения спектра поглощения были представлены в работе [9]. Образование окрашенного фотопродукта подтверждалось изменением окраски исследуемого раствора в процессе облучения ОУФб-04 и XeBr лампами до синего цвета.

Согласно [22] в область поглощения 200—240 нм, возникающей при облучении водного раствора сульфатуанидина, входит электронный переход в возбужденно-электронное состояние $S_4(\pi\sigma)$ сульфаниловой кислоты, $S_3(\pi\sigma)$ фотопродуктов $P1$ и $P2$ (рис. 1з и 1и), локализованных на связи C_4-S_8 , в которой возможен разрыв этой связи, и состояние $S_3(\pi\sigma)$ фотопродукта $P3$, локализованное на связи C_4-N_{10} . Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что в процессе облучения происходит дальнейшая трансформация первичных фотопродуктов сульфатуанидина, а следующее взаимодействие конечных фотопродуктов между собой и растворителем приводит к возникновению окрашенного фотопродукта, поглощающего в области около $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм.

Изменения в спектрах флуоресценции сульфатуанидина в воде до и после облучения (рис. 2)

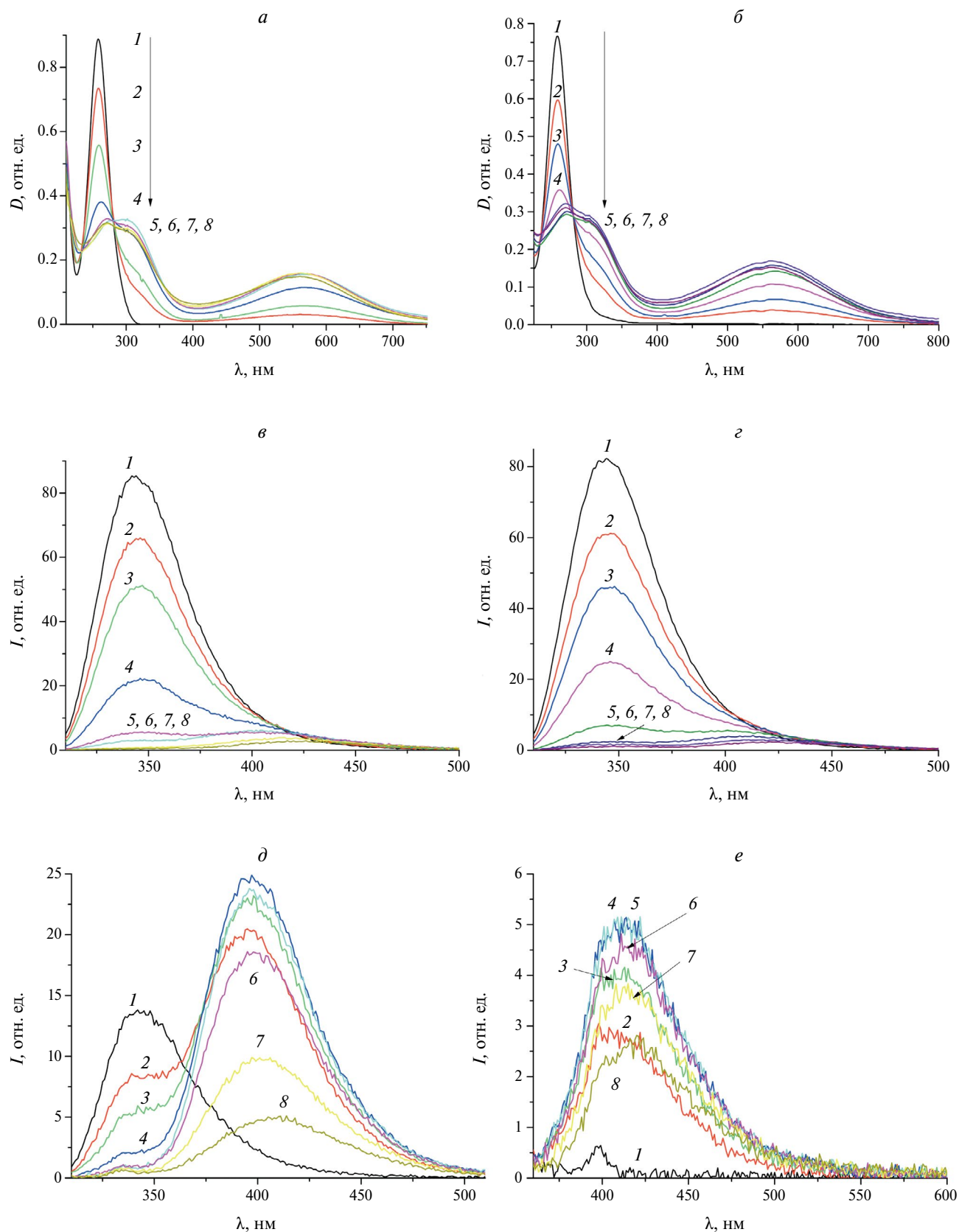


Рис. 2. Спектры поглощения (а, б) и флуоресценции (в-е) сульфугуанидина в воде под действием излучения ОУФБ-04 (а, в, д, е) и ХеВг эксилампы (б, г). Длина волны возбуждения флуоресценции $\lambda = 260$ нм (в, г), 300 нм (д) и 350 нм (е). Время облучения: 1 – 0 мин, 2 – 1 мин, 3 – 2 мин, 4 – 4 мин, 5 – 8 мин, 6 – 16 мин, 7 – 32 мин, 8 – 64 мин.

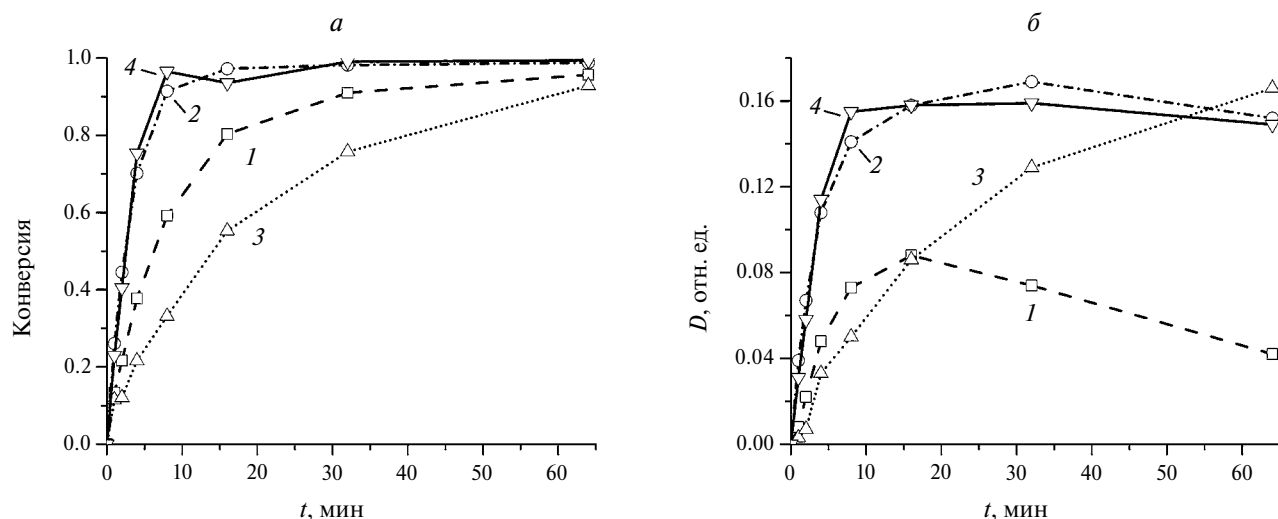


Рис. 3. Убыль сульфaguанидина (а) и образование фотопродукта (б) в зависимости от источника облучения (1 — К₂Cr₂O₇, 2 — ХеВг, 3 — ХеСl, 4 — ОУФБ-04). По данным из спектров флуоресценции (а) на длине волны на 344 нм и поглощения (б) на 560 нм.

указывают на то, что активно образующийся фотопродукт излучает в области 400—420 нм и в процессе облучения, так же, как и исходное соединение, распадается (рис. 2е).

По экспериментальным спектрам флуоресценции и поглощения (диаграмму образования фотопродукта по спектрам поглощения строили) была построена диаграмма убыли сульфaguанидина и образования фотопродукта в фотореакторе (рис. 3). На рис. 3а приведена конверсия сульфaguанидина под действием различных источников облучения. При возбуждении флуоресценции в 260 нм зафиксировано уменьшение интенсивности флуоресценции в области 344 нм, что указывает на эффективную убыль сульфaguанидина под действием УФ излучения и уменьшение его

концентрации в облучаемом растворе. Анализ убыли сульфaguанидина (рис. 3а) показал, что под действием излучения ОУФБ-04 и ХеВг ламп фототрансформация антибиотика протекает эффективнее (рис. 3), чем при облучении К₂Cr₂O₇ и ХеСl эксилампами.

Из рис. 3б видно, что окрашенный продукт, поглощающий в области 560 нм, в процессе облучения К₂Cr₂O₇ эксилампой активно распадается. При облучении ОУФБ-04, ХеВг и ХеСl эксилампами зафиксировано только накопление этого фотопродукта. Спектры возбуждения флуоресценции сульфaguанидина в воде (рис. 4) указывают на то, что при распаде антибиотика образуется соединение, которое имеет поглощение в области от 240 нм до 340 нм, а флуоресценция в области 420 нм образована соединением,

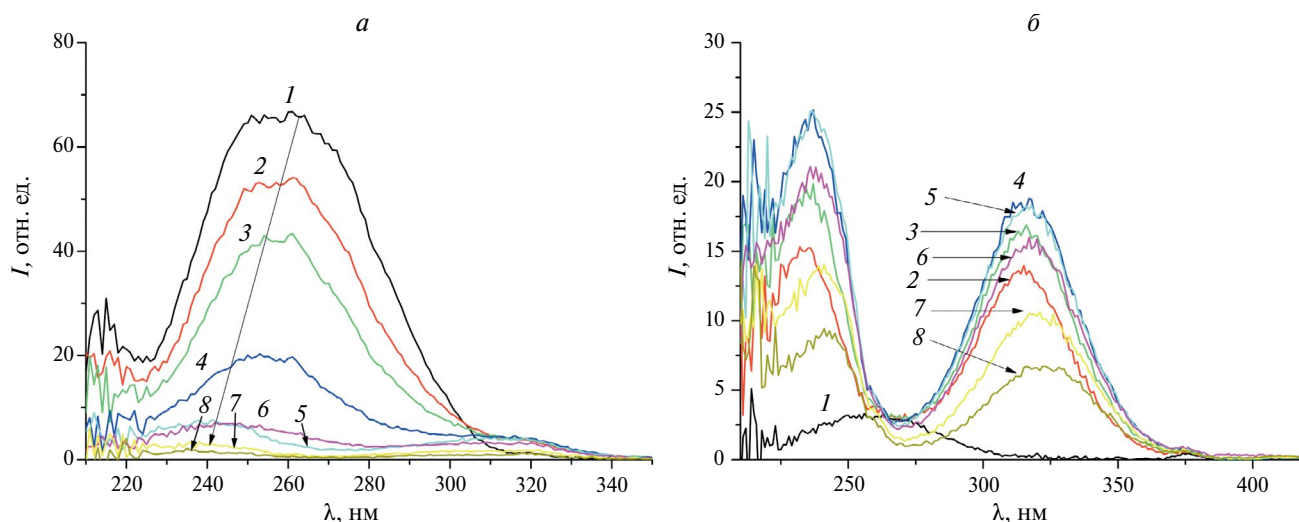


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции сульфaguанидина в воде после облучения ОУФБ-04 лампой. Время облучения: 1 — 0 мин, 2 — 1 мин, 3 — 2 мин, 4 — 4 мин, 5 — 8 мин, 6 — 16 мин, 7 — 32 мин, 8 — 64 мин. Длина волны эмиссии 350 нм (а) и 430 нм (б).

имеющим длинноволновую полосу поглощения в области 310–320 нм.

Ранее были выполнены квантово-химические расчеты для молекулы сульфатуанидина в комплексе с водой состава 1:3 [16]. Расчет потенциала Морзе для основного и некоторых возбужденных состояний комплекса сульфатуанидина с водой показал, что потенциальная кривая состояния $S_3(\pi\pi)$ имеет минимум и соответствует прочной связи C_4-S_8 в этом состоянии, а потенциальные кривые синглетного и триплетного электронно-возбужденных состояний, локализованных на связи C_4-S_8 , соответствуют ее разрыву [22]. Отсутствие минимума у потенциальных кривых электронно-возбужденных состояний $S_{4-8}(\pi\sigma)$ и $T_{4-8}(\pi\sigma)$ свидетельствует о возможности разрыва данной связи как в синглетном, так и в триплетном состояниях [22]. Установлено, что разрыв связи C_4-S_8 более вероятен в синглетном состоянии, хотя вероятность фотодиссоциации может быть снижена его меньшим, чем для триплетного состояния, временем жизни и наличием потенциального барьера [22].

Таким образом, можно предположить, что излучение KrCl эксилампы с длиной волны 222 нм, обладающей более высокой энергией фотона, может переводить молекулу сульфатуанидина на более высокие энергетические уровни, откуда возможен переход в триплетное возбужденное состояние, из-за чего процесс фотодиссоциации может замедляться. Кроме того, часть энергии расходуется на безызлучательные процессы, такие как внутренняя конверсия и интеркомбинационная конверсия, что также снижает эффективность фототрансформации. Эксилампа XeBr с длиной волны излучения 282 нм с более низкой энергией фотона переводит молекулу сульфатуанидина напрямую в синглетное возбужденное состояние, из которого более вероятна фотодиссоциация молекулы, основная часть энергии которой расходуется на разрыв связи C_4-S_8 .

Эксилампа XeCl, излучающая на длине волны 308 нм, с самой низкой энергией фотона из всех используемых источников УФ-излучения также способна переводить молекулу сульфатуанидина в возбужденное состояние, из которого возможна диссоциация, однако как показали экспериментальные данные, ее эффективность значительно меньше, чем под действием излучения других ламп. УФ бактерицидная лампа ОУФб-04, излучающая УФ волны в диапазоне от 180 до 275 нм, что охватывает большую часть спектра поглощения сульфатуанидина, оказалась наиболее эффективна для фотолиза антибиотика, что согласуется с полученными экспериментальными данными. Результаты доказывают, что ультрафиолетовая лампа ОУФб-04 и XeBr эксилампа эффективны для фототрансформации сульфатуанидина в воде. После 64 мин облучения максимальная убыль сульфатуанидина составила 99 % под действием излучения этих ламп, 96 % при облучении KrCl и 93 % при облучении XeCl эксилампой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в процессе облучения происходит трансформация первичных фотопродуктов сульфатуанидина с их последующим разрушением, образованием вторичных фотопродуктов и появлением окрашенного фотопродукта, поглощающего в области $\lambda_{\max} = 560$ нм. Спектры поглощения всех первичных фотопродуктов лежат в области от 260 до 400 нм. Установлено, что наиболее эффективными для фотодеградаций сульфатуанидина являются ультрафиолетовая лампа ОУФб-04 и XeBr эксилампа, после 64 мин облучения максимальная убыль сульфатуанидина составляет 99 %. После облучения KrCl эксилампой максимальная убыль сульфатуанидина составила 96 %, после облучения XeCl эксилампой — 93 %. Обнаружено, что под действием излучения KrCl эксилампы происходит разрушение окрашенного фотопродукта сульфатуанидина.

Результаты были получены в рамках выполнения темы государственного задания Минобрнауки России (проект № FSWM-2020-0033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионин А.А., Гончуков С.А., Зазымкина Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1537; Ionin A.A., Gonchukov S.A., Zazymkina D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1321.
2. Daughton C.G., Ternes T.A. // Environ. Health Perspect. 1999. V. 107. P. 907.
3. Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D. et al. // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 3855.
4. Khan M.F., Yu L., Hollman J. et al. // Environ. Sci. Water Res. Technol. 2020. V. 6. No. 6. P. 1711.
5. Borowska E., Felis E., Miksch K. // J. Adv. Oxid. Technol. 2015. V. 18. No. 1. P. 69.
6. Yi Z., Wang J., Tang Q., Jiang T. // RSC Advances. 2018. V. 8. No. 3. P. 1427.
7. Lemanska-Malinowska N., Felis E., Surmacz-Górska J. // Arch. Environ. Prot. 2013. V. 39. No. 3. P. 79.
8. Zhu G., Sun Q., Wang C. et al. // Int. J. Environ. Res. Public. Health. 2019. V. 16. No. 10. Art. No. 1797.
9. Mersly L.E.L., Mouchtari E.M.E., Zefzoufi M. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2022. V. 430. Art. No. 113985.
10. Tchaikovskaya O.N., Bocharnikova E.N., Solomonov V.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. Suppl. 2. P. S217.
11. Семибратова В.А., Егранов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 345; Semibratova V.A., Egranov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 287.
12. Литвинов В.А., Копне В.Т., Логачев Ю.Е., Бобков В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 2.

- C. 203; Litvinov V.A., Koppe V.T., Logachev Y.E., Bobkov V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 2. P. 183.
13. Burrows H.D., Canle L.M., Santaballa J.A., Steenken S. // J. Photochem. Photobiol. B. 2002. V. 67. No. 2. P. 71.
 14. Lin A.Y.C., Lin Y.C., Lee W.N. // Environ. Pollution. 2014. V. 187. P. 170.
 15. Tchaikovskaya O.N., Bocharnikova E.N., Bazyl O.K. et al. // Molecules. 2023. V. 28. No. 10. Art. No. 4159.
 16. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Чайдонова В.С. и др. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 5. С. 627; Bazyl O.K., Tchaikovskaya O.N., Chaydonova V.S. et al. // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 5. P. 487.
 17. Phillips G.O., Power D.M., Sewart M.C. // Radiat. Res. 1973. V. 53. No. 2. P. 204.
 18. Numan A., Villemure J.L., Lockett K.K., Danielson N.D. // Microchem. J. 2002. V. 72. No. 2. P. 147.
 19. Sun J., Chen L., Zhang X. et al. // Food Chem. 2023. V. 424. Art. No. 136410.
 20. Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2018. V. 48. No. 6. P. 575.
 21. Jiang J., Wang G. // IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2017. V. 100. Art. No. 012040.
 22. Безлепкина Н.П., Чайковская О.Н., Бочарникова Е.Н., Базыль О.К. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 4. С. 543; Bezlepkin N.P., Tchaikovskaya O.N., Bocharnikova E.N., Bazyl' O.K. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 4. P. 508.

Fluorescent research of antibiotic phototransformation in aqueous solution

N. P. Bezlepkin¹*, O. N. Tchaikovskaya^{1, 2}, E. N. Bocharnikova¹

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia

² Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620146, Russia

*e-mail: nadezhda.bezlepkin174833@mail.ru

We presented a spectral-luminescent study of the sulfaguanidine phototransformation in aqueous solution under the action of ultraviolet lamp OUVb-04 (180–275 nm), KrCl (222 nm), XeBr (282 nm) and XeCl (308 nm) excilamps. An analysis of the conversion of sulfaguanidine in water shows that, under the action of XeBr excilamp radiation, the efficiency of sulfaguanidine phototransformation in water is comparable to the decrease upon excitation of OUVb-04, but higher than upon irradiation with KrCl or XeCl excilamps. The maximum loss for sulfaguanidine is 99 % without the introduction of additional oxidizing agents. After irradiation, several photoproducts of various nature were recorded.

Keywords: sulfaguanidine, photolysis, excilamp, ultraviolet lamp

УДК 535.37

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ 3-(1,3-БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ)-4-ГИДРОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

© 2024 г. Е. В. Парфенова^{1*}, Н. В. Слюсаренко¹, С. В. Кулагин², А. В. Рогова¹,
Ф. Н. Томилин^{1,3}, Е. А. Слюсарева¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью Фирма «ОЛБО», Москва, Россия

³ Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное
подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский
центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

* e-mail: katrinfly@bk.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Водорастворимые органические люминофоры на основе 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксibenзолсульфо-
кислоты впервые исследованы экспериментально и с применением расчетов методами функци-
онала плотности. Из-за различия в химической структуре, для одного из люминофоров наблюдается
большой стоксов сдвиг, возникающий в результате внутримолекулярного переноса протона в возбуж-
денном состоянии.

Ключевые слова: люминофоры, аномально большой стоксов сдвиг, внутримолекулярный перенос про-
тона в возбужденном состоянии, люминесценция, квантовый выход, квантово-химические расчёты,
метод функционала плотности, электронные спектры

DOI: 10.31857/S0367676524060182, **EDN:** PFPXJN

ВВЕДЕНИЕ

Органические люминофоры, бесцветные при дневном освещении и способные давать яркое свечение в видимом диапазоне привлекают внимание в связи с их потенциальным применением в флуоресцентных зондах и метках [1], концентраторах солнечной энергии [2], спектральных преобразователях, органических светоизлучающих диодах [3], в криминалистике, для защиты ценных бумаг и промышленной продукции от фальсификации [4]. Такие люминофоры обладают аномально большим стоксовым сдвигом (более 150 нм), обычно возникающим в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии. Такой перенос имеет место, если в структуре молекулы происходит взаимодействие между донором и акцептором с образованием внутримолекулярной водородной связи (таутомеризация между возбужденным нормальным (N*) и возбужденным таутомерным (T*) состояниями [5]). Большой стоксов сдвиг помогает осуществлять значительное спектральное преобразование, а также избежать потерь энергии излучения за счет собственного перепоглощения.

В работе был проведен сравнительный анализ спектральных и фотофизических свойств двух новых водорастворимых бесцветных соединений на основе 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксibenзолсульфо-
кислоты, с привлечением экспериментальных методов и квантово-химических расчетов. Эти соединения имеют общую структуру хромофора, один из которых во 2-м положении имеет сульфобензоиламиногруппу вместо гидроксильной группы (рис. 1). Это различие играет принципиальную роль в эффективности протекания внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии. Выявление связи структуры вещества с его свойствами способствует реализации направленного химического синтеза люминофоров с заданными характеристиками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Мы использовали водорастворимые органические люминофоры: натриевую соль 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксibenзолсульфо-
кислоты (Люминофор 1) и динатриевую соль 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-[(2-сульфонатобензоил)амино]бензол-

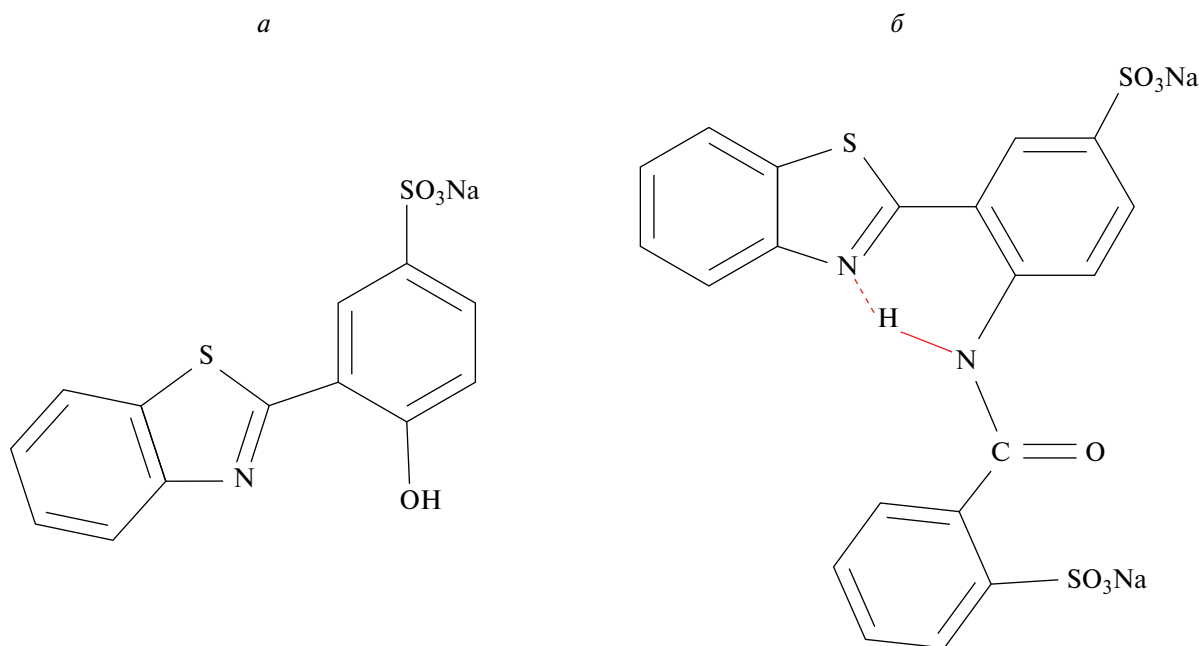


Рис. 1. Структурные формулы Люминофора 1 (а) и Люминофора 2 (б).

сульфокислоты (Люминофор 2). Образцы были синтезированы согласно методике [6]. Порошки растворяли в дистиллированной воде, концентрация люминофоров в растворе составляла $9.2 \cdot 10^{-5}$ и $5.7 \cdot 10^{-5}$ М для Люминофора 1 и Люминофора 2 соответственно.

Абсорбционные и флуоресцентные измерения

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре Lambda 35 (США). Спектры люминесценции были получены на спектрофлуориметре Fluorolog 3—22 (Horiba Scientific, США) при возбуждении на длине волны 300 нм. Спектры корректировали на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя. Измерения проводили при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветах сечением 1×1 см с использованием L-геометрии возбуждения.

Спады интенсивности флуоресценции получены на том же спектрофлуориметре, оснащенный модулем DeltaHub (Horiba Scientific, США), работающем в режиме счета одиночных фотонов. Образцы возбуждали импульсным лазерным диодом NanoLED N-295 с максимумом 296 нм. Спады интенсивности были сняты в максимумах спектров флуоресценции. Анализ полученных данных, включая процедуру деконволюции, проводили в программе DAS6 (Horiba Scientific, США) при описании суммой трех экспонент.

Среднее время жизни флуоресценции $\langle \tau_{\text{фл}} \rangle$ рассчитывалось как:

$$\langle \tau_{\text{фл}} \rangle = \sum B_i \tau_i, \quad (1)$$

где B_i — вклады соответствующих компонент спада.

Определение квантового выхода флуоресценции и констант скорости

Квантовый выход флуоресценции (ϕ) люминофоров измеряли относительным методом [7]. В качестве стандарта использовали растворы красителей — эозин Y в воде ($\phi = 20\%$ [8]) и кумарин 1 в этаноле ($\phi = 50\%$ [9]). Для расчета квантового выхода использовалось соотношение:

$$\phi = \phi^0 \frac{I_{\text{возб}}^0}{I_{\text{возб}}} \frac{S_{\text{фл}}}{S_{\text{фл}}^0} \frac{D_{\text{возб}}^0}{D_{\text{возб}}} \left(\frac{n}{n_0} \right)^2, \quad (2)$$

где $D_{\text{возб}}$ — оптическая плотность на длине волны возбуждения, $S_{\text{фл}}$ — интегральная интенсивность флуоресценции, $I_{\text{возб}}$ — интенсивность возбуждающего света, n — показатель преломления среды. Индекс «0» относится к стандарту.

Константы скорости излучательного ($k_{\text{изл}}$) и безизлучательного ($k_{\text{безизл}}$) переходов были рассчитаны из уравнений [10]:

$$k_{\text{изл}} = \frac{\phi}{\tau_{\text{фл}}}, \quad (3)$$

$$k_{\text{безизл}} = \frac{1}{\tau_{\text{фл}}} - \frac{\phi}{\tau_{\text{фл}}}. \quad (4)$$

Методы теоретических расчетов

Для расчета фотофизических свойств люминофоров с возможными таутомерными переходами в возбужденном состоянии использованы САМ-V3LYP/PBE0 [11–14] и V3LYP функционалы с базисом *aug-cc-pVDZ*. Проведена оптимизация геометрии таутомерных форм Люминофора 1 и Люминофора 2 с учетом растворителя (воды) в основном и возбужденном состояниях. Рассчитаны спектры поглощения и максимум спектра люминесценции с помощью TD-DFT [15] метода. При учете растворителя использовали модель поляризованного континуума SMD [16]. Все расчеты выполнены в программе GAMESS [17]. Для каждого расчета рассматривали «лямбда-диагностику» (Λ) [18], которая является критерием для разделения локальных переходов от переходов с переносом заряда и от ридберговских переходов. Для локальных возбуждений ($0.45 < \Lambda < 0.89$) характерно большое перекрытие молекулярных орбиталей, что указывает на то, что занятые и виртуальные орбитали, участвующие в возбуждении, занимают одинаковые области пространства в молекуле. Этого же можно ожидать для локальных возбуждений, где степень перераспределения заряда мала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные и фотофизические свойства

Исследуемые вещества имеют различные спектральные характеристики и не поглощают в видимой области спектра (рис. 2). Для исследования сложной структуры спектров и выделения скрытых полос поглощения был применен метод производной спектрофотометрии [19]. Люминофор 1 имеет одну полосу флуоресценции на 400 нм (рис. 2а), тогда как Люминофор 2 демонстрирует две полосы: с максимумом на 393 и 553 нм (рис. 2б). При этом для длинноволновой полосы наблюдается аномально большой Stokes' shift. Значения максимумов спектров поглощения, флуоресценции и Stokes' shift приведены в табл. 1.

Квантовый выход и флуоресцентные времена жизни Люминофора 2 значительно ниже, чем для Люминофора 1. При этом для обеих полос Люминофора 2 эти значения близки (табл. 1). Уменьшение квантового выхода флуоресценции и времени жизни возбужденного состояния у Люминофора 2 свидетельствует об эффективных безызлучательных процессах дезактивации возбужденного состояния. Константы скорости безызлучательных переходов для люминофоров отличаются на порядок.

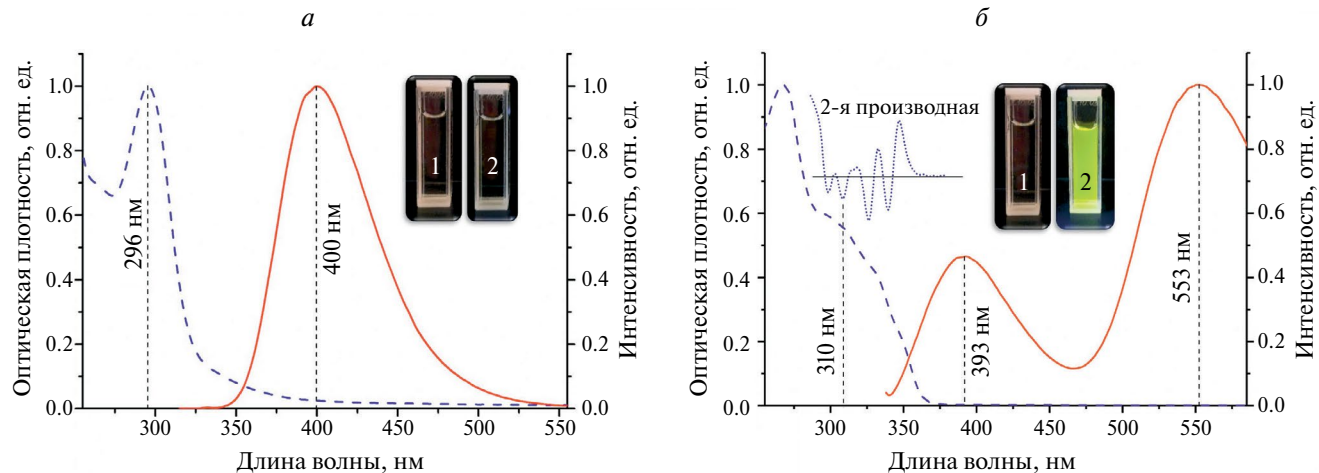


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции Люминофора 1 (а) и Люминофора 2 (б). Вставки: люминофоры при дневном свете (1) и при возбуждении УФ-лазером (2).

Таблица 1. Фотолюминесцентные свойства органических люминофоров, полученные экспериментально

Люминофор	$\lambda_{\text{полгл макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Стоксов сдвиг, см^{-1}	$\tau_{\text{фл}}$, нс	$\Phi, \%$	$k_{\text{изл}}$ (10^6 с^{-1})	$k_{\text{безызл}}$ (10^8 с^{-1})
1	296	400	8 500	5.5	15.8	28.7	1.53
2	310	393	7 100	1.14	1.2	10.5	8.8
		553	14 200	0.9	1.4	15.6	11.0

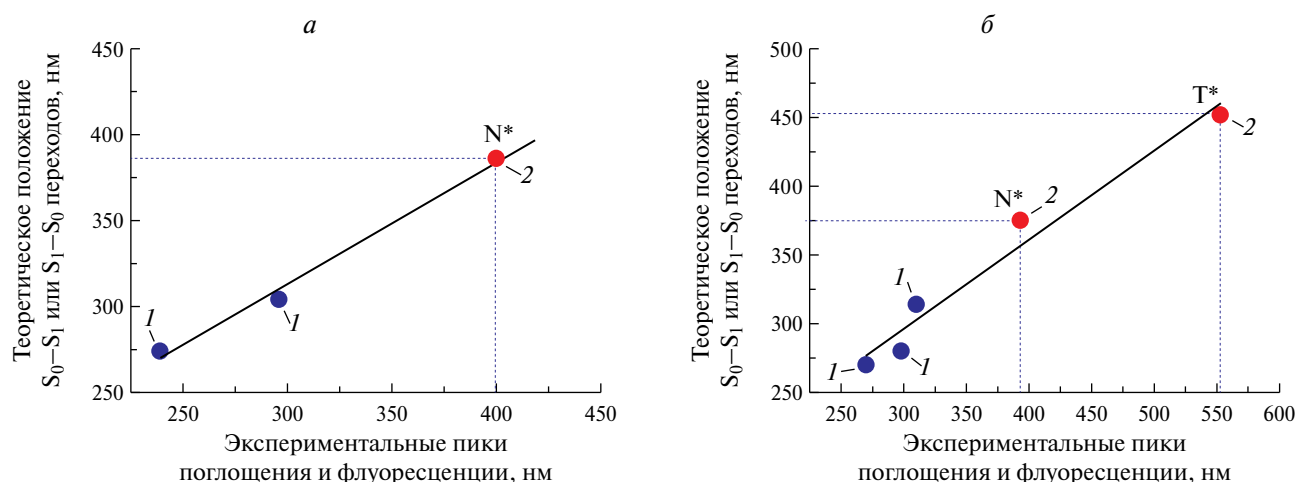


Рис. 3. Корреляция расчетных и экспериментальных длин волн в спектрах поглощения (1) и флуоресценции (2) различных таутомерных форм Люминофора 1 (а) и Люминофора 2 (б).

Квантово-химические расчеты

Расчеты геометрии, спектров поглощения и испускания люминофоров и их возможных таутомерных форм были проведены с использованием двух функционалов (CAM-B3LYP и B3LYP). Поскольку расчеты не учитывают колебательную структуру молекул, сопоставление проводилось между максимумами вибронных полос, полученных экспериментально с положением электронных полос, полученных теоретически. Для выбора наиболее подходящего метода был проведен сравнительный анализ теоретических рассчитанных спектров и экспериментальных данных для каждого люминофора. Коэффициент корреляции между экспериментальными и теоретическими данными оказался выше для CAM-B3LYP функционала, поэтому далее результаты приведены для SMD/CAM-B3LYP/ *aug-cc-pVDZ* уровня теории DFT. На рис. 3 представлены данные по корреляции расчетных и экспериментальных длин волн в спектрах поглощения и флуоресценции различных таутомерных форм люминофоров. Как видно из рис. 3 точки максимумов длин волн расположены близко к линии регрессии. График линейной регрессии показывает, что существует корреляция ($r = 0.995$ и $r = 0.982$ для Люминофора 1 и Люминофора 2 соответственно) между экспериментальными и расчетными длинами волн. Высокая корреляция говорит об адекватности выбранных методов расчета. Линейную регрессию можно использовать для соотношения таутомерных форм в экспериментальных спектрах.

В табл. 2 приведены данные длин волн поглощения и люминесценции, для всех рассчитанных таутомеров в рамках SMD модели. Получено, что максимуму поглощения Люминофора 2 на 314 нм соответствует N*-состояние, в свою очередь, для спектров люминесценции N*-состоянию Люминофора 2 соответствует 375 нм, T*-состоянию — 452 нм (рис. 4в и 4г, табл. 2).

Таблица 2. Спектральные свойства люминофоров в различных таутомерных формах, полученные на уровне теории TD/CAM-B3LYP/*aug-cc-pVDZ*

Поглощение			Состоя- ние	Испускание		Стоксов сдвиг
$\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}$, нм	$f_{S_0 \rightarrow S_1}$	Λ		$\lambda_{S_1 \rightarrow S_0}$, нм	$f_{S_1 \rightarrow S_0}$	см ⁻¹
Люминофор 1 (конформер 1)						
311	0.61	0.72	N*	383	1.01	6000
—			T*	452	0.42	10 000
Люминофор 1 (конформер 2)						
304	0.67	0.74	N*	386	1.10	7000
Люминофор 2						
314	0.54	0.73	N*	375	0.63	5200
—			T*	452	0.36	9700

$\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}$ и $f_{S_0 \rightarrow S_1}$ — длина волны поглощения и сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1$ соответственно; $\lambda_{S_1 \rightarrow S_0}$ и $f_{S_1 \rightarrow S_0}$ — длина волны испускания и сила осциллятора перехода $S_1 \rightarrow S_0$ соответственно. Λ — лямбда-параметр.

Для Люминофора 1 максимум длины волны люминесценции при таутомеризации сдвигается в красную область (табл. 2). Однако для Люминофора 1 в N*-состоянии (рис. 4а и 4б) наблюдается хорошая корреляция рассчитанного максимума поглощения с экспериментальными спектрами. Таким образом, у Люминофора 2 в отличие от Люминофора 1, в возбужденном состоянии происходит внутримолекулярная реакция с переносом протона.

На рис. 4д и 4е представлены молекулярные орбитали для основного и возбужденного состояния таутомеров Люминофора 2. Исходя из расчетов, для N*-состояния ВЗМО локализуется на R₁, R₂ группах

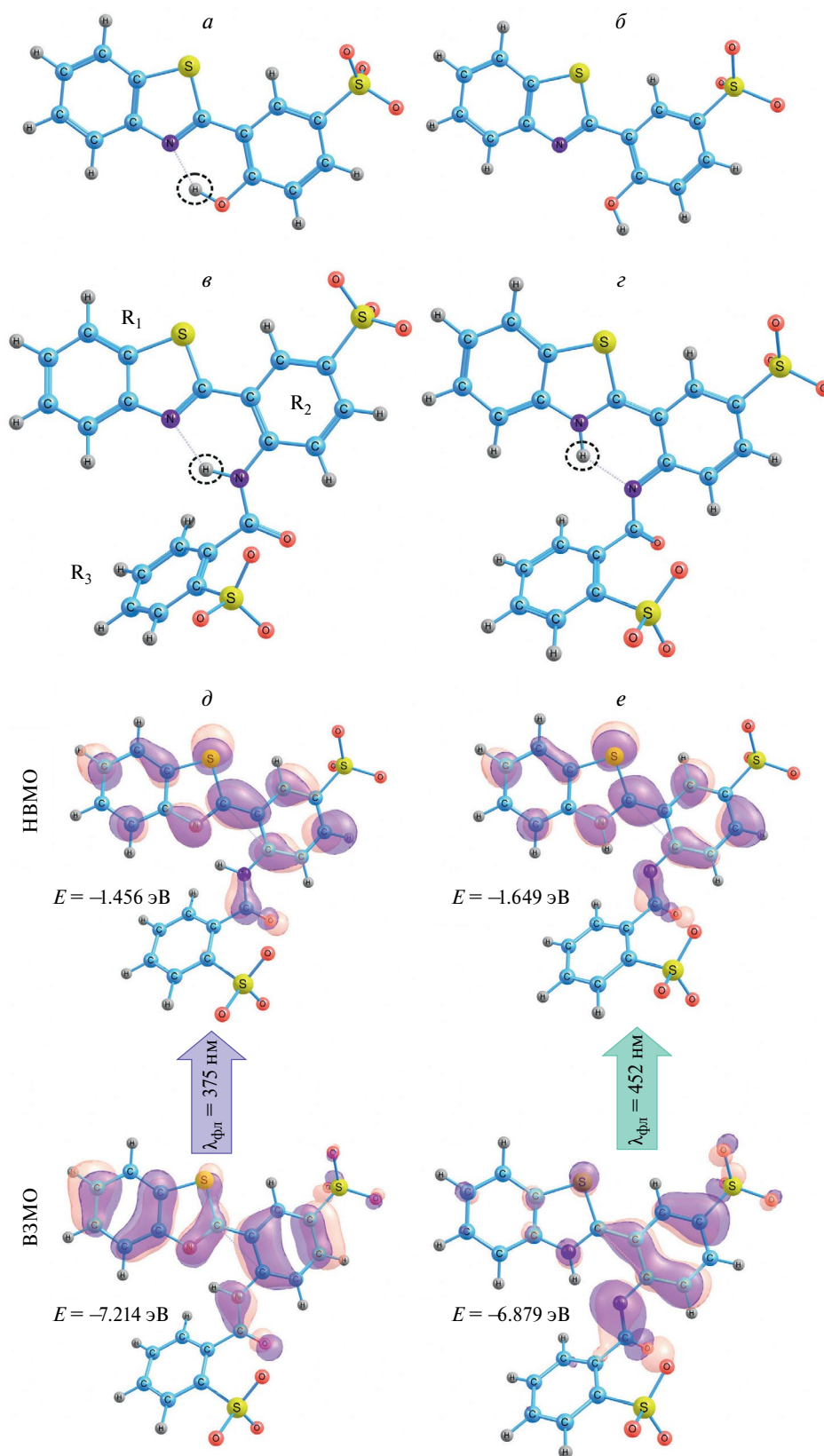


Рис. 4. Атомная структура Люминофора 1 для конформера 1 (а) и конформера 2 (б), пунктирной линией показано взаимодействие с растворителем. Таутомерные формы Люминофора 2: N*-состояние (в) и T*-состояние (г); кругом отмечены фрагменты, содержащие отличия форм; R₁, R₂, R₃ — заместители молекулы; атомы С, О, Н, N и S окрашены в синий, красный, серый, фиолетовый и желтый цвета соответственно. Молекулярные орбитали для основного (ВЗМО) и возбужденного (НВМО) состояния таутомеров Люминофора 2: N* — (д), T* — (е).

для максимума спектра люминесценции 375 нм. НВМО локализована на R_1 , R_2 группах с энергией от — 1.456 эВ. Для T^* -состояния при 452 нм ВЗМО (рис. 4е) локализуется на R_2 группе с энергией от — 6.879 эВ. Таким образом, у N^* -состояния для ВЗМО и НВМО электронная плотность локализована на R_1 , R_2 группах и перемещение электронной плотности не происходит. Для T^* -состояния наблюдается перемещение электронной плотности для ВЗМО, что указывает на процесс с переносом заряда вследствие чего наблюдается большой Stokes сдвиг.

Связь химического строения люминофоров с реакцией таутомеризации

Экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты показали сопоставимые результаты. Различием в химическом составе двух люминофоров обусловлено различие протекания реакции внутримолекулярного переноса протона. Наличие одной полосы испускания, сдвинутой в синюю область у Люминофора 1 указывает на наличие только N^* -состояния и соответственно, отсутствие процесса внутримолекулярного переноса протона.

Отсутствие у Люминофора 1 T^* -состояния может быть связано с особенностями его химического строения. Для Люминофора 1 возможно существование двух конформеров, в одном из которых (конформер 2, рис. 4б) таутомеризация маловероятна [20]. Кроме того, люминофоры содержат группы, способные образовывать прочные водородные связи с растворителем. Для Люминофора 1, в составе которого есть гидроксильная группа, влияние растворителя вносит больший вклад, чем для Люминофора 2. Это мешает образованию внутримолекулярной водородной связи и процессу внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии [21].

У Люминофора 2 имеется две полосы испускания, одна из которых сильно сдвинута в красную область. Формирование большого Stokes сдвига происходит в результате внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии с образованием квазиароматического цикла (рис. 1в, 1г). После испускания кванта света молекула возвращается в исходное состояние.

Теоретические методы, основанные на теории функционала плотности, широко применяются для расчетов электронной структуры и фотофизических свойств атомов, молекул, атомных кластеров, а также в физике твердого тела [22—25]. В работе результаты теоретических расчетов имеют хорошее согласие с экспериментом и помогают объяснить природу фотофизических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые исследованы фотофизические характеристики органических люминофоров

на основе 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-гидроксibenзолсульфокислоты. Полученные фотофизические характеристики и квантово-химические расчеты подтверждают, что различная химическая структура люминофоров влияет на процесс внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии. Для Люминофора 1 возможно существование двух конформеров относительно положения атома водорода между гидроксильной группой и атомом азота. В этом случае расположение гидроксильной группы может как способствовать, так и препятствовать таутомерным переходам. Спектральные изменения для динамической соли 3-(1,3-бензотиазол-2-ил)-4-[(2-сульфобензоил)амино]бензолсульфокислоты являются результатом внутримолекулярных взаимодействий с донорной группой молекулы. В возбужденном состоянии происходит таутомерный переход, что проявляется в образовании аномального Stokes сдвига.

Отдельную благодарность выражаем ООО фирме «ОЛБО» за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке программы «Приоритет 2030», проект «Создание новых люминесцентных материалов полифункционального назначения» и Совета по грантам Президента РФ (проект № МК-995.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sedgwick A.C., Wu L., Han H.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. No. 23. P. 8842.
2. Mattiello S., Sanzone A., Bruni F. et al. // Joule. 2020. V. 4. No. 9. P. 1988.
3. Moraes E.S., Duarte L.G.T.A., Germino J.C., Atvars T.D.Z. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. No. 41. P. 22406.
4. Болотин Б.М. // Хим. пром. сегодня. 2014. № 1. С. 18.
5. Stoerkler T., Pariat T., Laurent A.D. et al. // Molecules. 2022. V. 27. No. 8. Art. No. 2443.
6. Бирген Е.А., Болотин Б.М., Кукушкина М.Л., Яковлева Е.В. Бесцветные, растворимые в воде органические люминофоры. Патент РФ № 2287007, кл. C09K11/06, C07D265/14, C07D277/66. 2006.
7. Williams A.T.R., Winfield S.A., Miller J.N. // Analyst. 1983. V. 108. No. 1290. P. 1067.
8. Fleming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. No. 13. P. 4306.
9. Reynolds G.A., Drexhage K.H. // Opt. Commun. 1975. V. 13. No. 3. P. 222.
10. Santos F.S., Ramasamy E., Ramamurthy V., Rodembusch F.S. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. No. 14. P. 2820.
11. Lei Y.Q., Xi J.Y., Guo H., Jia R. // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. No. 7. P. 777.

12. Wen K., Guo X., Zhang J. // *Mol. Phys.* 2019. V. 117. No. 6. P. 804.
13. Tasheh N.S., Nkungli N.K., Ghogomu J.N. // *Theor. Chem. Acc.* 2019. V. 138. Art. No. 100.
14. Yin F., Fang H. // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1272. Art. No. 134123.
15. Marques M.A.L., Gross E.K. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2004. V. 55. P. 427.
16. Canuto S. *Solvation effects on molecules and biomolecules: computational methods and applications.* Springer, 2010. 547 p.
17. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. No. 11. P. 1347.
18. Peach M.J.G., Benfield P., Helgaker T., Tozer D.J. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. No. 4. Art. No. 044118.
19. Talsky G. *Derivative spectrophotometry: low and higher order.* Weinheim: VCH, 1994. 228 p.
20. Das S.K., Krishnamoorthy G., Dogra S.K. // *Canad. J. Chem.* 2000. V. 78. No. 2. P. 191.
21. Peng Y., Ye Y., Xiu X., Sun S. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. No. 30. P. 5625.
22. Юрьева Э.И., Оштрах М.И. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. № 9. С. 1265; Yur'eva E.I., Oshtrakh M.I. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2007. V. 71. No. 9. P. 1229.
23. Панкратов С.А., Паршинцев А.А., Преснов Д.Е., Шорохов В.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 1. С. 71; Pankratov S.A., Parshintsev A.A., Presnov D.E., Shorokhov V.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 1. P. 59.
24. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. Т. 79. № 11. С. 1573; Danilenko T.N., Tatevosyan M.M., Vlasenko V.G. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. No. 11. P. 1376.
25. Овчинников С.Г., Антипина Л.Ю., Томилин Ф.Н., Кузубов А.А. // *Письма в ЖЭТФ.* 2010. Т. 91. № 9. С. 536; Ovchinnikov S.G., Antipina L.Y., Tomilin F.N., Kuzubov A.A. // *JETP Lett.* 2010. V. 91. No. 9. P. 490.

Photophysical properties of phosphors based on 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)-4-hydroxybenzenesulfonic acid

E. V. Parfenova^{1*}, N. V. Slyusarenko¹, S. V. Kulagin², F. N. Tomilin^{1, 3}, A. V. Rogova¹,
E. A. Slyusareva¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

²*“OLBO” Firm LLC, Moscow, 107143, Russia*

³*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*e-mail: katrinfly@bk.ru

Water-soluble organic phosphors based on 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)-4-hydroxybenzene sulphononic acid were first studied experimentally and by density functional theory. The phosphors have differences in chemical structure. For one of them there is a large Stokes shift that results from intramolecular proton transfer in the excited state.

Keywords: phosphor, abnormally large Stokes shift, intramolecular proton transfer in the excited state, luminescence, quantum yield, quantum chemical calculation, density functional theory, electronic spectrum

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАЗЕМНОГО ПРИЕМНОГО ТЕРМИНАЛА ДЛЯ КВАНТОВОЙ СВЯЗИ

© 2024 г. К. А. Барбышев^{1,2,*}, А. В. Дуплинский^{1,3}, А. В. Хмелев¹, В. Л. Курочкин^{1,4}

¹ Общество с ограниченной ответственностью «КуСпэйс Технологии», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

* e-mail: k.barbyshev@gograte.com

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследована возможность практической реализации квантового канала связи для распределения ключей шифрования между спутником *Micius* и мобильной приемной оптической станцией. С использованием теоретической оценки получены численные значения основных параметров такой линии связи: уровень потерь, скорость генерации ключа и его длина, а также коэффициент квантовых битовых ошибок.

Ключевые слова: спутниковая квантовая криптография, квантовое распределение ключей, ключ шифрования, наземная станция

DOI: 10.31857/S0367676524060193, **EDN:** PFOTOB

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения безопасной передачи и хранения данных на сегодняшний день предложено использовать технологию квантового распределения ключей (КРК). Она направлена на устранение угрозы информационной безопасности, в том числе со стороны активно разрабатываемых в данный момент времени квантовых компьютеров. Технология КРК при обмене сгенерированными истинно случайными битовыми последовательностями между удаленными пользователями опирается на фундаментальные принципы квантовой механики, а не на сложность решения ряда математических задач. Поэтому такой метод обеспечения защиты информации не зависит от вычислительных мощностей злоумышленника и может обеспечить абсолютную секретность передаваемых данных [1, 2].

Главным ограничением современных квантово-криптографических систем является расстояние передачи квантового сигнала, у которого существует предел из-за поглощения фотонов в среде оптического волокна [3]. На данный момент максимальный продемонстрированный диапазон составляет несколько сотен километров [4]. В то же время

использование низкоорбитальных космических аппаратов позволяет обойти главное ограничение волоконной квантовой криптографии и соединить абсолютно защищенным каналом связи любые точки планеты [5].

Работы, в которых описано применение научного спутника *Micius* в качестве промежуточного доверенного узла, демонстрируют возможность создания глобальной сети КРК [6–9]. Однако практическая реализация подобных спутниковых систем по-прежнему сталкивается с рядом инженерно-технических проблем, такими как большие размеры и вес наземных оптических станций, необходимых для приема квантовых сигналов. В данном исследовании мы сообщаем о результатах моделирования процедуры КРК по линии «космос–земля» на основе сеанса квантовой связи между спутником *Micius* и портативной приемной наземной станцией. Вес станции составляет 150 кг, что позволяет разместить ее в черте мегаполиса, например, на крыше зданий государственных органов и финансовых учреждений.

МОДЕЛЬ СПУТНИКОВОГО
КВАНТОВОГО КАНАЛА СВЯЗИ

Выбор сценария сеанса распределения ключей

Для моделирования выберем из существующих вариантов [10] наиболее оптимальный сценарий КРК с нисходящей линией связи, т. е. когда передатчик, установленный на спутнике, посылает информационные сигналы на Землю. В этом случае основной причиной потерь в канале связи является дифракционная расходимость излучения, которая зависит от длины волны лазерного источника, а также размера и конструкции передающей оптической системы. Отклонение лазерного луча от первоначальной траектории, вызванное влиянием атмосферной турбулентности, происходит в самом конце пути передачи (в приземном слое атмосферы толщиной 20 км), где размер пучка из-за дифракции обычно намного больше, чем его отклонение. Следовательно, нисходящая линия характеризуется меньшим расширением луча по сравнению с восходящей и, таким образом, имеет более высокую эффективность связи.

Характеристики информационного канала также зависят от типа орбиты космического аппарата, которые делятся по орбитальной высоте на три основных класса: низкая околоземная орбита (500—2000 км), средняя околоземная (2000—36000 км) и геостационарная орбиты (> 36000 км). Для нашего случая оптимальным будет расположение спутника на низкой орбите (на высоте порядка 500 км), преимущества которой заключаются в меньших оптических потерях и меньшей стоимости достижения, а также успешной эксплуатации по сравнению с более высокими орбитами. Для снижения уровня фоновых шумов канал КРК работает только в ночное время. Поэтому была выбрана круговая солнечно-синхронная полуночная орбита, пересекающая экватор примерно в полночь по местному времени, тем самым оптимизируя время, проведенное в тени Земли.

Оценка длины канала

Представленный в работе метод анализа характеристик канала квантовой связи отличается от взятой за основу модели [11] тем, что учитывает реальные значения эффективности оптической системы и детекторов одиночных фотонов, которые были определены экспериментальным путем. Для того чтобы при помощи математической модели [11] определить эффективность нашего спутникового канала КРК, необходимо изначально рассчитать зависящее от времени расстояние между передатчиком и приемником, а также угол возвышения спутника над горизонтом. Рассмотрим наилучший вариант прохождения спутника — через зенитную точку над станцией наблюдения. Здесь и далее все вычисления выполнены с учетом того, что в качестве передающего узла выступает первый в мире космический аппарат для КРК — китайский спутник Micius.

Угловая скорость спутника на низкой околоземной орбите определяется выражением

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{R}} - \omega_E \cos \beta, \tag{1}$$

где g — ускорение свободного падения, R — расстояние от центра Земли до космического аппарата, ω_E — угловая скорость Земли, β — угол наклона орбиты космического аппарата.

Численные значения параметров орбиты спутника приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры орбиты спутника Micius

h , км	R_E , км	R , км	β , °	g , м·с ⁻²	ω_E , рад·с ⁻¹	ω , рад·с ⁻¹
500	6371	6871	97.3	9.8	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$120.4 \cdot 10^{-5}$

Зависимость угла возвышения спутника над горизонтом от времени рассчитана, исходя из простых геометрических соображений:

$$\theta_{el}(t) = \arccos \left[\frac{\sin^2(\omega t)}{\sqrt{1 + \left(\frac{R_E}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_E}{R}\right)\cos(\omega t)}} \right], \tag{2}$$

где R_E — радиус Земли.

Затем была определена зависимость расстояния между спутником и наземной станцией от времени:

$$d(t) = -R_E \sin(\theta_{el}(t)) + \sqrt{R_E^2 \sin^2(\theta_{el}(t)) + 2R_E h + h^2}, \tag{3}$$

где h — высота орбиты космического аппарата.

При моделировании необходимо учесть, что сеанс распределения ключей возможен не на всей траектории прохождения спутника над пунктом наблюдения, т. к. наземной станции необходимо некоторое время, чтобы навестись на объект слежки.

На рис. 1 показаны зависимости угла места спутника и расстояния до него от времени, полученные для зенитного прохода. Результаты представлены для того времени, когда спутник находился в поле зрения наземной станции, т. е. когда угол возвышения над горизонтом составлял свыше 20°.

Из графиков, представленных на рис. 1, видно, что расстояние между спутником и приемником уменьшается с увеличением угла места. Строго говоря, лишь проход спутника через зенитную точку обеспечивает максимальную продолжительность квантовой связи и наименьшую длину канала. В нашем случае длительность сеанса составила примерно 270 с, а расстояние «спутник—Земля» варьировалось

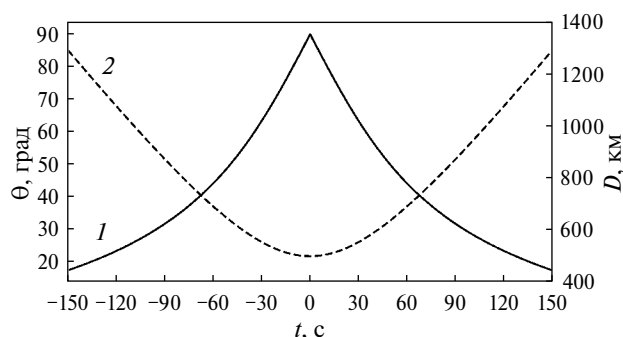


Рис. 1. Угол возвышения спутника (1, сплошная кривая) и расстояние до него (2, штриховая кривая).

от 500 до 1200 км соответственно. Для более наглядного представления полученные зависимости симметрично выровнены относительно наибольшего угла восхождения (зенитного положения), что соответствует нулевому времени.

Оценка потерь в канале связи

Потери в канале квантовой связи между космическим аппаратом и наземной приемной станцией динамически изменяются в ходе сеанса КРК, что существенно отличает этот метод от распределения ключей по оптическому волокну. При оценке уровня потерь в линии спутниковой квантовой связи необходимо учитывать следующие факторы:

- 1) дифракцию луча;
- 2) атмосферное поглощение и рассеяние;
- 3) эффективность оптического тракта приемного модуля;
- 4) квантовую эффективность детекторов одиночных фотонов.

Как правило, наибольший вклад в суммарное ослабление сигнала вносят дифракционные потери, которые зависят от изменяющейся протяженности канала. Кроме того, меняющийся со временем угол места приводит к различной эффективной толщине атмосферы, что в свою очередь отражается на коэффициенте пропускания света.

Потери из-за дифракции были рассчитаны по формуле

$$\eta_{dif}(t) = \frac{eD_t^2}{(\gamma d(t))^2}, \quad (4)$$

где e — коэффициент обструкции приемного телескопа, D_t — диаметр приемного телескопа, γ — угловая расходимость лазерного источника, d — длина канала связи.

Следующее немаловажное влияние на ослабление оптического сигнала оказывают потери на прохождение излучения сквозь толщу атмосферы. Для точной

оценки необходимо учесть явления поглощения и рассеяния.

Рассеяние лазерного излучения на осадках различных типов таких, как дождь, снег, туман, пыль, дымка, является одной из основных причин ослабления сигнала. Присутствие таких частиц в воздухе приводит к угловому перераспределению светового потока и уменьшению дальности его распространения. Каждый тип рассеяния определяется физическим размером частиц по отношению к длине волны лазерного излучения.

Рэлеевское рассеяние — это упругое рассеяние излучения, связанное с молекулами воздуха, которые значительно меньше по размеру, чем длина волны. Коэффициент молекулярного рассеяния рассчитывается согласно формуле

$$\sigma(\lambda) = \frac{8\pi^3(n^2 - 1)}{3N\lambda^4} \cdot \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta}, \quad (5)$$

где n — показатель преломления среды, N — число молекул в единице объема, λ — длина волны излучения, δ — фактор деполяризации рассеянного излучения.

По формуле (5) видно, что искомый коэффициент обратно пропорционально зависит от четвертой степени длины волны. Это означает, что при использовании информационного сигнала с $\lambda = 850$ нм можно пренебречь энергетическими потерями за счет рэлеевского рассеяния.

Еще один тип рассеяния происходит на частицах аэрозоля, которые больше, чем молекулы, но достаточно малы, чтобы оставаться в воздухе на протяжении длительного периода времени — это рассеяние Ми. Размеры аэрозольных частиц в атмосфере колеблются в диапазоне от 2 нм до 100 мкм. Для оценки затухания сигнала, вызванного аэрозолями, необходимо учитывать их состав, концентрацию и распределение. Из-за значительных экспериментальных трудностей, связанных с определением всех этих параметров, были созданы модели, описывающие аэрозольные условия в зависимости от метеорологических или локальных параметров окружающей среды. Одна из таких моделей, предложенная авторами работы [12], описывает затухание сигнала в атмосфере выражением

$$\alpha(\lambda) = \frac{3.91}{V} \left(\frac{\lambda}{550} \right)^{-q}, \quad (6)$$

где V — метеорологическая оптическая дальность, q — параметр, зависящий от метеорологической оптической дальности следующим образом:

$$q = \begin{cases} 1.6 & V > 50 \text{ км} \\ 1.3 & 6 \text{ км} < V < 50 \text{ км} \\ 0.16V + 0.34 & 1 \text{ км} < V < 6 \text{ км} \\ V - 0.5 & 0.5 \text{ км} < V < 1 \text{ км} \\ 0 & V < 0.5 \text{ км} \end{cases}. \quad (7)$$

Чтобы учесть тот факт, что свет проходит большее расстояние через атмосферу у горизонта, чем в зените, воспользуемся соотношением Янга–Ирвина, которое авторы вывели в работе [13] для связи воздушной массы с углом места. Под воздушной массой в данном случае понимают длину пути через атмосферу. Уравнение

$$f(\theta_{el}) = \csc(\theta_{el}) \cdot (1 - 0.0012 \cdot \text{ctg}^2(\theta_{el})) \tag{8}$$

предполагает использование истинного зенитного угла, т. е. угла, отсчитываемого от горизонта к наблюдаемому объекту в отсутствие влияния рефракции атмосферы.

С учетом всего вышеизложенного итоговая эффективность канала была определена с помощью выражения

$$\eta(t) = \frac{eD_t^2}{(\gamma d(t))^2} \times 10^{-0.4\alpha \cdot \csc(\theta_{el}(t)) (1 - 0.0012 \text{ctg}^2(\theta_{el}(t)))} \eta_{opt} \eta_{det}, \tag{9}$$

где η_{opt} — оптическая эффективность приемного модуля, η_{det} — квантовая эффективность детекторов одиночных фотонов.

В табл. 2 представлены все необходимые параметры для оценки суммарных потерь при использовании приемной оптической станции с апертурой 300 мм.

Для более наглядного представления информации выразим потери, рассчитанные по формуле (9), в дБ:

$$\eta_{link}(t) = -10 \lg(\eta(t)). \tag{10}$$

По графикам, представленным на рис. 2 можно определить, что разница потерь для положения спутника на краю траектории ($\theta_{el} = 20^\circ$, $t = 135$ с) и в зените ($\theta_{el} = 90^\circ$, $t = 0$ с) составляет 9 дБ для наилучших погодных условий и 15 дБ для наихудших.

Таблица 2. Параметры для оценки суммарных потерь в линии связи

Апертура, D_t , м	Обструкция, e	Расходимость, γ , рад	Коэф. экстинкции атмосферы, α	Эффективность оптики, η_{opt}	Эффективность детекторов, η_{det}
0.3	0.81	10^{-5}	0.1–1	0.5	0.62

Таблица 3. Параметры для моделирования сеанса распределения ключей

Тип импульса	Интенсивность, фотон·имп ⁻¹	Вероятность отправки, p	Частота импульсов, f , МГц	Фоновый шум, Y_0 , клик·с ⁻¹	Ошибка детектирования, e_{det}
Сигнал, μ	0.8	0.50	100	250	0.01
Приманка, ν	0.1	0.25			
Вакуум, λ	0	0.25			

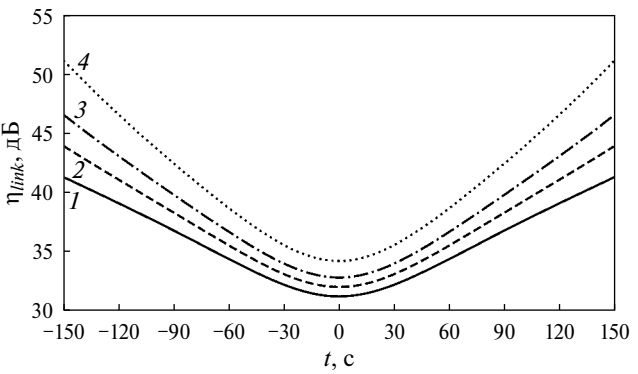


Рис. 2. Суммарные потери в линии связи в случае отличных погодных условий (1, сплошная кривая), хороших (2, штриховая кривая), средних (3, штрихпунктирная кривая), плохих (4, пунктирная кривая).

Передача однофотонного сигнала по линии связи «спутник–Земля»

Для оценки ключевых параметров сеанса КРК была использована модель, представленная в работе [14]. Согласно этой модели, передача i -фотонного состояния по каналу связи, описывается выражением

$$\eta_i(t) = 1 - (1 - \eta(t))^i, \tag{11}$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$

Согласно теории, число фотонов в каждом слабом когерентном импульсе лазерного источника имеет распределение Пуассона [6]. В нашем случае при реализации протокола BB84 Decoy State сигнальные импульсы имеют интенсивность сигнала $\mu = 0.8$, состояния-приманки — $\nu = 0.1$ и состояния вакуума — $\lambda = 0$, которые испускаются случайным образом с вероятностями $p_s = 0.5$, $p_d = 0.25$ и $p_v = 0.25$ соответственно.

Величина фонового шума Y_0 , который представляет собой темновые срабатывания детектора, была определена экспериментальным путем при

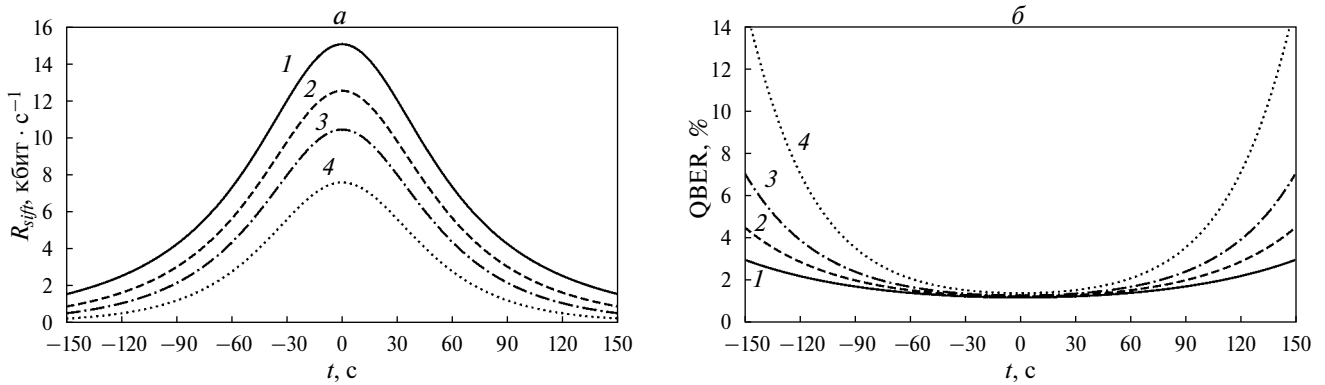


Рис. 3. Скорость генерации просеянного ключа (а) и коэффициент квантовых битовых ошибок (б) в случае отличных погодных условий (1, сплошная кривая), хороших (2, штриховая кривая), средних (3, штрихпунктирная кривая), плохих (4, пунктирная кривая).

сопровождении спутника с выключенным передатчиком КРК. Уровень шума был постоянным на протяжении всего сеанса связи и составил 250 кликов/с для наземной станции с апертурой 300 мм.

Кроме того, ошибка детектирования (вероятность попадания фотона в ошибочный детектор) e_{det} , вызванная точностью измерений приемника, не зависела от расстояния и составила порядка 1 %. Значения, использованные для моделирования сеанса КРК, перечислены в табл. 3.

Скорость генерации просеянного ключа R_{sift} и коэффициент квантовых битовых ошибок QBER были рассчитаны с учетом параметров оптической линии связи, а также технических характеристик устройств Алисы и Боба по оценочным выражениям, предложенным в работе [14]:

$$R_{sift}(t) = \frac{1}{2} f p_s \left(Y_0 + 1 - e^{-\mu \eta_1(t)} \right), \quad (12)$$

$$QBER(t) = \frac{1}{2} \frac{f p_s \left(e_0 Y_0 + e_{det} \left(1 - e^{-\mu \eta_1(t)} \right) \right)}{R_{sift}(t)}, \quad (13)$$

где f — частота следования импульсов, e_0 — ошибка, равная 0.5 для протокола BB84 Decoy State, $\eta_1(t)$ — эффективность передачи однофотонного состояния.

На рис. 3 представлены расчетные значения R_{sift} и QBER для зенитного пролета спутника в зависимости от погодных условий. Видно, что скорость распределения просеянного ключа и коэффициент ошибок имеют сильную зависимость от угла места и изменяются неравномерно по ходу проведения сеанса КРК.

Оценка длины ключа

Длину просеянного ключа l_{sift} после процедуры сверки базисов можно определить, исходя из информации о скорости его распределения между абонентами, а также длительности сеанса связи:

$$l_{sift} = \int_{t_1}^{t_2} R_{sift} dt, \quad (14)$$

где t_1 и t_2 — время начала и окончания сеанса КРК, соответственно.

Финальный же ключ пользователи получают из просеянного после выполнения ряда процедур и математических операций по коррекции ошибок и усилению секретности. Нижний предел длины секретного ключа l_{sec} оценивается выражением

$$l_{sec} \geq N p_s q \left(Q_1 (1 - H_2(e_1)) - \varepsilon Q_\mu H_2(E_\mu) \right), \quad (15)$$

где N — общее количество импульсов, излучаемых источником, p_s — вероятность испускания сигнального импульса, q — ошибка выбора базиса (для протокола BB84 Decoy State $q = 0.5$), Q_1 — усиление однофотонных состояний, Q_μ — усиление состояний сигнала с интенсивностью μ , $H_2(p)$ — функция бинарной энтропии Шеннона, e_1 — коэффициент ошибок однофотонных состояний, E_μ — среднее значение квантовых битовых ошибок за сеанс, ε — коэффициент эффективности коррекции ошибок, равный 1.44 [15].

Для того, чтобы определить длину ключа, необходимо знать, от чего зависят и как рассчитываются величины, входящие в состав выражения (15). Например, под бинарной энтропией Шеннона понимают меру неопределенности случайной величины, принимающей значения 0 и 1. Она показывает количество информации, содержащейся в сообщении, и определяется выражением

$$H_2(p) = -p \log_2(p) - (1-p) \log_2(1-p), \quad (16)$$

где p — вероятность того, что случайная бинарная величина равна 1.

Если значение p близко к 0 или 1, то энтропия Шеннона будет близка к 0. Это означает, что сообщение содержит мало информации и практически

известно. Если же вероятность p равна 0.5, то энтропия будет максимальна и равна 1.

Важным параметром является вероятность обнаружения на стороне Боба i -фотонного состояния, посланного Алисой, Y_i (здесь и далее $i = 1$). Эта величина зависит от уровней фонового шума Y_0 и полезного квантового сигнала η_i :

$$Y_i = Y_0 + \eta_i - Y_0 \eta_i \approx Y_0 + \eta_i. \tag{17}$$

Усиление i -фотонного состояния Q_i представляет собой произведение вероятности того, что Алиса отправит i -состояние в соответствии с распределением Пуассона и вероятности события обнаружения этого состояния Бобом:

$$Q_i = Y_i \frac{\mu^i}{i!} e^{-\mu}. \tag{18}$$

Частота ошибок i -фотонного состояния e_i определяется выражением

$$e_i = \frac{e_0 Y_0 + e_{det} \eta_i}{Y_i}, \tag{19}$$

где e_0 — частота ошибок фона, равная 0.5, т. к. фон случаен.

Усиление состояний сигнала Q_μ с интенсивностью μ вычисляется по формуле

$$Q_j = \sum_{i=0}^\infty Y_i \frac{\mu^i}{i!} e^{-\mu} = Y_0 + 1 - e^{-\eta_i \mu}. \tag{20}$$

Среднее значение квантовых битовых ошибок за сеанс E_μ :

$$E_\mu = \sum_{i=0}^\infty e_i Y_i \frac{\mu^i}{i!} e^{-\mu} = e_0 Y_0 + e_{det} (1 - e^{-\eta_i \mu}). \tag{21}$$

В табл. 4 представлены итоговые результаты моделирования сеанса КРК для случая пролета спутника над наземной станцией через зенит (сеанс начинается, когда спутник достигает угловой высоты, равной 20°). Значения R_{sift} и QBER из данной таблицы согласовываются с графиками на рис. 3 для временного промежутка от -135 с до 135 с, что соответствует длительности сеанса КРК 270 с.

Таблица 4. Результаты моделирования сеанса распределения ключей для случая пролета спутника над наземной станцией через зенит

Параметр	Погодные условия			
	Отличные	Хорошие	Средние	Плохие
Коэффициент экстинкции атмосферы, α	0.1—0.3	0.31—0.50	0.51—0.70	0.71—1.00
Потери в канале, η_{link} , дБ	31—40	32—43	33—45	34—49
Скорость генерации ключа, R_{sift} , кбит·с ^{−1}	1.9—15.0	1.2—12.6	0.7—10.4	0.3—7.6
Длина просеянного ключа, l_{sift} , кбит	2000	1582	1245	830
Длина секретного ключа, l_{sec} , кбит	456	310	192	36
QBER, %	1.20—2.60	1.24—3.64	1.29—5.34	1.4—10.7

Описание оптического приемного модуля системы КРК

Оптическая схема наземного приемного модуля для регистрации однофотонных сигналов со спутника показана на рис. 4а. Данный модуль объединяет в себе следующие функциональные узлы:

- 1) телескоп Шмидта–Кассегрена (SCT) с фокусным расстоянием 3 м и апертурой 0.3 м для наведения и слежения за космическими аппаратами;
- 2) модуль анализа и обработки оптических сигналов (APS), где разделяются квантовый и опорный сигналы от спутника;
- 3) поляризационный анализатор (РА), представляющий собой блок декодера по протоколу BB84;
- 4) блок электроники с детекторами одиночных фотонов (SPD) для регистрации сигнального излучения;
- 5) телескоп-гид (GT) для первичного грубого наведения на спутник;
- 6) блок приема опорного сигнала (SCM) для синхронизации времени отправки и приема квантовых состояний.

Принцип работы приемного модуля заключается в следующем. Когда спутник выходит из тени Земли, в систему автоматического наведения и сопровождения наземной станции передаются TLE-координаты космического аппарата для начала процедуры отслеживания целевого объекта. TLE (Two-Line Element set) — это формат описания орбитальных параметров и прогнозирования положений и скоростей искусственных спутников Земли в режиме реального времени. Опорно-поворотное устройство станции осуществляет поворот оптико-механического блока по заданному TLE-координатами направлению. Начинается процедура грубого слежения за спутником, в ходе которой происходит удержание целевой точки в поле зрения камеры телескопа-гида за счет лишь прецизионной механики, позволяющей добиться плавного и равномерного ведения трубы телескопа. Далее включается наземный лазерный маяк с длиной волны 671 нм, работающий в непрерывном режиме. После обнаружения этого сигнала

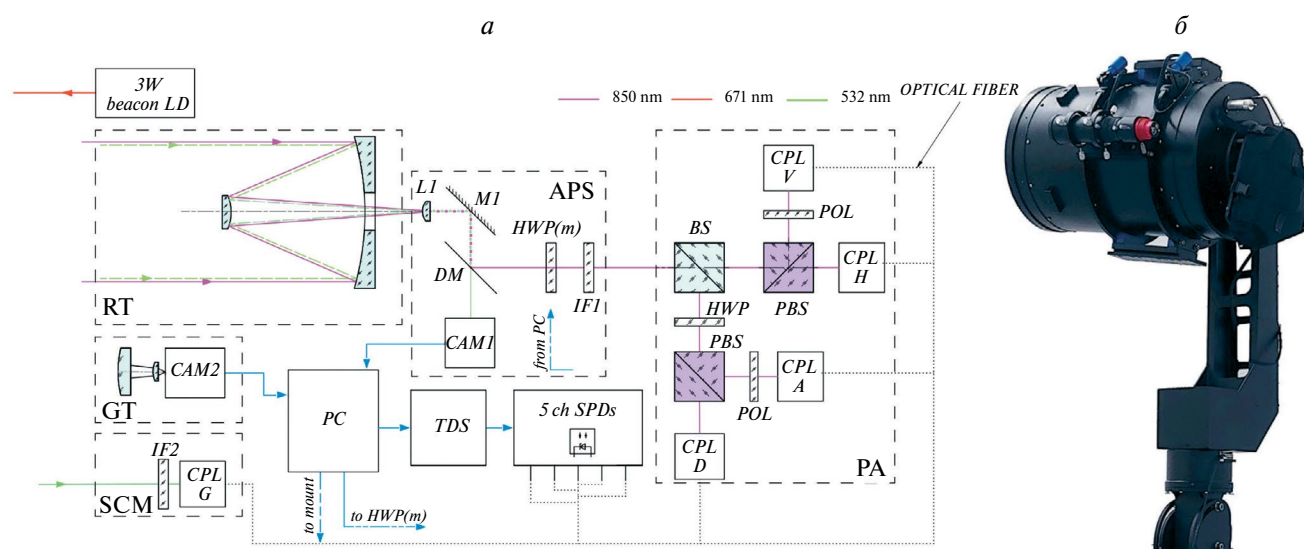


Рис. 4. Наземная оптическая станция [11]: оптическая схема (а) и внешний вид (б).

системой наведения спутника, космический аппарат активирует свой лазер-маяк с длиной волны 532 нм и частотой следования импульсов 10.7 кГц. Это излучение также используется приемным терминалом для синхронизации отправленных и принятых квантовых состояний. Передача квантового сигнала на длине волны 850 нм начинается не ранее, чем спутник поднимется на 20° над горизонтом. Собранный телескопом Шмидта–Кассегрена (SCT) излучение разделяется по спектру дихроичным зеркалом (DM). Сигнал маяка проходит сквозь данное зеркало без отражения и попадает на матрицу камеры (CAM1), обеспечивающей обратную связь для контура точного наведения. В данном случае специальный алгоритм вычисляет положение центра лазерного пятна относительно центра матрицы и на основе полученных значений отклонений корректирует скорость поворота оптико-механического блока. Квантовый же сигнал, отражаясь от дихроичного зеркала, проходит через набор моторизованных волновых пластин (CP(m)), предназначенных для компенсации поворота плоскости поляризации фотонов, узкополосный интерференционный фильтр (IF1) и попадает в блок дешифратора по протоколу BB84 (PA). Там фотоны случайным образом проходят в одно из плеч светоделительного куба (BS), который делит падающий на него поток излучения в соотношении 50:50, реализуя тем самым пассивный выбор измерительного базиса. В каждом из базисов расположен поляризационный светоделительный куб (PBS), который разделяет ортогональные поляризационные состояния на два канала. Для увеличения коэффициента экстинкции поляризации и, соответственно, уменьшения уровня квантовых битовых ошибок, в отражающем плече такого куба дополнительно установлен поляризатор (POL). Таким образом, попадая в один из четырех каналов, сигнал при помощи коллиматора

заводится в оптическое волокно и по нему направляется на приемную площадку детектора одиночных фотонов (SPD). При регистрации фотона детектор посылает электрический импульс на время-цифровой преобразователь (TDC), который фиксирует время срабатывания детектора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описана мобильная наземная оптическая станция для приема квантовых сигналов со спутника, разработанная с учетом требований к миниатюризации. Вес станции составляет 150 кг, что позволяет разместить ее и протестировать на крышах зданий в черте мегаполиса.

Осуществлено математическое моделирование процедуры спутникового квантового распределения ключей, выполнена оценка длины секретного ключа и уровня ошибок в ходе сеанса квантовой связи между спутником Micius и нашим наземным приемным терминалом. Полученные результаты показывают перспективу использования оптических станций малого формата для решения задач спутниковой квантовой криптографии. Применение таких портативных станций позволит в будущем развернуть глобальную квантовую сеть. Кроме того, наш оптический модуль может быть использован в качестве приемного терминала для высокоскоростной космической лазерной связи.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Стратегический проект «Квантовый Интернет»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трушечкин А.С., Киктенко Е.О., Кронберг Д.А., Федоров А.К. // УФН. 2021. Т. 191. № 1. С. 93; Trushechkin A.S., Kiktenko E.O., Kronberg D.A., Fedorov A.K. // Phys. Usp. 2021. V. 64. No. 1. P. 88.
2. Балыгин К.А., Кулик С.П., Молотков С.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 2. С. 128; Balygin K.A., Kulik S.P., Molotkov S.N. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 2. P. 128.
3. Курочкин В.Л., Неизвестный И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 195; Kurochkin V.L., Neizvestnyj I.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 173.
4. Wang S., Yin Z.Q., He D.Y. et al. // Nature Photonics. 2022. V. 16. No. 2. P. 154.
5. Хмелев А.В., Дуплинский А.В., Майборода В.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 17. С. 46; Khmelev A.V., Duplinsky A.V., Mayboroda V.F. et al. // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 12. P. 858.
6. Liao S.K., Cai W.Q., Liu W.Y. et al. // Nature. 2017. V. 549. No. 7670. P. 43.
7. Yin J., Li Y.H., Liao S.K. et al. // Nature. 2020. V. 582. No. 7813. P. 501.
8. Liao S.K., Cai W.Q., Handsteiner J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. No. 3. Art. No. 030501.
9. Liao S.K., Yong H.L., Liu C. et al. // Nature Photonics. 2017. V. 11. No. 8. P. 509.
10. Bedington R., Arrazola J.M., Ling A. // NPJ Quantum Inf. 2017. V. 3. Art. No. 30.
11. Khmelev A.V., Ivchenko E.I., Miller A.V. et al. // Entropy. 2023. V. 25. No. 4. Art. No. 670.
12. Kim I.I., McArthur B., Korevaar E.J. // Proc. SPIE. 2001. V. 4214. P. 26.
13. Young A.T., Irvine W.M. // Astron. J. 1967. V. 72. No. 8. P. 945.
14. Ma X., Qi B., Zhao Y., Lo H.K. // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. No. 1. Art. No. 012326.
15. Kiktenko E.O., Trushechkin A.S., Lim C.C.W. et al. // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. No. 4. Art. No. 044017.

Ground station efficiency for quantum communications

K. A. Barbyshev^{1,2*}, A. V. Duplinsky^{1,3}, A. V. Khmelev^{1,3}, V. L. Kurochkin^{1,4}

¹QSpace Technologies LLC, Moscow, 143026, Russia

²National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russia

³HSE University, Moscow, 101000, Russia

⁴National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

*e-mail: k.barbyshev@goqrates.com

We investigated the possibility of practical implementation of a quantum communication link for encryption key distribution between a Micius satellite and a mobile ground optical station. Thanks to theoretical estimation numerical values of the main parameters of such a communication link are obtained: total loss, key generation rate and secret key length, as well as quantum bit error rate.

Keywords: satellite quantum cryptography, quantum key distribution, encryption key, ground station

УДК 535

ОПТИМИЗИРОВАННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ СЛЕДОВАНИЯ СПУТНИКОВОГО КВАНТОВОГО СИГНАЛА

© 2024 г. А. Н. Чернов^{1, 2, 3*}, А. В. Хмелев^{1, 2, 3}, В. Л. Курочкин^{1, 2, 3, 4}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Долгопрудный, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий», Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «КуСпэйс Технологии», Москва, Россия

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

* e-mail: chernov.an@phystech.edu

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Разработан метод восстановления тактовой частоты лазерных импульсов, необходимого для синхронизации переданных со спутника и зарегистрированных на наземной станции квантовых состояний. Рассмотрено экспериментальное моделирование сеанса квантового распределения ключей между спутником и наземной станцией. Данные, полученные в ходе эксперимента, были использованы для проверки метода восстановления частоты следования.

DOI: 10.31857/S0367676524060206, EDN: PFLRJW

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые коммуникации — это совокупность инструментов и методов квантового распределения ключа (КРК) с последующей передачей зашифрованной им информации по классическим каналам связи. Секретность информации, отправленной таким способом, гарантируется законами квантовой физики. В основе КРК лежит невозможность измерения сигнала без внесения изменений, а значит любая попытка «подслушать» сигнал будет обнаружена [1].

Все системы КРК можно разделить на два класса по типу используемого канала связи: оптоволоконные системы КРК и системы, распределяющие квантовый ключ в открытом пространстве [2–7]. В настоящее время наибольшее распространение получили оптоволоконные системы КРК. Однако ввиду значительного поглощения сигнала в оптоволокне с расстоянием, спутниковое КРК считается перспективным способом надежно и эффективно проводить квантово-защищенные сеансы связи на масштабах планеты.

Для реализации спутниковой квантовой связи необходимы сопутствующие технологии и наработки. Так синхронизация времени, которая использует лишь сигналы, зарегистрированные детекторами одиночных фотонов (квантовые сигналы), упростит

и ускорит работу по созданию спутника квантовой связи.

Временная синхронизация — важный аспект КРК [8–11], эта процедура позволяет двум удаленным пользователям правильно сгенерировать секретный ключ. Под временной синхронизацией квантовых сигналов понимается установление соответствия между номерами позиций отправленных и зарегистрированных импульсов. Синхронизация называется временной, потому что эта задача сводится к согласованию хода часов передатчика и приемника.

Существует три принципиально разных подхода к временной синхронизации квантовых сигналов: световая синхронизация [8, 9], синхронизация на базе глобальной навигационной спутниковой системы [10], и электронная синхронизация [11].

Световая синхронизация основывается на использовании оптических сигналов и предполагает наличие того же оборудования, которое применяется для проведения сеансов КРК. На сегодняшний день существует два подхода к световой синхронизации. Первый подход использует дополнительный источник импульсов синхронизации [7, 9], в то время как во втором подходе временная синхронизация производится лишь за счет квантовых сигналов, зарегистрированных в ходе сеанса КРК [8]. Исследования, проводимые в этой работе, направлены

на реализацию второго подхода световой синхронизации, потому что его применение позволит избежать использования дополнительных устройств и оптимизирует разработку спутника.

Сопоставление квантовых сигналов осложнено шумами, потерями и нестабильностью частоты следования сигналов. Нестабильность частоты объясняется в основном нестабильностью тактовой частоты кварцевых генераторов, джиттером лазеров и приемного устройства. В случае КРК со спутника добавляется доплеровский сдвиг частоты следования, вызванный относительным движением спутника и приемника.

Соответствие позиций отправленных и принятых информационных сигналов можно получить, сопоставляя моменты времени их регистраций и отправлений. Однако прежде, чем переходить к их сопоставлению, необходимо выделить в принятых сигналах информационные и определить позиции потерянных из-за затухания в атмосфере квантовых состояний. Предлагаемое в данной работе решение этой проблемы — процедура восстановления частоты следования квантовых сигналов.

Таким образом, после восстановления тактовой частоты передаваемых импульсов, для завершения временной синхронизации остается присвоить квантовым сигналам номер их позиции в очереди испускания.

В данной работе рассматривается метод восстановления частоты следования переданных квантовых состояний, зарегистрированных в ходе сеанса КРК между спутником и наземной станцией. Изучаются возможности по оптимизации различных этапов алгоритма восстановления. Также данная работа затрагивает процесс моделирования сеанса КРК со спутником на основе полуэмпирической модели.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕАНСА
КРК СО СПУТНИКОМ

Для тестирования предлагаемого метода восстановления частоты следования сигналов используются моменты времени регистрации квантовых сигналов, полученных в ходе сеанса КРК. С этой целью был разработан экспериментальный стенд (рис. 1),

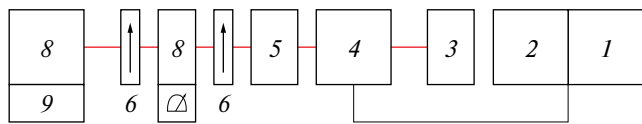


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — генератор импульсов, 2 — частотный модулятор, 3 — лазерный диод, 850 нм, 4 — амплитудный модулятор, 5 — аттенюатор, 6 — поляризатор, 7 — полуволновая пластинка с электроприводом, 8 — детектор одиночных фотонов, 9 — время-цифровой преобразователь.

моделирующий сеанс КРК со спутником, проходящим через зенит наземной станции.

Рассмотрим подробно этапы моделирования спутникового КРК. При помощи лазерного диода 3, генератора импульсов 1 и амплитудного модулятора 4 создавались короткие световые импульсы. Затем эти импульсы системой аттенюаторов 5 ослаблялись до однофотонного уровня. Система из двух поляризаторов 6 и полуволновой пластинки с электроприводом 7 моделировала потери в атмосфере, зависящие от времени. После прохождения через нее импульсы направлялись на детектор одиночных фотонов 8. Моменты регистрации сигналов записывались время-цифровым преобразователем 9 с дискретизацией 1 пс. Частотный модулятор задавал доплеровское смещение частоты следования в диапазоне 100 МГц ± 2 кГц, отвечающее данному пролету. Параметры моделируемых квантовых сигналов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры моделируемых квантовых сигналов

Частота следования f_0 , МГц	100
Модуляция частоты Δf , кГц	2.2
Длительность импульса, нс	2.4
Энергия в импульсе (доля от энергии одного фотона, рассчитанной для используемой длины волны)	0.8

Параметры пролета были получены с помощью полуэмпирической модели, описанной в работе [12]. Используя данную модель, было рассчитано расстояние от спутника до приемной станции в течение моделируемого сеанса КРК. На основе полученных данных были вычислены потери сигнала в атмосфере, зависящие от времени. Также была рассчитана скорость спутника относительно приемника, которая необходима для учета влияния эффекта Доплера.

Следует отметить, что в данном эксперименте для моделирования квантового сигнала достаточно было использовать только одну из четырех возможных поляризаций, рассматривая системы КРК на базе протокола BB84 с поляризационными состояниями [7]. Такая схема эксперимента оправдана, потому что при восстановлении частоты следования квантовых сигналов используются только моменты времени их регистраций. Также предложенная схема эксперимента не нацелена на выполнение всех этапов временной синхронизации, так как использовался лишь один тип квантовых состояний с одинаковым средним числом фотонов в импульсе [7, 8].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ СЛЕДОВАНИЯ

Процедура восстановления частоты следования квантовых сигналов подразумевает компенсацию дрейфа частоты следования, объясняемого разными причинами. Таким образом, нужен общий подход, который за счет обработки времен зарегистрированных квантовых сигналов, будет устранять частотный дрейф независимо от природы вызывающих его явлений.

С этой целью нами предложен эффективный метод преобразования полученной частоты следования к частоте испускания сигналов со спутника на наземную станцию. Согласно этому методу, времена зарегистрированных сигналов преобразуются, используя следующую формулу:

$$\Delta t_i = \int_{t_0}^{t_i} f(t) \cdot \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f(t)} \right) \cdot dt, \quad (1)$$

где Δt_i — временная добавка к времени i -го импульса, $f(t)$ — зависимость частоты следования сигнала от времени, $f = 10^8$ Гц — частота испускания сигналов, t_i — время регистрации i -го импульса. Заметим, что добавка к времени i -го импульса включает в себя добавки всех предыдущих импульсов, поэтому для их эффективного численного вычисления следует использовать кумулятивные [13] методы интегрирования.

Описанный выше подход использует зависимость частоты следования регистрируемых квантовых сигналов от времени. Для нахождения этой зависимости был взят способ, предложенный в работе [8]. Суть метода нахождения частоты следования импульсного периодического сигнала заключается в отыскании максимума следующей функции:

$$\text{amp} = \left\| \sum_i^N (\cos(\varphi_i), (\sin(\varphi_i))) \right\|, \quad (2)$$

где $\varphi_i = 2\pi f t_i$, t_i — время регистрации i -го импульса, f — некоторая частота, $\|\dots\|$ — евклидова норма.

Несложно видеть, что если импульсный сигнал периодический, то частоты кратные частоте следования сигналов будут доставлять максимум функции (2). Поэтому для нахождения частоты следования необходимо знать нулевое приближение искомой частоты, чтобы не получить в качестве ответа кратную гармонику. В рассматриваемом случае известна начальная частота следования квантовых сигналов, также несложно оценить максимальный дрейф частоты за все время сеанса связи со спутником.

Несмотря на то, что описанный выше метод уже позволяет устранить дрейф частоты следования квантовых сигналов, можно значительно оптимизировать данный процесс за счет компенсации эффекта Доплера.

Выше было отмечено, что для нахождения частоты следования квантового сигнала необходимо

определить диапазон сканирования частот. Этот диапазон учитывает максимально возможное смещение частоты следования от предполагаемой частоты испускания. В работе [8] величина диапазона поиска частоты составила 12 кГц. Предлагаемый нами метод, за счет компенсации эффекта Доплера на начальном этапе, сокращает длину диапазона сканирования до ~ 200 Гц. Таким образом, имея информацию о положении спутника в течение сеанса связи, можно ускорить процесс поиска частоты следования. Следует отметить, что асимптотическая сложность поиска частоты следования квантовых сигналов линейно зависит от длины диапазона сканирования.

В течение всего сеанса связи наземная приемная станция удерживает спутник в поле зрения [5, 7]. Следовательно, в системе отсчета приемника спутник движется только вдоль прямой, соединяющей их, поэтому в данном случае можно учитывать только продольный эффект Доплера. Также отметим, что скорость спутника относительно приемника много меньше скорости света, что видно на рис. 2, поэтому влияние эффекта Доплера описывается разностью расстояний от спутника до приемника при испускании импульса.

В результате, данные о местонахождении спутника позволяют вычислить моменты испускания импульсов по временам их регистраций, решая следующее уравнение:

$$\tau + \frac{L(\tau)}{c} = t, \quad (3)$$

где c — скорость света, τ — время отправления i -го импульса по часам приемника, t — время регистрации i -го импульса по часам приемника, $L(\tau)$ — временная зависимость расстояния от спутника до приемника.

Описанный способ компенсации эффекта Доплера, несмотря на высокую точность, является вычислительно сложным. В случае регистрации N импульсов компенсация эффекта Доплера заключается в решении N нелинейных уравнений. В данной работе предлагается использовать приближенный подход для компенсации эффекта Доплера. Суть этого метода состоит в изменении времен регистраций каждого импульса так, как будто они были отправлены из одной точки — неподвижного источника. Пусть спутник в течение сеанса КРК «находился» на расстоянии $L(t_0) = L_0$, тогда добавка времени к i -му импульсу имеет вид:

$$\Delta t_i = \frac{L_0 - L_i}{c}, \quad (4)$$

где c — скорость света, L_i — расстояние до спутника в момент регистрации i -го импульса.

Применение данного метода компенсации эффекта Доплера оправдано по двум причинам. Во-первых, расстояние от спутника до приемной станции за время распространения светового импульса не успевает сильно измениться. Во-вторых, данный метод

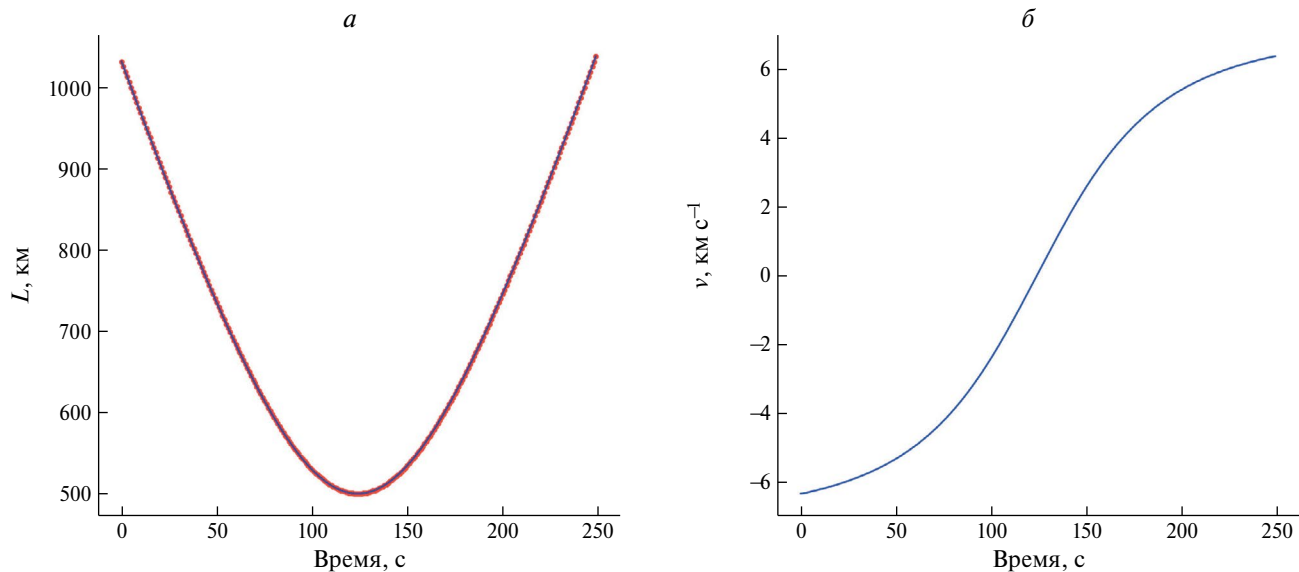


Рис. 2. Расчетное расстояние до спутника, проходящего через зенит наземной станции, используемое при моделировании сеанса КРК: красные точки — данные GPS, синяя кривая — аппроксимация (а). Относительная скорость спутника в течение моделируемого сеанса (б).

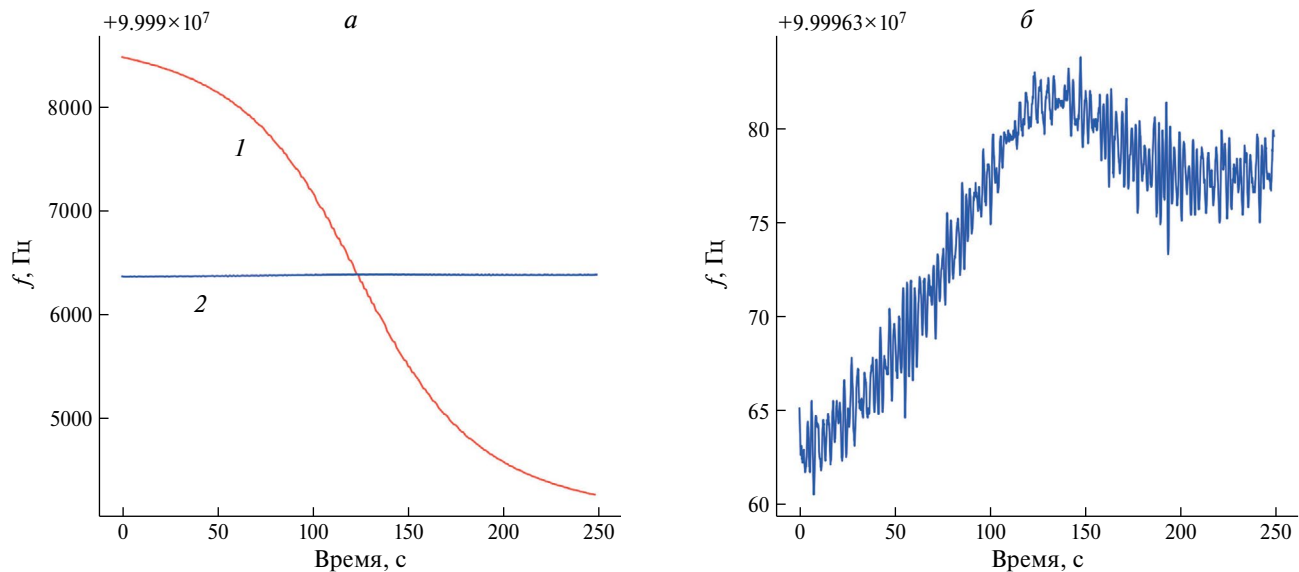


Рис. 3. Сравнение частот следования сигналов, полученных в ходе моделирования сеанса КРК, до (1) и после (2) приближенной компенсации влияния эффекта Доплера (а). Частота следования квантовых сигналов после компенсации эффекта Доплера (б).

выполняет поставленную задачу. После такой частичной компенсации влияния эффекта Доплера, диапазон поиска частот уменьшается на порядок, что показано на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Перечислим итоговые результаты восстановления частоты следования квантовых сигналов, полученных

в ходе эксперимента по моделированию сеанса КРК со спутником.

Временное распределение квантовых сигналов внутри восстановленного периода следования и его аппроксимация функцией Гаусса изображены на рис. 4а. Заметим, что характерная ошибка восстановления периода следования квантовых сигналов ~ 1.21 нс, что почти совпадает с полушириной, используемых в эксперименте импульсов (табл. 1).

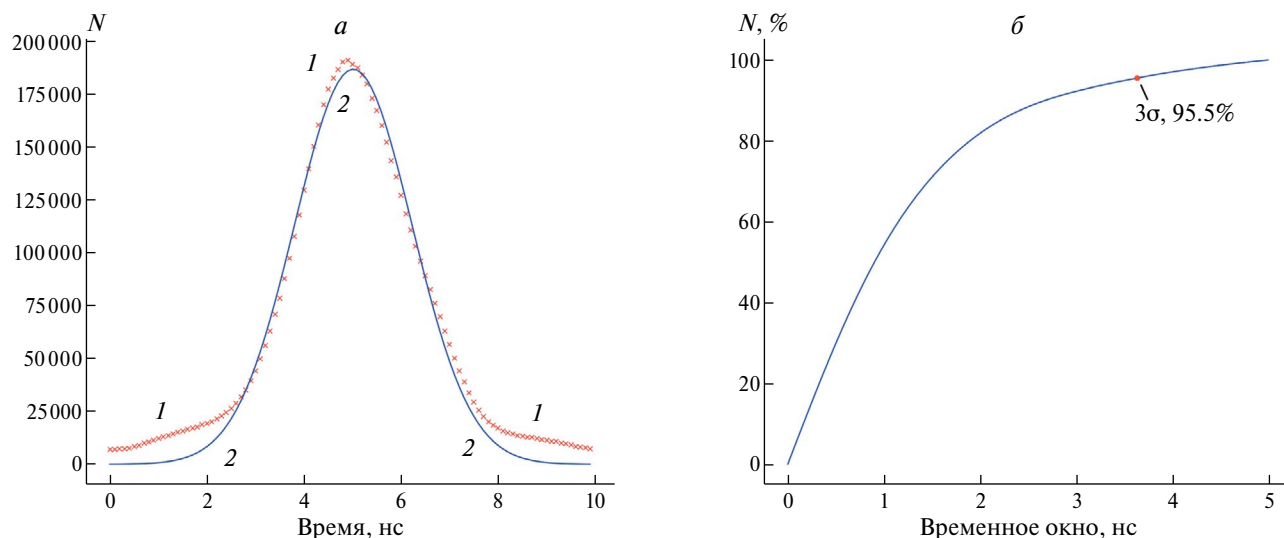


Рис. 4. Временное распределение квантовых сигналов внутри восстановленного периода следования (1, красные кресты) и его аппроксимация (2, синяя кривая) функцией Гаусса $\sigma = 1.21$ (а). Количество сигналов, попавших внутрь временного окна фильтрации, в зависимости от его ширины (б).

Это объясняется тем, что точность восстановления периода следования ограничена длительностью импульса. Ошибка восстановления не меньше полуширины импульса при условии накопления достаточной статистики сигналов. Отметим, что в данном случае основную неточность в восстановление частоты вносит именно длительность импульсов.

На рис. 4б. представлен график количества сигналов, попадающих во временное окно фильтрации в зависимости от его ширины. Внутри временных ворот $\pm 3\sigma$ содержится 95.5 % зарегистрированных сигналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реализован алгоритм восстановления частоты следования квантовых сигналов, отправленных со спутника к наземной станции. Было предложено использовать информацию о местонахождении спутника в течение сеанса КРК для значительного ускорения процесса восстановления частоты следования. Также был сформулирован общий подход к компенсации дрейфа частоты следования, не зависящий от природы явлений, вызывающих этот дрейф.

Для проверки и настройки разработанного алгоритма восстановления частоты следования была собрана экспериментальная установка. С помощью установки был промоделирован сеанс КРК со спутником, проходящим через зенит приемной станции. Точность восстановления частоты следования сигналов, полученных в ходе эксперимента, составила $\sigma = 1.21$ нс. Количество сигналов, попадающих в ворота $\pm 3\sigma \sim 95.5\%$.

Отметим, что реализованный метод восстановления частоты следования квантовых сигналов со спутника не требует использования дополнительного

оборудования на спутнике для выполнения временной синхронизации. Это позволяет уменьшить габариты спутника и его стоимость. Полученные результаты будут учтены в разработке спутниковой квантовой связи.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Стратегический проект «Квантовый Интернет»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wootters W.K., Zurek W.H. // Nature. 1982. V. 299. No. 5886. P. 802.
2. Курочкин В.Л., Кривякин Г.К., Зверев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 10; Kurochkin V.L., Krivyakin G.K., Zverev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 5.
3. Курочкин В.Л., Неизвестный И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 195; Kurochkin V.L., Neizvestnyj I.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 173.
4. Курочкин В.Л., Коляко А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 5; Kurochkin V.L., Kolyako A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 1.
5. Хмелев А.В., Дуплинский А.В., Майборода В.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 17. С. 46; Khmelev A.V., Duplinsky A.V., Mayboroda V.F. et al. // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 12. P. 858.
6. Azuma K., Economou S.E., Elkouss D. et al. // arXiv:2212.10820. 2022.
7. Liao S.K., Cai W.Q., Liu W.Y. et al. // Nature. 2017. V. 549. No. 7670. P. 43.

8. Wang C.Z., Li Y., Cai W.Q. *et al.* // Opt. Express. 2021. V. 29. No. 19. P. 29595.
9. Wang C., Li Y., Cai W. *et al.* // Appl. Opt. 2021. V. 60. No. 16. P. 4787.
10. Vallone G., Marangon D.G., Canale M. *et al.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. No. 4. Art. No. 042320.
11. Bienfang J.C., Gross A.J., Mink A. *et al.* // Opt. Express. 2004. V. 12. No. 9. P. 2011.
12. Khmelev A.V., Ivchenko E.I., Miller A.V. *et al.* // Entropy. 2023. V. 25. No. 4. Art. No. 670.
13. https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.cumulative_trapezoid.html

Optimized frequency recovery of the satellite quantum signal

A. N. Chernov^{1, 2, 3*}, A. V. Khmelev^{1, 2, 3}, V. L. Kurochkin^{1, 2, 3, 4}

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russia*

²*International Center for Quantum Optics and Quantum Technologies, Moscow 121205, Russia*

³*QSpace Technologies LLC, Moscow, 143026, Russia*

⁴*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia*

*e-mail: chernov.an@phystech.edu

We developed the frequency recovery method of laser pulses necessary for synchronizing quantum states transmitted from a satellite and registered at a ground station. Experimental modeling of a quantum key distribution session between a satellite and a ground station is also considered. The data obtained during the experiment were used to test the method of recovering the repetition frequency.

Keywords: quantum communication, quantum key distribution, satellite-based quantum key distribution, time synchronization

УЛУЧШЕНИЕ ОЦЕНКИ ДЛИНЫ СЕКРЕТНОГО КЛЮЧА В КАНАЛЕ СПУТНИК–ЗЕМЛЯ

© 2024 г. Е. И. Ивченко^{1, 2, 3, 4*}, А. В. Хмелев^{1, 2, 3}, В. Л. Курочкин^{1, 2, 3, 4}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Долгопрудный, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий», Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «КуСпэйс Технологии», Москва, Россия

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

* e-mail: ivchenko.ei@phystech.edu

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследована и оптимизирована длина секретной последовательности в зависимости от интервалов разбиения сеанса связи в ходе квантового распределения ключей между спутником и наземной станцией. В силу динамически изменяющихся параметров канала предложенная методика позволяет значительно увеличить скорость генерации ключа.

Ключевые слова: квантовая криптография, спутниковые коммуникации, пост-обработка данных

DOI: 10.31857/S0367676524060214, **EDN:** PFFVHM

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня в области защиты информации бурно развивается направление квантового распределения ключей (КРК) [1–3], которое гарантирует создание абсолютно секретного ключа для передачи данных, на основании физических законов [4]. На сегодняшний день наиболее развита область оптоволоконной криптографии [5–7], но расстояние для генерации ключа таким способом довольно ограничено из-за экспоненциального затухания. По этой причине возникла идея передачи квантовых состояний в открытом пространстве по каналу спутник–земля [8, 9].

В этой работе мы рассматриваем квантовое распределение ключей между спутником и наземной станцией [9], где биты информации кодируются в состояниях поляризации посылаемых фотонов. Процедура КРК выполняется по протоколу BB84 с пассивным выбором поляризационного базиса и с использованием состояний ловушек. В представленной работе решается задача разбиения отрезка пролета на временные интервалы для оптимальной постобработки данных.

Спутниковое квантовое распределение ключей характеризуется непостоянством параметров канала в процессе сеанса связи. Следовательно, применение алгоритмов оценки финального ключа для оптоволоконных линий в нашем случае возможно только

с некоторыми допущениями. Для подходов с неизменным каналом связи мы оцениваем среднюю статистику и уровень ошибок за весь интервал, а далее работаем с этими значениями. Однако при таком способе обработки и при наличии «плохих» интервалов времени сильно занижается ключ, а также могут возникнуть проблемы с секретностью ключа. Таким образом, возникает необходимость выполнять разбиение сеанса связи на интервалы с длиной, достаточной для накопления статистики, но не слишком большой, чтобы изменение параметров не превосходило теоретические оценки в процессе постобработки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАНАЛА

Для моделирования спутникового КРК понадобятся следующие параметры экспериментальной установки: среднее число фотонов на импульс (μ , ν , λ) и вероятность испускания (p_s , p_d , p_v) для разных типов состояний (сигнальных, состояний ловушек и вакуумных, соответственно), вероятность ошибки при детектировании бита информации (e_{det}), вероятность регистрации вакуумного клика на один испущенный импульс (Y_0), вероятность ошибки в вакуумных состояниях ($e_0 = 0.5$) и частота испускания квантовых состояний (f). Эти параметры указаны в табл. 1. Воспользуемся результатами статьи [10]

Таблица 1. Параметры экспериментальной установки КРК

Среднее число фотонов	μ	ν	λ
	0.8	0.1	10^{-6}
Вероятность испускания состояния	p_s	p_d	p_v
	0.5	0.25	0.25
Частота генерации квантовых импульсов f , Гц	10^8		
Вероятность ошибки в принятии бита e_{det} , %	0.5		
Вероятность вакуумных срабатываний на испущенный импульс Y_0	$5 \cdot 10^{-6}$		

и представленными параметрами для расчета пропускания $\eta(t)$ канала спутник–земля от времени.

Далее, предполагая, что число фотонов в импульсном лазерном излучении подчиняется пуассоновскому распределению с заданным средним значением, основываясь на результатах исследований [11], получим теоретический вид вероятности принятия квантовых состояний со средним числом фотонов в импульсе $\delta_\varphi \in \{\mu, \nu, \lambda\}$ и квантовых битовых ошибок (QBER $_\varphi$) в них:

$$Q_\varphi = 1 - (1 - Y_0) \cdot e^{-\eta_\varphi(t)\delta_\varphi}, \tag{1}$$

$$\text{QBER}_\varphi = \frac{e_\varphi}{Q_\varphi} = \frac{e_0 Y_0 + e_{det} \left(1 - e^{-\eta_\varphi(t)\delta_\varphi}\right)}{Q_\varphi}, \tag{2}$$

где $\varphi \in \{s, d, v\}$ обозначает тип состояний (сигнальные, состояния ловушки, вакуумные соответственно).

Чтобы получить количество кликов из вероятности их принятия, нужно умножить вероятность на число испущенных импульсов соответствующего типа.

После получения средних значений принятого сигнала и ошибок в нем необходимо сгенерировать помехи. Чаще всего в реальных экспериментах встречаются два вида помех. Первый — статистические флуктуации вокруг среднего значения и второй — значительное ослабление пропускания канала. Первый вид помех имеет полностью вероятностную природу, поэтому эти шумы присутствуют всегда, и их величина пропорциональна корню из среднего значения числа кликов или ошибок. Источник второго вида помех связан с нестабильностью работы экспериментального оборудования, плохими погодными условиями и другими подобными причинами. Величина данных флуктуаций пропорциональна $N \frac{T-\tau}{\tau}$, где N — среднее значение числа кликов, τ — промежуток времени, на котором возникли шумы, T — полное время связи со спутником.

Результаты моделирования статистических флуктуаций представлены на рис. 1, а случай присутствия второго типа помех проиллюстрирован на рис. 2.

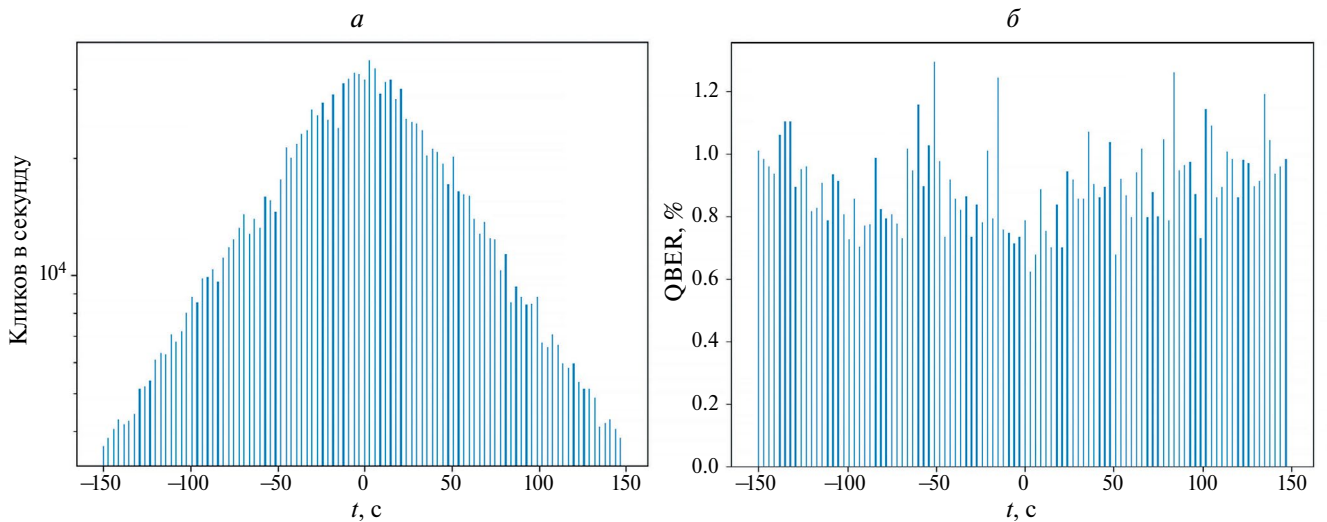


Рис. 1. Гистограммы зависимости количества полученных кликов (а) и процента квантовых битовых ошибок (QBER) в них (б) для случая небольших флуктуаций в районе модельных средних значений.

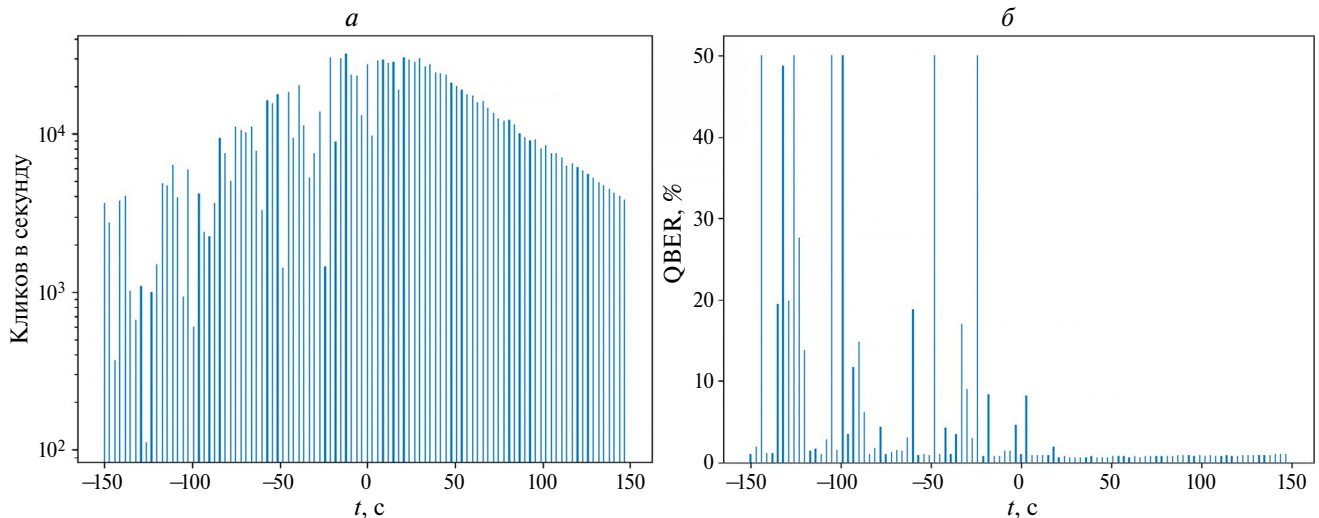


Рис. 2. Гистограммы зависимости количества полученных кликов (а) и процента квантовых битовых ошибок (QBER) в них (б) для случая значительных флуктуаций, которые могут быть связаны с нестабильностью работы экспериментального оборудования и плохими погодными условиями.

ВЫДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РАЗБИЕНИЯ

Длина финального ключа зависит от двух параметров: количества зарегистрированных импульсов и процента квантовых битовых ошибок (QBER). Уровень квантовых битовых ошибок отвечает за секретность последовательности и влияет на длину ключа сильнее чем величина зарегистрированных кликов, которая линейно масштабирует секретную последовательность. Это можно видеть из следующего выражения для скорости генерации ключа [11]:

$$R_{sec} \geq p_s q (Q_1 (1 - H_2(e_1)) - f_{ec} Q_s H_2(E_s)), \quad (3)$$

где $f_{ec} = 1.41$ — эффективность процедуры коррекции ошибок, $q = 0.5$ — коэффициент просеивания ключа, $H_2(x) = x \log_2(x) - (1-x) \log_2(1-x)$ — бинарная энтропия, Q_1 — вероятность принятия квантовых состояний, содержащих ровно один фотон и e_1 — вероятность ошибки в них.

Поэтому далее в работе рассуждения основываются на рассмотрении влияния процента ошибок на финальный ключ.

Определить отрезки разбиения можно из следующего соотношения:

$$QBER^L \leq \overline{QBER}_L \leq \overline{QBER}_U \leq QBER^U. \quad (4)$$

Это соотношение связывает верхние нижние значения среднего QBER, которое получается методами математического моделирования для некоторого временного интервала, и верхние нижние пределы экспериментального QBER, которые находятся из оценок границ Чернова на статистические флуктуации. Разделение времени пролета спутника на интервалы

с соблюдением данного условия позволяет максимизировать длину финального ключа с применением теории для оптоволоконных линий связи.

Основной проблемой для спутникового КРК является динамическое изменение параметров канала в процессе генерации ключа. Из-за этого мы можем узнать только усредненные параметры нашего КРК за некоторый временной промежуток. Определение уровня ошибок требует раскрытия части полученной информации, в силу этого невозможно получить полный профиль ошибок экспериментальным путем. Следовательно, необходимо восстановить профиль ошибок в зависимости от времени по измеренной в процессе эксперимента статистике кликов. Для этого нужно определить верхнюю и нижнюю границу в процессе эксперимента статистике кликов. Для этого нужно определить верхнюю и нижнюю границу ошибок. Верхнюю границу оцениваем из предположения, что количество ошибок не уменьшается, а нижнюю находим при помощи умножения числа ошибок на функцию, моделирующую число квантовых кликов, для сохранения процента ошибок. После восстановления границ ошибок можно выделять отрезки разбиения исходя из условия (4).

На сегодняшний день в спутниковом КРК используется метод обработки полученной информации блоками одинаковой длины [9], для этого исходные данные делятся на части примерно равной величины. Графики зависимости длины ключа при оптимальном разбиении от размера блоков представлены на рис. 3. Анализ полученной зависимости показывает, что при использовании предложенного метода можно значительно увеличить ключ только для случая сильных помех в канале, при слабых флуктуациях эффективнее обрабатывать сразу весь промежуток.

Сравнение результатов представленного метода было проведено со случаем, когда для постобработки используются суммарные данные со всего пролета.

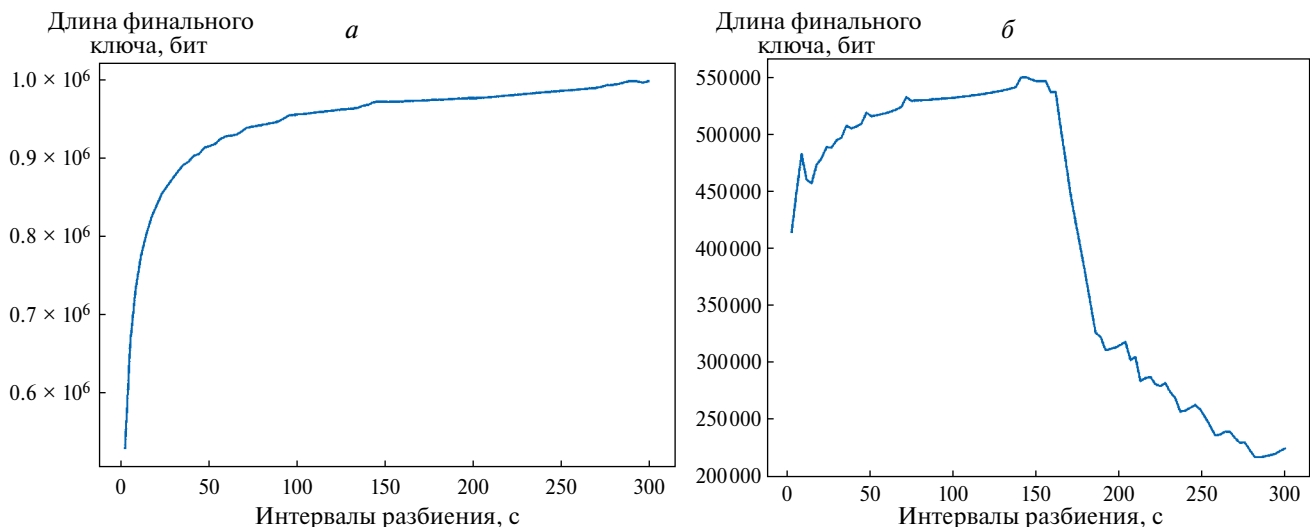


Рис. 3. Графики зависимости длины финального ключа в зависимости от размера отрезков разбиения интервала сеанса связи в случае небольших флуктуаций (а) и для больших отклонений (б) числа кликов от теоретического среднего.

Такой подход использует максимальный набор статистики, что позволяет минимизировать статистические флуктуации, и является оптимальным для случая отсутствия в канале помех.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании разработанного метода постобработки для случая малых флуктуаций около средних значений, скорость генерации слабо зависит от длины отрезков разбиения. Для такого подхода отличие в результатах со случаем обработки всего пролета может составлять не более двух процентов, так как по критерию разбиения можно брать почти весь интервал. Иначе дело обстоит при наличии значительных ослаблений пропускания канала (рис. 2), которые могут быть связаны с нестабильностью работы экспериментального оборудования, плохими погодными условиями и другими подобными причинами. В этих случаях обработка описанным методом приводит к увеличению скорости генерации до 60 %. Также существуют случаи, когда по полному интервалу ключ не генерируется, но, правильно подобрав отрезки временного разбиения, можно получить ненулевую секретную последовательность.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Стратегический проект «Квантовый Интернет»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gisin N., Ribordy G., Tittel W., Zbinden H. // *Rev. Mod. Phys.* 2002. V. 74. No. 1. P. 145.
2. Кронберг Д.А., Ожигов Ю.И., Чернявский А.Ю. *Квантовая информатика и квантовый компьютер: учебное пособие*. М.: МАКС Пресс, 2011. 64 с.
3. Bennett C.H., Brassard G. // *arXiv:2003.06557*. 2020.
4. Shor P.W., Preskill J. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. No. 2. P. 441.
5. Курочкин В.Л., Кривякин Г.К., Зверев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 1. С. 10; Kurochkin V.L., Krivyakin G.K., Zverev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. No. 1. P. 5.
6. Курочкин В.Л., Неизвестный И.Г. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. Т. 79. № 2. С. 195; Kurochkin V.L., Neizvestnyj I.G. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. No. 2. P. 173.
7. Lucamarini M., Yuan Z.L., Dynes J.F., Shields A.J. // *Nature*. 2018. V. 557. No. 7705. P. 400.
8. Курочкин В.Л., Коляко А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 1. С. 5; Kurochkin V.L., Kolyako A.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. No. 1. P. 1.
9. Liao S.K., Cai W.Q., Liu W.Y. et al. // *Nature*. 2017. V. 549. No. 7670. P. 43.
10. Khmelev A.V., Ivchenko E.I., Miller A.V. et al. // *Entropy*. 2023. V. 25. No. 4. Art. No. 670.
11. Ma X., Qi B., Zhao Y., Lo H.K. // *Phys. Rev. A*. 2005. V. 72. No. 1. Art. No. 012326.

Improving length estimation of the secret key in satellite-to-ground quantum channel**E. I. Ivchenko^{1, 2, 3, 4*}, A. V. Khmelev^{1, 2, 3}, V. L. Kurochkin^{1, 2, 3, 4}**¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701, Russia*²*International Center for Quantum Optics and Quantum Technologies, Moscow, 121205, Russia*³*QSpace Technologies LLC, Moscow, 143026, Russia*⁴*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049, Russia***e-mail: ivchenko.ei@phystech.edu*

We study and optimize the length of the secret sequence depending on the intervals of splitting the communication session between the satellite and the ground station during the quantum key distribution. Due to dynamically changing channel parameters, the proposed technique allows for significant increases in the final key rate and length.

Keywords: Quantum cryptography, satellite communication, post-processing

УДК 535.372:548.4

СИСТЕМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АЛМАЗЕ НА 489 НМ

© 2024 г. С. В. Лепеха^{1*}, Е. А. Васильев², А. С. Кобузов¹, Д. А. Зедгенизов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: Lepekha@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

В спектрах фотолюминесценции природных кристаллов алмаза типа Ia наблюдается бесфононная линия с положением 488.9 нм (2.53 эВ). Спектр возбуждения системы является зеркальным к спектру эмиссии. Линия 488.9 нм имеет фоновые повторения, соответствующие энергии 0.073 эВ. Изменение температуры от 77 до 313 К смещает положение системы на 1.01 нм в сторону красной области, снижение интенсивности и уширение ширины спектральной линии имеет нелинейный характер. Характеристики электрон-фононного взаимодействия и распределения в объеме кристаллов дефекта с бесфононной линией 488.9 нм аналогичны характеристикам дефектов азотно-вакансионной природы.

Ключевые слова: алмаз, фотолюминесценция, дефекты

DOI: 10.31857/S0367676524060227, **EDN:** PFDRAV

ВВЕДЕНИЕ

В алмазе существует большое число активных в поглощении и фотолюминесценции (ФЛ) дефектов кристаллической структуры (ДКС), спектры которых перекрываются [1, 2]. Совпадение положения бесфононных линий (БФЛ) разных ДКС затрудняет их выделение, идентификацию и изучение. Наиболее часто встречающимся примером наложения являются БФЛ систем НЗ, ЗН, S1 с максимумами соответственно 503.2, 503.4 и 503.2 нм [3]. Система ЗН отражает первичный радиационный дефект, НЗ — азотно-вакансионный комплекс, S1 — азотно-титановый комплекс. Другой пример — наложение БФЛ 496.7 и 496.2 нм дефектов S3 (азотно-никелевый комплекс) и Н4 (азотно-вакансионный комплекс). В синтетических и природных алмазах часто регистрируется пик около 489 нм, который идентифицируется всегда как S2 (2.535 эВ). Система S2 включает также БФЛ 478 нм (2.596 эВ) и 523 нм (2.371 эВ) [4], они регистрируются в большинстве случаев совместно с системой S3 (2.496 эВ, 496.2 нм), 523 нм может регистрироваться индивидуально. В работах [5, 6] отмечается связь БФЛ 523 нм системы S2 и центра 794 нм. Особенностью системы S2 является высокая температурная стабильность [7]. ДКС выявляется в синтетических неотожженных кристаллах, выращенных в Fe-Ni расплаве [8, 9], но при отжиге ее интенсивность возрастает. Характерной особенностью распределения

S2 и S3 в синтетических алмазах является их приуроченность к секторам роста <100>, в которых концентрация Ni существенно выше, чем в синхронных секторах <111>. Дефекты S2 и S3 активны в ЭПР, и на основании комплексного анализа установлена их природа как азотно-никелевых комплексов [10]. В работе [11] было установлено, что система S2 является в природных кристаллах с высокой долей дефектов В. Это обстоятельство несколько противоречит факту наличия системы в неотожженных синтетических кристаллах, в которых заведомо нет дефектов В. Системы S1, S2 и S3 включают также широкую бесструктурную полосу с максимумом около 530 нм [4, 12]. Широкая полоса люминесценции в области 500–560 нм является отличительной и диагностической особенностью синтетических алмазов, и часто определяет спектр ФЛ природных. Ранее проведенные исследования природных алмазов из различных месторождений показали, что при возбуждении 450 нм часто встречается система с БФЛ при 488.9 нм, которая не сопровождается интенсивной зеленой ФЛ и не сопровождается линией 523 нм. Эта система не соответствует по параметрам радиационно-индуцированным ДКС, БФЛ которых тоже находится в этом диапазоне [2]. Таким образом, анализ литературных данных показывает некоторые противоречия между установленными в разных работах характеристиками системы, идентифицируемой как S2. Для выявления особенностей систем ФЛ

с БФЛ около 489 нм проведено изучение и сравнение спектров эмиссии и возбуждения кристаллов природного и синтетического НРНТ алмаза.

АППАРАТУРА И ОБРАЗЦЫ

В качестве эталонного кристалла с S2 дефектами использован образец синтетического алмаза типа Ib. Природные кристаллы алмаза технического качества были предварительно отобраны по визуальному отсутствию зеленой ФЛ при возбуждении 360 нм, которая характерна для известных дефектов S1, S2, N3, N4. Далее были зарегистрированы спектры ФЛ при возбуждении 450 нм и для детального изучения спектров возбуждения отобран кристалл с наиболее интенсивной линией 488.9 нм. Методом ИК спектроскопии поглощения на Фурье-спектрометре Vertex-70 с микроскопом Nuregon — 1000 определялись общая концентрация азота (N_{tot}) и доля азота в форме дефектов В (N_{BS}) по известным коэффициентам пропорциональности [1]. Изучение приуроченности системы 488.9 нм к разным секторам проводилось на примере кристаллов смешанного роста из россыпи Красновишерского района, Урал [13].

Спектры эмиссии и возбуждения регистрировались при 300 К и 77 К на флуориметре Horiba FL-3 при возбуждении Хе лампой. Спектры эмиссии регистрировались также при возбуждении SSP лазерами 405 нм, 450 нм на спектрометре Renishaw InVia при 77 К. Температурную зависимость в диапазоне

77—313 К изучали на спектрометре Renishaw InVia с помощью криостата THMS600 при возбуждении лазером 357 нм (Ar⁺). Расчеты зависимостей изменения спектральных параметров линии 488.9 нм природного кристалла алмаза при изменении температуры проводились с помощью специально написанной программы в среде программирования Mathcad 15.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры эмиссии (рис. 1а и 1г) систем S2 и S3 синтетического алмаза соответствуют литературным данным [8,10]. Спектры возбуждения систем S2 (489.2 нм) и S3 (496.2 нм) демонстрируют различия в их энергетических структурах (рис. 1в и 1б). В спектр возбуждения линии 496 нм вносит вклад также система S2, к которой относятся максимумы 3.381, 3.413, 3.444 и 3.476 эВ (сдвиг 0.032 эВ) в спектре возбуждения. Основной диапазон возбуждения полосы S2 3.4—4 эВ.

Природные кристаллы с интенсивной системой 488.9 нм относятся к наиболее распространенному типу Ia. Концентрация азота в них на уровне 300—600 ppm при доле азота в форме В от 10 до 35 %. Коэффициент поглощения азотно-водородного центра N_3VH на 3107 см^{-1} в диапазоне $1\text{—}7\text{ см}^{-1}$. На спектрах ФЛ исследованных образцов положение максимума полосы (при $T = 77\text{ К}$) изменяется в пределах 488.65—488.91 нм. Система 488.9 нм имеет контур, типичный для ФЛ азотно-вакансионных центров с подобным

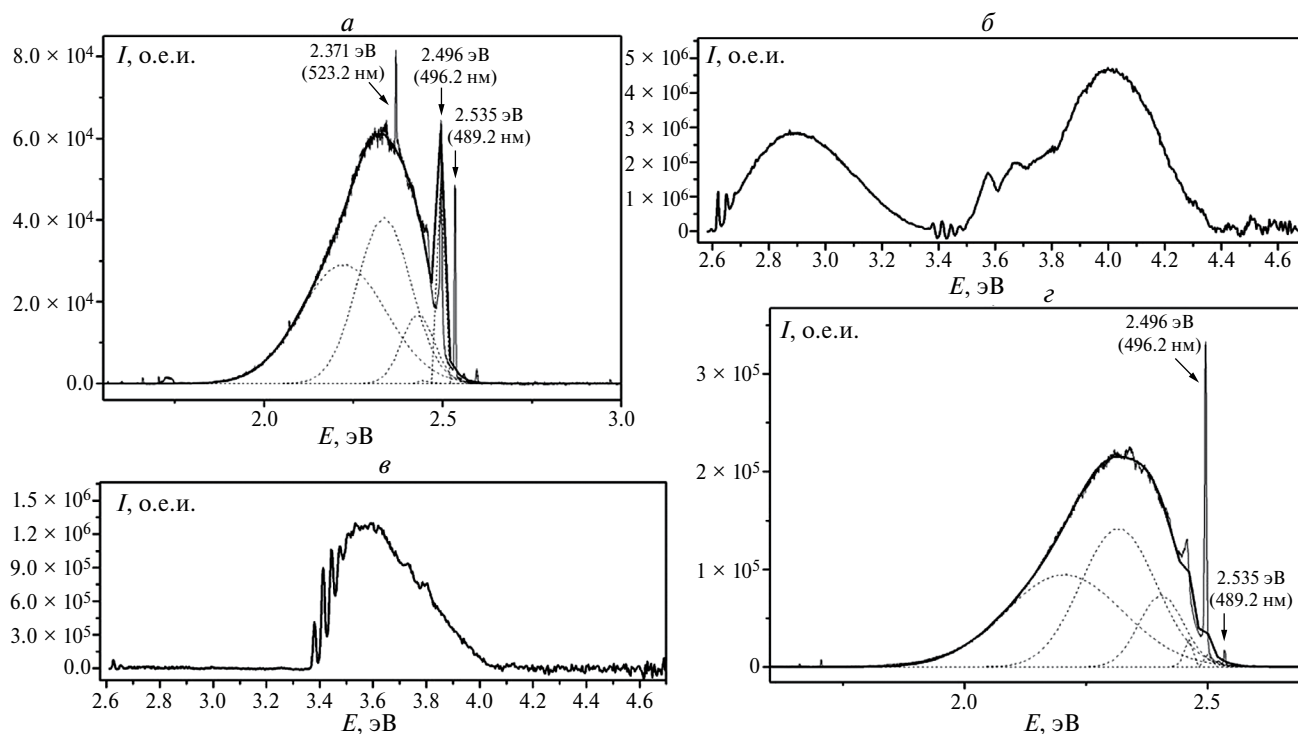


Рис. 1. Спектры эмиссии при возбуждении 360 и 440 нм (а, г) и возбуждения при регистрации на 496, 489 нм (б, в) ФЛ синтетического кристалла алмаза с линией 489 нм ($T = 77\text{ К}$).

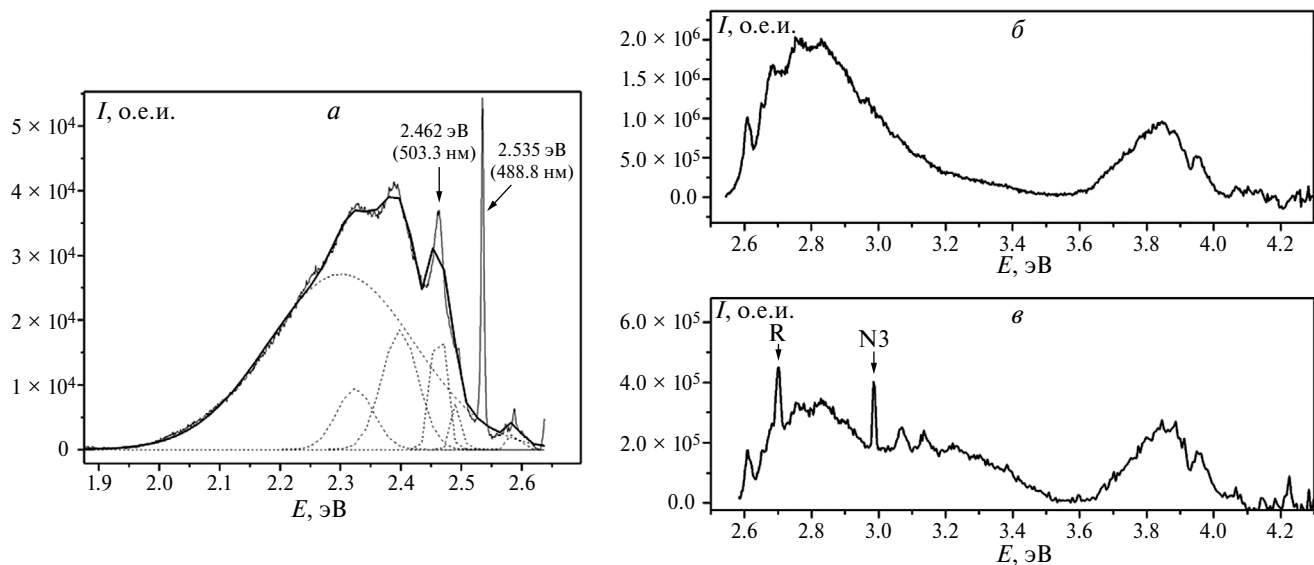


Рис. 2. Спектр эмиссии при возбуждении 440 нм (а) и возбуждения при регистрации на 520, 489 нм (б, в) ФЛ природного кристалла алмаза с линией 489 нм ($T = 77$ К).

электрон-фононным взаимодействием (рис. 2а). Ее спектр возбуждения является зеркальным к спектру эмиссии (рис. 2в), что подтверждает внутрицентровую природу системы. Наиболее интенсивное фононное повторение в спектре эмиссии и возбуждения соответствует энергии 0.073 эВ. В спектре возбуждения БФЛ 488.9 выявляется линия комбинационного рассеяния (R) и система N3 (БФЛ 415 нм), так как фононное крыло N3 простирается до 500 нм. При регистрации в максимуме 520 нм фононного крыла системы 488.9 этих наложений нет (рис. 2б).

Изучение секториальных кристаллов показало, что система 488.9 нм имеет близкие значения интенсивности в синхронных секторах $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$. Однако ее интенсивность выше в приповерхностных слоях, в которых регистрируются интенсивные системы N3 и N4. Наличие этих систем в приповерхностных слоях кристалла является индикатором естественного облучения. Таким образом, по аналогии с объемным распределением систем N3 и N4 можно предположить, что система с БФЛ 488.9 нм также соответствует азотно-вакансионному дефекту и подвержена тушению [14].

Изменение температуры от 77 до 313 К привело к плавному смещению БФЛ 488.9 нм в природном кристалле алмаза на 1.01 нм в сторону красной области и уширению ширины линии на 0.55 нм, интенсивность линии снизилась на 14981 о. е. и. (рис. 3а). Зависимость смещения энергии полосы $E_g(T)$ от температуры (рис. 3б) может быть описана следующим соотношением:

$$E_g(T) = E_g(0) - 2SE_{hw} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{hw}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1)$$

где $E_g(0)$ является энергией (положением) пика при 0 К; S — фактор Хуанга—Риса; E_{hw} — средняя фононная энергия; T — температура при регистрации спектра ФЛ; k_B — постоянная Больцмана ($8.61 \cdot 10^{-5}$ эВ·К $^{-1}$). В результате аппроксимации экспериментальной зависимости $E_g(T)$ параметры $E_g(0)$, S , E_{hw} получили значения 2.53 эВ, 0.35, 58.36 мэВ соответственно. Найденный нами фактор Хуанга—Риса 0.35 имеет значение близкое к 0.4, указанное в работе [3] для линии 523 нм системы S2 при исследовании авторами природных Ia кристаллов алмаза после облучения электронами.

Уширение БФЛ 488.9 нм в спектрах с ростом температуры происходит нелинейно (рис. 3в). Для описания уширения ширины спектральной линии при изменении температуры (рис. 3в) использовалась физическая формула, применяемая в большинстве случаев при исследовании полупроводниковых материалов:

$$\Gamma = \Gamma_H + \Gamma_{LO} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{hw}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2)$$

где Γ_H — ширина неоднородной линии, которая не зависит от температуры; Γ_{LO} — интенсивность электрофононной связи; E_{hw} — энергия фонона (продольного оптического). Полученные в результате аппроксимации значения параметров Γ_H , Γ_{LO} , E_{hw} составили соответственно 4.6, 24.19, 51.8 мэВ. Энергия фонона 51.8 мэВ имеет близкое значение к энергии 58.36 мэВ, рассчитанной в уравнении (1).

Снижение интенсивности I линии 488.9 нм при повышении температуры также, как и в случае с шириной спектральной линии, имеет нелинейный

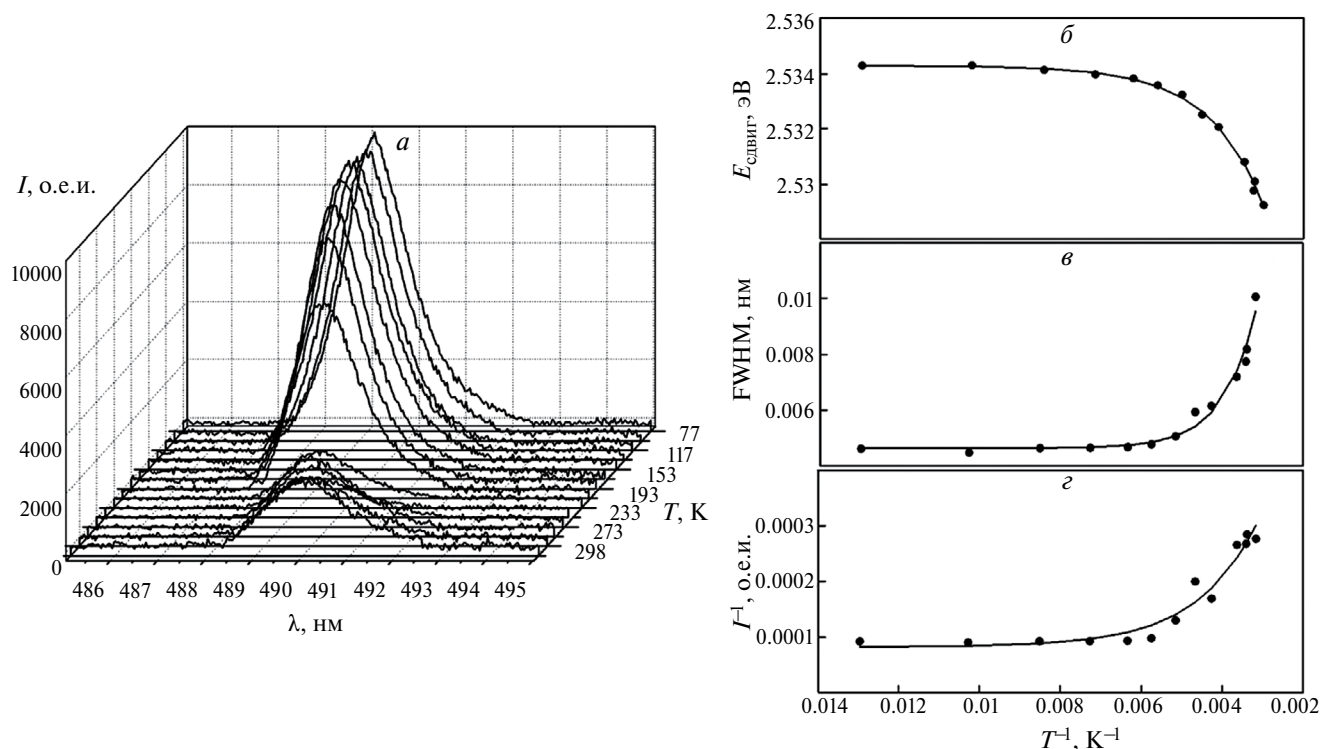


Рис. 3. Спектры эмиссии бесфонной линии 488.9 нм, полученные при изменении температуры от 77 до 313 К (а). Температурные зависимости параметров линии 488.9 нм: энергия пика (положение) (б), ширина спектральной линии FWHM (в), обратная интенсивность (г). Точками обозначены экспериментальные данные, линия является результатом аппроксимации.

характер (рис. 3г) и может быть описано физической формулой:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность ФЛ при 0 К; A — константа; ΔE — энергия активации термического тушения. Полученные в результате аппроксимации значения параметров I_0 , A , ΔE составили 11 728 о. е. и., 92.25, 92.08 мэВ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявление системы 488.9 нм затрудняется тем, что ее интенсивность относительно невысока, и в большинстве случаев она не выделяется на фоне S1, S2, N3, N4. Кроме того, ее спектр возбуждения попадает в диапазон, в котором нет широко используемых источников возбуждения. При возбуждении светом с длиной волны менее 415 нм в большинстве кристаллов эта система не выделяется на фоне интенсивной полосы N3. По-видимому, во многих работах система 488.9 интерпретировалась как известная S2.

Таким образом, в области БФЛ 489.1 нм системы S2 может выделяться БФЛ 488.9 нм другой системы

ФЛ. По особенностям электрон-фононного взаимодействия и распределения в объеме кристаллов дефект с БФЛ 488.9 нм аналогичен дефектам азотно-вакансионной природы. Определение модели соответствующего дефекта важно для выявления всех цепочек и механизмов трансформации азотных центров и более полного раскрытия потенциала алмаза как оптического и оптоэлектронного материала.

Работа выполнена в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта Российского научного фонда (проект № 21-77-20026).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
2. Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond. V. 1. Tables and Interpretations. Berlin: Springer, 2012. 468 p.
3. Walker J. // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42. P. 1607.
4. Ильин В.Е., Соболев Е.В., Юрьева О.П. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 7. С. 2159.
5. Плотникова С.П., Ключев Ю.А., Парфианович И.А. // Минералог. журн. 1980. Т. 2. № 4. С. 75.
6. Степанов Ф.А., Емельянова А.С., Ракевич А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9.

- C. 1220; *Stepanov F.A., Emelyanova A.S., Rakevich A.L. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2017. V. 81. No. 9. P. 1099.
7. *Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др.* Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 220 с.
 8. *Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M. et al.* // *Diamond. Relat. Mater.* 1999. V. 8. No. 7. P. 1301.
 9. *Yelisseyev A., Kanda H.* // *New Diamond. Front. Carbon Technol.* 2007. V. 17. No. 3. P. 127.
 10. *Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P.* // *Diamond. Relat. Mater.* 1994. V. 3. No. 1. P. 17.
 11. *Ключев Ю.А., Дуденков Ю.А., Непша В.И.* // *Геохимия.* 1973. № 7. С. 1029; *Klyuev Yu.A., Dudenkov Yu.A., Nepsha V.I.* // *Geochem. Int.* 1973. No. 7. P. 781.
 12. *Соболев Е.В., Ильин В.Е., Юрьева О.П.* // *ФТТ.* 1969. Т. 11. № 5. С. 1152.
 13. *Васильев Е.А., Клепиков И.В., Антонов А.В.* // *Записки РМО.* 2018. Т. 147. № 4. С. 114.
 14. *Васильев Е.А., Иванов-Омский В.И., Помазанский Б.С., Богуш И.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. № 19. С. 7; *Vasil'ev E.A., Ivanov-Omskii V.I., Pomazanskii B.S., Bogush I.N.* // *Tech. Phys. Lett.* 2004. V. 30. No. 10. P. 802.

Luminescence systems in diamond at 489 nm

S. V. Lepekha^{1*}, E. A. Vasilev², A. S. Kobuzov¹, D. A. Zedgenizov¹

¹*Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620110, Russia*

²*Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, 199106, Russia*

**e-mail: Lepekha@igg.uran.ru*

In the photoluminescence spectra of natural type Ia diamond crystals, a zero-phonon line with a position of 488.9 nm (2.53 eV) is observed. The excitation spectrum of the system is mirror to the emission spectrum. The 488.9 nm line has phonon repetitions corresponding to an energy of 0.073 eV. A change in temperature from 77 to 313 K shifts the position of the system by 1.01 nm toward the red region, and the decrease in intensity and broadening of full width at half maximum is non-linear. The characteristics of the electron-phonon interaction and distribution in the bulk of the crystals of a defect with a zero-phonon line of 488.9 nm are like the characteristics of defects of a nitrogen-vacancy nature.

Keywords: diamond, photoluminescence, defect

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS В БИОПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ С ЭРИТРОЗИНОМ В

© 2024 г. Н. В. Слюсаренко¹*, М. А. Герасимова¹, Е. В. Парфенова¹, Е. А. Слюсарева¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

*e-mail: sci_box@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследована температурная чувствительность фотолюминесценции синтезированных композитов на основе разноточечных биополимеров с коллоидными квантовыми точками CdSe/ZnS и красителем эритрозином В. За счет совместного действия механизмов температурного тушения и резонансного переноса энергии от квантовых точек к красителю происходит увеличение динамического диапазона аналитического сигнала интенсивности фотолюминесценции квантовых точек, что может быть использовано для создания динамических температурных сенсоров.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки CdSe/ZnS, фотолюминесценция, резонансный перенос энергии, композит, эритрозин В, биополимер, температурное тушение

DOI: 10.31857/S0367676524060236, EDN: PFBSPJ

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые точки (КТ) фотостабильны, обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ), большим временем жизни ФЛ, широкой полосой поглощения и узкой полосой испускания. Эти свойства определяют их применение в качестве материалов для создания солнечных батарей, светодиодов, сенсоров, маркеров и т. д. [1]. Фотолюминесценция КТ реагирует на изменение температуры [2–4], однако в физиологическом интервале температур это изменение бывает не настолько значительным, чтобы его можно было использовать в качестве чувствительного аналитического сигнала. Существуют предпосылки к увеличению чувствительности спектрального отклика ФЛ за счет включения дополнительного механизма тушения ФЛ, например, в результате резонансного переноса энергии [5, 6]. Для реализации данного механизма необходимо подбирать донор и акцептор энергии с учетом их спектральных характеристик, а также реализовать их сближение и удерживание на необходимом для переноса энергии расстоянии.

При внедрении КТ в полимерные частицы можно добиться высокой локальной концентрации КТ в композите, управлять размером и конформацией полимерных частиц за счет варьирования параметров окружения [7], а также уменьшить токсичность КТ

[8] и увеличить значение квантового выхода ФЛ [9]. Данный подход применяется для создания сенсоров [10, 11] или систем доставки лекарств [12], в которых реализуется механизм резонансного переноса энергии.

В работе исследовано усиление эффекта температурного тушения ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в биокompозите за счет дополнительного механизма, связанного с безызлучательным переносом энергии к специально подобранному акцептору. Изучены спектральные и фотофизические свойства специально синтезированных композитов на основе биополимерных частиц из хитозана и хондроитин сульфата с коллоидными квантовыми точками и красителем эритрозином В (erB) при влиянии температуры в интервале от 283 до 333 К. Обсуждены основные механизмы тушения ФЛ квантовых точек в композите.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Для синтеза биополимерных частиц были использованы низковязкий хитозан из панциря креветок и хондроитин сульфат А из трахеи быка с молекулярными массами 20–200 и 20–30 кДа соответственно производства Sigma–Aldrich (рис. 1в, г). Композиты синтезировали на основе биополимерных частиц

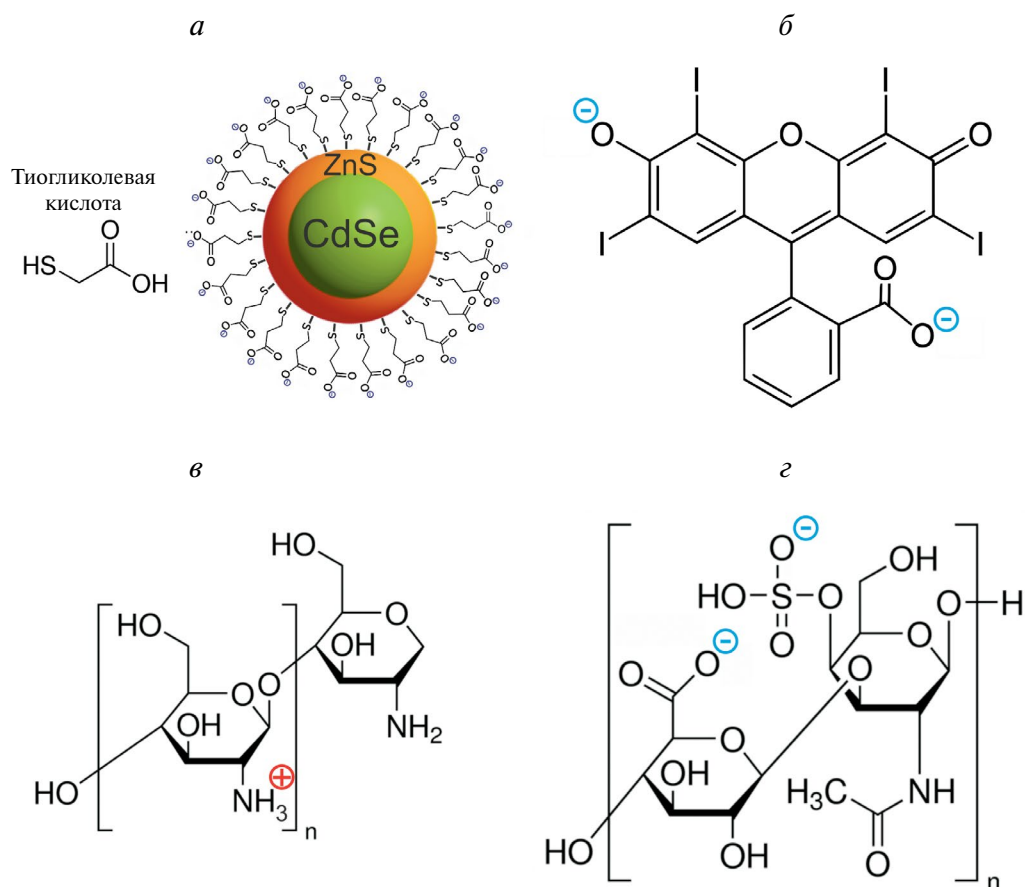


Рис. 1. Структурные формулы квантовых точек CdSe/ZnS (а), красителя эритрозина В (б) и биополимеров: хитозан (в) и хондроитин сульфат (г).

с введением водорастворимых квантовых точек CdSe/ZnS (рис. 1а), стабилизированные карбоксильными группами, производства PlasmaChem (Германия). Дополнительно в композит вводили краситель эритрозин В производства Sigma—Aldrich (рис. 1б). Все химические вещества использовались без дополнительной очистки. Исходный 0.1 мас. % раствор хитозана получали в 0.15 М ацетатном буфере, pH 5.5, бидистиллят использовали для получения базовых растворов 0.1 мас. % хондроитин сульфата, 10^{-4} М квантовых точек и 10^{-3} М красителя.

Синтез биополимерных частиц и композитов

Биополимерные частицы и композиты на их основе синтезировали по методике из работы [13]. Объемное соотношение поликатионных (хитозан) и полианионных (хондроитин сульфат) растворов составляло 2:1. Концентрация КТ при добавлении к 0.1 мас. % раствору хитозана была равна $4.7 \cdot 10^{-6}$ М. Для синтеза композита с красителем раствор эритрозина В добавляли к смеси квантовых точек и хитозана, а затем перемешивали в течение не менее часа. Концентрация красителя в смеси составляла около 10^{-6} М. Далее синтез был аналогичен процедуре

получения композита. Стехиометрическое соотношение биополимерная частица: КТ: краситель в композите приблизительно равно 1:100:20.

Размер и заряд поверхности композита

Измерение размера и ζ -потенциала биополимерных частиц и композита с красителем производилось методами фотонной корреляционной спектроскопии и электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания). Размер определялся по формуле Стокса—Эйнштейна. Анализ автокорреляционной функции производился в приближении сферических частиц. Результат усреднялся по трем измерениям. Размеры биополимерных частиц композита составили 0.40—0.45 мкм (индекс полидисперсности 0.13—0.14). ζ -потенциал рассчитывался с использованием теории Смолуховского с применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя. Величина ζ -потенциала биополимерной частицы составила $+40 \pm 2$ мВ, что свидетельствует о коллоидной стабильности [14]. Коллоидные растворы биополимерных частиц и композита остаются стабильными в течение не менее месяца.

Абсорбционные и фотолюминесцентные измерения

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer, США) с приставкой для учета светорассеяния. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре Fluorolog 3—22 (Horiba Scientific, США) при возбуждении длиной волны 400 нм. Спектры испускания КТ были скорректированы на спектральную чувствительность ФЭУ, а также на эффект реабсорбции.

Время-разрешенные измерения проводили с использованием того же спектрофлуориметра, оснащенного модулем DeltaHub (Horiba Scientific, США), работающим в режиме коррелированных во времени одиночных фотонов. Источником возбуждения служил импульсный диод NanoLED N-370 с максимумом на длине волны 373 нм и длительностью импульсов < 1.2 нс. Времена жизни КТ были получены из кривых затухания ФЛ в максимуме спектра с помощью процедуры деконволюции в программе DAS6 (Horiba Scientific, США). Кривые затухания описаны суммой трех экспонент. В дальнейшем приведено среднее время жизни КТ.

Квантовый выход фотолюминесценции КТ в композите был найден относительным методом с использованием водного раствора флавиномононуклеотида (квантовый выход 26 % [15]) в качестве стандарта.

В экспериментах использовали стандартные кварцевые кюветы сечения 10×10 мм при L-геометрии возбуждения. Температурные измерения проводили с помощью термостатированного держателя кювет с дополнительным контролем температуры термометром HI 98509 Checktemp 1 (Hanna Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные и фотофизические свойства CdSe/ZnS в композите с эритрозином В при комнатной температуре

У квантовых точек CdSe/ZnS в композите по сравнению с водой уменьшается как время жизни, так и квантовый выход фотолюминесценции. При комнатной температуре квантовый выход ФЛ квантовых точек в композите падает более чем в два раза до 192 %, а время жизни уменьшается всего на 20 % до 24 нс.

Для реализации переноса энергии между КТ и специально введенным акцептором в композите необходимо перекрытие J спектра ФЛ квантовых точек и спектра поглощения эритрозина В (рис. 2а). Теория Фёрстера [5, 16] позволяет оценить критическое расстояние R_0 между донором и акцептором

$$R_0 = \left(\frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N} \kappa^2 \Phi_D J \right)^{1/6}, \tag{1}$$

при котором происходит перенос энергии, а также эффективность E этого переноса на определенном расстоянии r :

$$E = \frac{1}{1 + (r / R_0)^6}, \tag{2}$$

где κ^2 — ориентационный фактор, Φ_D — квантовый выход донора, n — показатель преломления среды, N — число Авогадро. Экспериментально эффективность E переноса энергии может быть найдена из тушения интенсивности I или времени жизни τ фотолюминесценции (рис. 2б) донора (D) в присутствии акцептора (DA):

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} \text{ или } E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}. \tag{3}$$

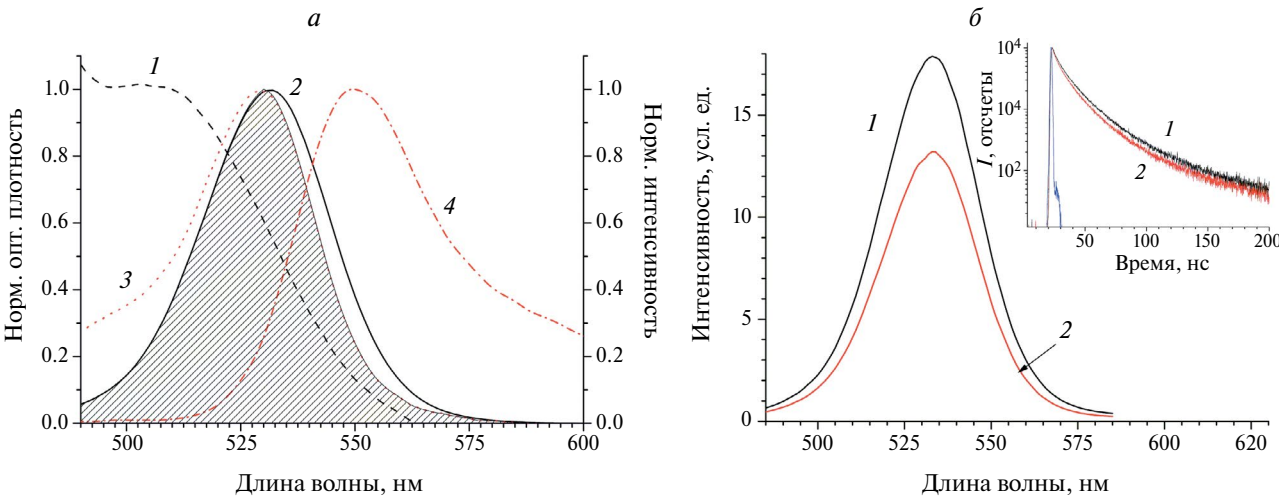


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения и ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS (1, 2) и красителя эритрозина В (3, 4) в композите (а). Спектры ФЛ и кривые затухания ФЛ (на вставке) CdSe/ZnS в композите без (1) и с акцептором энергии (2) (б).

Для пары КТ-сгВ в композите расчет дал $R_0 = 5.1$ нм (1), что соответствует интервалу $R_0 = 2\text{--}10$ нм, типичному для безызлучательного переноса энергии. Эффективность переноса энергии E составила около 20 % (3), что дало возможность рассчитать по (2) среднее расстояние между донором и акцептором в биокompозите $r \sim 6.4$ нм.

Влияние температуры на спектральные и фотофизические свойства CdSe/ZnS в композите с эритрозином В

На рис. 3а–в показаны спектры ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в воде и в композите без и с акцептором энергии в зависимости от температуры. При увеличении температуры происходит одновременное тушение, сдвиг и уширение контура ФЛ, поэтому в качестве аналитического сигнала использовалась интегральная интенсивность спектра ФЛ. В интервале температур 283–333 К интегральная интенсивность спектра ФЛ падает на 37 %, 44 % и 53 % для квантовых точек в воде, в композите без и с красителем соответственно.

Тенденция к увеличению тушения с ростом температуры наблюдается и в кривых затухания, представленных на рис. 3г–е. Найденные средние времена жизни ФЛ падают приблизительно на 25 % для квантовых точек во всех исследуемых системах.

Влияние температуры на размеры композита

Размеры биополимерных частиц и композита изменяются под действием температуры. На рис. 4а (кривые 1, 2) показано уменьшение размеров полимерных частиц и композита с акцептором с увеличением температуры на 35–45 %. Было проведено три цикла нагревания и охлаждения биополимерной частицы и композита с акцептором в диапазоне от 283 до 333 К. Установлено, что изменение размера композита является обратимым в данном интервале температур, а начиная с температуры ~ 343 К происходит необратимое разрушение полимерной частицы.

В работе [17] наблюдалась аналогичная тенденция изменения размера микрогелей на основе полисахаридов, что объясняют наличием у каждого полимера нижней критической температуры растворения, превышение которой приводит к ослаблению

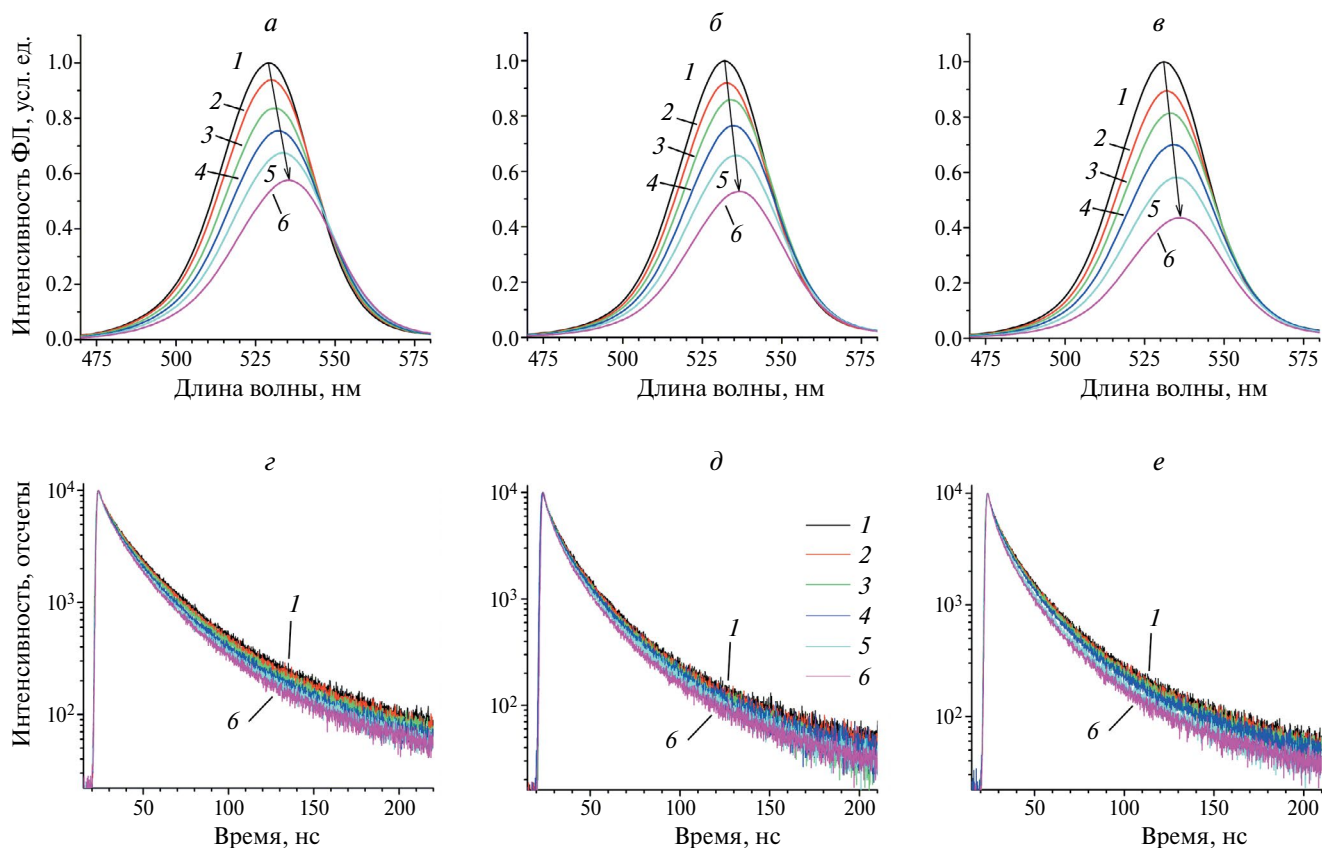


Рис. 3. Влияние температуры на спектры и кривые затухания ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в воде (а, г), в биополимерном композите без (б, д) и с (в, е) акцептором энергии. $T = 283$ К (1, черные кривые), $T = 293$ К (2, красные кривые), $T = 303$ К (3, зеленые кривые), $T = 313$ К (4, синие кривые), $T = 323$ К (5, голубые кривые), $T = 333$ К (6, фиолетовые кривые).

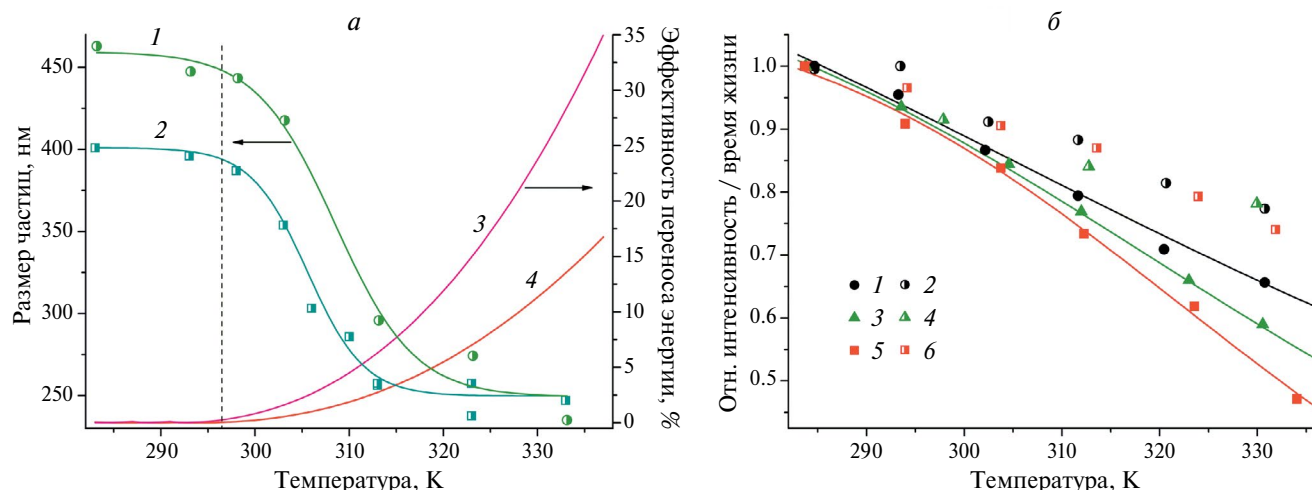


Рис. 4. Влияние температуры на уменьшение размера биополимерных частиц (1), композита с эритрозином В (2) и на рост вклада от общего переноса энергии КТ-КТ, КТ-егВ (3) и переноса энергии только за счет КТ-егВ (4) в тушение интенсивности ФЛ (а). Температурное тушение интенсивности (1) и среднего времени жизни (τ) ФЛ квантовых точек CdSe/ZnS в трех исследуемых системах (б): вода (черные круги, 1 — I , 2 — τ), композит (зеленые треугольники, 3 — I , 4 — τ), композит с egB (красные квадраты, 5 — I , 6 — τ).

водородных связей и усилению гидрофобного взаимодействия между функциональными группами полимера [18]. Описание сигмоидной функцией зависимости размера биополимерной частицы и композита (рис. 4а, кривые 1, 2) дает критические температуры 308 К и 305 К соответственно, что близко к значению 303 К для хитозана [19].

Механизмы тушения фотолюминесценции при изменении температуры

На рис. 4б показано различие эффективности тушения ФЛ квантовых точек в воде и биокомпозите. Изменение характера тушения интенсивности ФЛ свидетельствует о включении дополнительных каналов безызлучательной релаксации. Времена жизни ФЛ реагируют на увеличение температуры схожим образом для трех исследуемых систем. Это может говорить о проявлении только таких механизмов температурного тушения, которые не включают в себя перенос энергии на акцептор. К типичным процессам усиления безызлучательной релаксации при увеличении температуры относят оже-рекомбинацию, термический уход носителей заряда за счет рассеяния на оптических фононах, захват носителей заряда поверхностными ловушками [20]. Вклад в тушение интенсивности ФЛ двух последних процессов считается наиболее значимым [21].

Из рис. 4б видно, что в интервале температур от 283 до 300 К эффективность тушения интенсивности ФЛ одинаковая для квантовых точек во всех исследуемых системах. Это говорит о том, что задействованы однотипные механизмы температурного тушения. С ~ 300 К кривые тушения начинают различаться, причем максимальное падение наблюдается для композита с КТ

в присутствии egB, а минимальное — для КТ в воде. Это связано с увеличением эффективности переноса энергии в системе за счет уменьшения расстояния между донором и акцептором в результате изменения размера биополимерной частицы (рис. 4а).

Следует рассмотреть возможность переноса энергии в двух системах между КТ разного размера (КТ-КТ) [22] и от квантовых точек к красителю (КТ-егВ). Распределение использованных квантовых точек CdSe/ZnS по размеру составляет около 10%. Оценка расстояния между КТ в композите дала величину 7.8—8.4 нм, что соответствует эффективности переноса энергии 3—5 % при комнатной температуре. На рис. 4а (кривые 3, 4) представлен вклад в температурное тушение ФЛ за счет суммарного переноса энергии в системах КТ-КТ и КТ-егВ и только за счет переноса энергии КТ-егВ, рассчитанных на основе кривых из рис. 4б. При температуре 336 К вклад суммарного переноса энергии в тушение интенсивности ФЛ составляет 35 %, а только переноса КТ-егВ около 17 %.

Для проверки применимости композита с квантовыми точками CdSe/ZnS и эритрозином В в качестве оптического температурного сенсора были выполнены измерения интенсивности и времен жизни ФЛ в трех циклах нагревания и охлаждения в интервале 283—333 К. Продemonстрировано, что наблюдаемые фотофизические процессы, а также изменение размеров композитов являются обратимыми в данном интервале температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что температурная чувствительность интенсивности фотолюминесценции квантовых точек CdSe/ZnS (в интервале 283—333 К)

в композите с красителем эритрозином В повышается на 35 % по сравнению с водой. Усиление тушения интенсивности ФЛ квантовых точек в композите с красителем происходит за счет одновременной реализации механизмов температурного тушения и резонансного переноса энергии к акцептору, что обеспечивается за счет высокой локальной концентрации флуорофоров. Представленный подход может быть использован для создания динамических температурных сенсоров на основе биокompозитов в биомедицинских приложениях благодаря обратимости температурного влияния на спектральные, фотофизические и размерные свойства композита.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант МК-995.2022.1.2) и программы «Приоритет 2030», проект «Создание новых люминесцентных материалов полифункционального назначения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. No. 7. P. 2905.
2. Слюсаренко Н.В., Герасимова М.А., Слабко В.В., Слюсарева Е.А. // Изв. вузов. Физика 2017. Т. 60. № 3. С. 88; Slyusarenko N.V., Gerasimova M.A., Slabko V.V., Slyusareva E.A. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. No. 3. P. 477.
3. Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629; Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1336.
4. Литвяк В.М., Чербунин Р.В., Онущенко А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1686; Lityyak V.M., Cherbunin R.V., Onushchenko A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1490.
5. Förster T. // Radiat. Res. Suppl. 1960. V. 2. P. 326.
6. Gerasimova M.A., Slyusarenko N.V., Slyusareva E.A. // Proc. SPIE. 2018. V. 10614. Art. No. 106140E.
7. Ahmed E.M. // J. Adv. Res. 2015. V. 6. No. 2. P. 105.
8. Ghormade V., Gholap H., Kale S. et al. // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2015. V. 26. No. 1. P. 42.
9. Елопов А.В., Зайцев В.Б., Жигунов Д.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 41; Elopov A.V., Zaytsev V.B., Zhigunov D.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 32.
10. Yin J., Li C., Wang D., Liu S. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. No. 38. P. 12213.
11. Li C., Zhang Y., Hu J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. No. 30. P. 5120.
12. Kaekhamloed N., Legeay S., Roger E. // J. Control. Release. 2022. V. 349. P. 156.
13. Slyusarenko N., Gerasimova M., Plotnikov A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. No. 9. P. 4831.
14. Boddhi S., Moore N., Johnson P.A., Kipper M.J. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. No. 6. P. 1402.
15. Holzer W., Penzkofer A., Fuhrmann M., Hegemann P. // Photochem. Photobiol. 2002. V. 75. No. 5. P. 479.
16. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. New York: Springer, 2006. 954 p.
17. Dou H., Yang W., Tao K. et al. // Langmuir. 2010. V. 26. No. 7. P. 5022.
18. Hill L.E., Gomes C.L. // Mater. Res. Express. 2014. V. 1. No. 3. Art. No. 035405.
19. Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W.M., Lizardi J. et al. // Polym. Bull. 2007. V. 58. No. 1. P. 225.
20. Morello G., De Giorgi M., Kudera S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. No. 16. P. 5846.
21. Tang L., Zhang Y., Liao C. et al. // Sensors. 2022. V. 22. No. 22. Art. No. 8993.
22. Chou K.F., Dennis A.M. // Sensors. 2015. V. 15. No. 6. Art. No. 13288.

Effect of temperature on photoluminescence of CdSe/ZnS quantum dots in biopolymer composite with erythrosine B

N. V. Slyusarenko¹*, M. A. Gerasimova¹, E. V. Parfenova¹, E. A. Slyusareva¹

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia

*e-mail: sci_box@mail.ru

The temperature sensitivity of photoluminescence of synthesized composites based on differently charged biopolymers with colloidal CdSe/ZnS quantum dots and erythrosin B dye was studied. Due to the combined action of the mechanisms of temperature quenching and resonant energy transfer from quantum dots to the dye, the dynamic range of the analytical signal of the quantum dot photoluminescence intensity increases, which can be used to create dynamic temperature sensors.

Keywords: colloidal quantum dot CdSe/ZnS, photoluminescence, resonant energy transfer, composite, erythrosin B, biopolymer, temperature quenching

УДК 535.376

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ С КВАЗИБЕЛЫМ СПЕКТРОМ В КРИСТАЛЛАХ LiF- UO_2 С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

© 2024 г. Л. И. Щепина^{1*}, Н. А. Иванов², В. А. Ерофеева¹, Л. И. Ружников¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский государственный университет”, Иркутск, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

* e-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследованы спектральные характеристики кристалла LiF- UO_2 с радиационными центрами окраски, их устойчивость к излучению синего светодиода. Показано, что при таком возбуждении наблюдается люминесценция с шириной полосы излучения от 500–750 нм. Это указывает на возможность использования кристаллов LiF, с примесью урана и радиационными центрами окраски (F_2 , F_3^+), в качестве люминофора для белых источников света, имеющих высокую стабильность за счет специальной радиационной обработки.

Ключевые слова: фторид лития, примесь урана, радиационно-наведенные центры окраски, фотолюминесценция, источник белого света

DOI: 10.31857/S0367676524060243, EDN: PERXBF

ВВЕДЕНИЕ

Излучатели с белым светом обычно получают путем сопряжения синего или УФ светодиода с люминофором. В настоящее время используют материалы, активированные редкоземельными элементами, например, излучательные переходы иона Eu^{2+} (Sr, Ca) в матрице AlSiN_3 для оранжевой и красной области, либо в Mn^{4+} (K_2SiF_6) [1, 2]. Белые люминофоры разрабатываются также на основе полимерных люминесцентных композиций, активированных хелатами бора [3]. Авторам удалось расширить спектр эмиссии в красную область до 700–750 нм. Однако в области спектра около 580 нм наблюдается минимум выхода люминесценции, причем провал ниже уровня полувисоты полосы излучения. В предыдущих работах [4, 5] нами рассмотрены примесные центры свечения в зеленой ($\lambda_m = 523$ нм) и желтой областях спектра ($\lambda_m = 563$ нм) в кристаллах LiF- UO_2 . С целью расширения спектра излучения в видимой области спектра проведены исследования этих кристаллов с радиационными центрами окраски (ЦО). Однако в спектре свечения урановых центров облученного рентгеновским излучением кристалла LiF- UO_2 наблюдается снижение интенсивности свечения в области 600 нм. Задачей работы было увеличить ширину полосы излучения и нивелировать провал интенсивности вариацией концентрациями F_2 и F_3^+ -ЦО. Таким

образом, в работе было показано, что радиационно облученные кристаллы LiF активированные ураном могут быть использованы в качестве люминофора при разработке белых источников света. Ранее рассматривалось использование радиационных центров окраски в научных исследованиях [6–8] для фотографирования пространственной картины высокочастотного взаимодействия интенсивного лазерного излучения с прозрачными средами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты были выполнены на монокристаллах LiF-U, Mg, OH (I тип), и LiF-U, O, OH с повышенным содержанием кислорода (II тип). Содержание ионов магния и гидроксила в кристалле оценивали по ИК спектрам [9–12]. Коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения урановых центров (312.5 нм) для двух типов кристаллов был разный: порядка 14 см^{-1} (I тип) и 37 см^{-1} (II тип). В табл. 1 приведены характеристики исследуемых кристаллов. Образцы облучались рентгеновским излучением (50 кВ, 10 мА, Cu). Для повышения устойчивости центров окраски под действием синих и УФ светодиодов радиационное облучение проводилось по специальной методике, ранее разработанной [13] для увеличения ресурса работы активных элементов лазеров на основе LiF(F_2). Методика основана на устранении парного

Таблица 1. Положение полос ИК поглощения, коэффициент поглощения в этих полосах и коэффициент поглощения в М (F_2 , F_3^+) полосе для двух типов образцов $LiF \cdot UO_2$

Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе OH^- 3725 см ⁻¹ [6,7]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе U-OH комплекса 3562 см ⁻¹ [8]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе $Mg-OH-V_c^-$ комплекса 3591 см ⁻¹ [9]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в М (F_2 , F_3^+) полосе	
I	II	I	II	I	II	I	II
0.31	2.28	0.008	0.24	0.024		10.1	25.3

распределения комплементарных дефектов — электронных ЦО и ловушек электронов (дырочных центров и примесных ионов), что позволяет существенно повысить оптическую стабильность F_2 -центров. Измерение ИК спектров производили с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры поглощения в УФ и видимой области измерялись на спектрофотометре MPS-50L фирмы Shimadzu. Спектры люминесценции регистрировались с помощью монохроматора МУМ при комнатной температуре и возбуждении полупроводниковым светодиодом с длиной волны 399 нм и мощностью 1.2 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения уровня кислородсодержащей примеси в образцах (табл. 1) следует, что концентрация OH^- , в свободном состоянии и в комплексах с магнием или ураном выше в образцах второго типа. Это означает, что в этих образцах, после рентгеновского облучения концентрация радиационных ЦО будет выше. На рис. 1а, б представлены спектры поглощения исследуемых образцов до и после облучения, из которых видно, что коэффициент поглощения в М ($F_2 F_3^+$) полосе выше в образцах II типа ($K = 25\text{ см}^{-1}$) против $K = 10\text{ см}^{-1}$ — в образцах I типа. Наблюдаются и другие различия в спектрах поглощения двух типов образцов: в необлученных кристаллах II типа присутствуют центры с полосой поглощения при $\lambda_m = 502\text{ нм}$ (рис. 1а, кр. 2). В работе [14] показано, что центры при 502 нм после рентгеновского облучения преобразуются в урановые центры с поглощением при 547 нм. В нашем случае разностный спектр, полученный путем вычитания поглощения радиационных ЦО, представленный на рис. 1в, кр. 2 имеет этот же максимум. Следовательно, в необлученных кристаллах II типа имеются урановые центры тетрагональной симметрии, содержащие OH^- ионы. Разностный спектр облученного рентгеном образца I типа, за вычетом вклада поглощения радиационных ЦО (рис. 1в, кр. 1) демонстрирует существование длинноволнового поглощения в области $\approx 563\text{ нм}$ при $T = 300\text{ К}$. Вероятно, это проявляются центры с линией поглощения 562.8 нм при 15 К, как показано в работе [14]. По мнению авторов этой работы, поглощение обусловлено центром, в структуру которого входит U^{5+} , $5O^{2-}$ и анионная вакансия (V_a^+).

Однако в наших образцах, насыщенных кислородной примесью (II типа), мы не наблюдаем вклада этих дефектов в поглощение. Существует и другая точка зрения на природу полосы поглощения в этой области. Так, в работе Кидибаева и др. [15], предложена возможная модель центра, согласно которой компенсация избыточного положительного заряда урана осуществляется замещением 4 ионов фтора в ближайшем окружении U^{5+} ионами O^- , и образованием катионной вакансии во второй координационной сфере. Оставшиеся два иона фтора замещаются

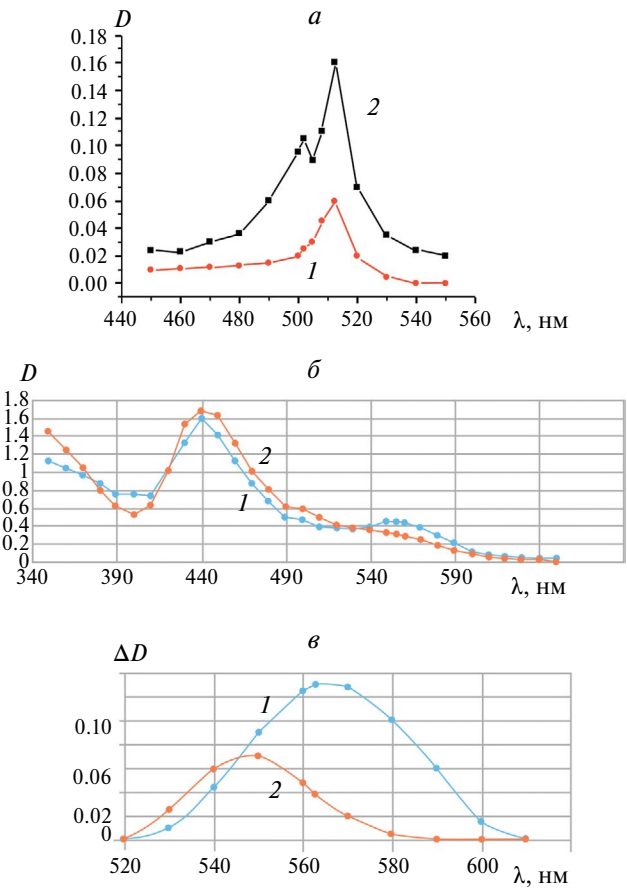


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области спектра кристаллов $LiF \cdot UO_2$ первого (1) и второго типа (2): до облучения (а); после облучения рентгеном в течение 20 мин при КТ (б); разностный спектр, за вычетом М полосы поглощения (в). Толщина первого образца — 3.62; второго — 1.52 мм.

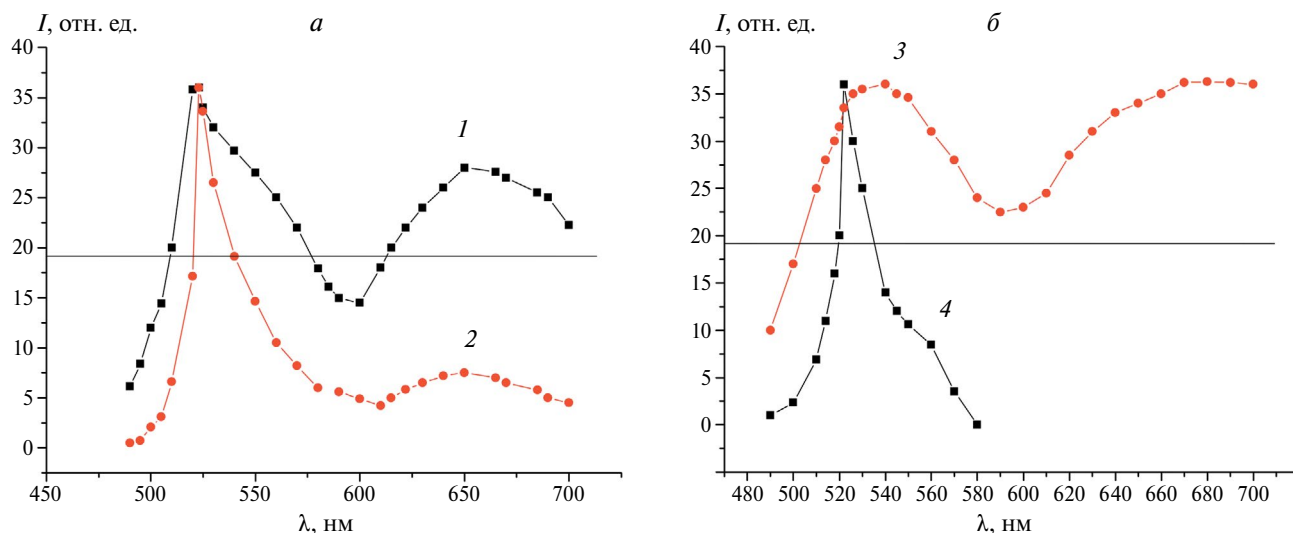


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF-UO₂ первого (1, 3) и второго типа (2, 4): до облучения (4); после облучения рентгеном в течение 20 мин при КТ (1, 2); и дополнительного облучения при пониженной температуре (3).

ионами OH⁻. О том, что в исследуемом образце I типа, присутствуют дорадиационные катионные вакансии, свидетельствует наличие ИК поглощения при 3591 см⁻¹. Как следует из табл. 1, в образце II эта полоса не наблюдается.

На рис. 2 представлены нормированные спектры излучения исследуемых образцов. Нетрудно убедиться, что образцы с высокой концентрацией урана (II тип, кр. 2) менее подходят для создания белых источников света в сравнении с образцами I типа (кр. 1), где концентрация урана существенно меньше. Это обусловлено высокой эффективностью свечения примеси урана, которая превалирует над свечением ЦО. Использование кристаллов LiF в качестве «белых» люминофоров без активации ураном ограничивается существенным сокращением ширины полосы излучения с 250 нм до 95 нм. Кроме того, наблюдается разрушение F₂-центров под действием излучения светодиода в образцах, насыщенных кислородной примесью и OH⁻. Для увеличения стабильности ЦО радиационное облучение проводилось по специальной методике, ранее разработанной [13] для увеличения ресурса работы активных элементов лазеров на основе LiF(F₂). Были получены образцы, в которых не наблюдается разрушения ЦО под действием излучения светодиода при длительной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована стабильность F₂-центров к излучению светодиода (399 нм, 1.2 мВт) в кристаллах LiF с примесью урана. Показана возможность использования кристаллов LiF, с примесью урана и радиационными ЦО (F₂, F₃⁺), в качестве люминофора для белых источников света, показывающих высокую

стабильность за счет специальной радиационной обработки.

Экспериментальные образцы были облучены на оборудовании ЦКП «Байкальский центр нанотехнологий» Иркутского национального исследовательского технического университета и Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание, проект № FZZE-2020-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baur F., Jansen T., Jüstel T. // J. Luminescence. 2021. V. 237. Art. No. 118085.
2. Курдюков Д.А., Еуров Д.А., Рябчинский М.К. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 7. С. 28; Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Rabchinski M.K. et al. // Tech. Phys. Lett. 2022. V. 48. No. 3. P. 133.
3. Иштокина Е.Ю., Хребтов А.А., Федоренко Е.В. и др. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 8. С. 1288; Ishtokina E.Yu., Khrebtov A.A., Fedorenko E.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 8. P. 1040.
4. Щепина Л.И., Шендрик Р.Ю., Межова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 967; Shchepina L.I., Shendrik R.Yu., Mezhoval E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 806.
5. Щепина Л.И., Иванов Н.А., Ружников Л.И., Храмова А.А. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 1. С. 11; Schepina L.I., Ivanov N.A., Ruhgnikov L.I., Hramtsova A.A. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 1. P. 9.

6. *Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Rakevich A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. No. 12. Art. No. 121901.
7. *Дресвянский В.П., Зилов С.А., Мартынович Е.Ф.* // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 1. С. 138; *Dresvyanskiy V.P., Zilov S.A., Martynovich E.F.* // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 1. P. 130.
8. *Протасова Е.А., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1424; *Protasova E.A., Rakevich A.L., Martynovich E.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. № 10. P. 1179.
9. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. No. 8. P. 1375.
10. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. No. 6. P. 1291.
11. *Lisitsyna L.A., Denisov G.S., Dauletbekova A.K. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. Art. No. 012156.
12. *Иванов Н.А., Небогин С.А., Брюквина Л.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 365; *Ivanov N.A., Nebogin S.A., Bryukvina L.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 305.
13. *Щепина Л.И., Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Костюков В.М.* // Опт. и спектроск. 1984. Т. 57. № 2. С. 368; *Schepina L.I., Lobanov B.D., Maksimova N.T., Kostyukov V.M.* // Opt. Spectrosc. 1984. V. 57. No. 2. P. 222.
14. *Runciman W.A., Srinivasan B.* // Aust. J. Phys. 1988. V. 41. No. 4. P. 611.
15. *Кудибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл, Айылчиев Д.А.* // Вестн. ИГУ. 2002. № 7. С. 5.

Photoluminescence with quasi-white spectrum in LiF- UO_2 crystals with color centers

L. I. Shchepina^{1*}, N. A. Ivanov², V. A. Erofeeva¹, L. I. Ruzhnikov¹

¹Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia

²Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074, Russia

*e-mail: schepina@api.isu.ru

We study of spectral characteristics of LiF- UO_2 crystals with radiation induced color centers and their stability under action of emission of blue light emitting diode. The luminescence band with bandwidth 500–750 nm was observed upon excitation by blue light emitting diode emission. This indicates the possibility of using LiF crystals, containing uranium and radiation induced color centers (F_2 , F_3^+), as a phosphor, that possesses high stability due to special radiation treatment, for white light sources.

Keywords: lithium fluoride, uranium impurity, radiation induced color center, photoluminescence, white phosphor