

PACS numbers: 42.65. – k, 42.70. – a, 78.67. – n
DOI: 10.3367/UFNr.0181.201108i.0891

Фотоника самоорганизующихся биоминеральных наноструктур

Ю.Н. Кульчин

1. Введение

Возможности использования оптического излучения для передачи и обработки всё возрастающих объёмов информации стимулируют поиск принципиально новых технологий для создания элементной базы систем связи, генерации и детектирования излучения и оптоэлектронных компьютеров. Для решения этих задач всё большее внимание начинают привлекать такие объекты нанопроники, как фотонные кристаллы [1]. Как известно, природа уже создала разнообразные материалы с фотонно-кристаллическими свойствами, среди многообразия которых значатся благородный опал, пыльца крыльев бабочек, хитиновый покров жуков, перламутр раковин и т.п., в основу роста которых заложена одна из наиболее перспективных технологий — самоорганизация. Основные структурные компоненты живых систем практически целиком состоят из упорядоченных массивов белковых и углеводородных молекул. Данная особенность живых систем обусловлена способностью биологических макромолекул к самоорганизации в растворе [2]. Последнее свойство позволяет производить уникально сложные наноструктуры, обеспечивая высокую производительность на единицу массы без запредельных требований к исходным материалам и энергии. К сожалению, большинство природных белковых комплексов не обладает устойчивостью к температурным и химическим воздействиям, а также подвержено разрушительному действию бактерий. В связи с этим использование прямых аналогов биологических систем для создания упорядоченных наноструктур не нашло широкого применения.

В то же время существует довольно обширная группа биологических организмов, которые могут концентрировать в себе минеральные вещества. Эти минеральные вещества входят в состав внеклеточных структур, образованных сложными композитными веществами — биоминералами. Поскольку в их состав входят два компонента: органический (белки или полисахариды) и минеральный (соли или оксиды элементов), то такие способные к самоорганизации структуры оказываются устойчивыми к действию многих факторов внешней среды [2].

Ярким примером организмов, в основе метаболизма которых лежит самоорганизующийся процесс биоминерализации, служат глубоководные стеклянные морские губки (ГСМГ), у которых существуют клеточный механизм избирательного накопления кремния из воды и сложный механизм функционирования белков, позволяющие создавать ажурную скелетную систему из упорядоченных наноструктур диоксида кремния [2, 3].

В связи с этим изучение морфологии, физических и химических свойств элементов биоминерального скелета

упомянутых объектов, в которых минеральный компонент представлен диоксидом кремния, а также самого процесса биосилификации в живой природе представляет значительный интерес для развития нанотехнологий.

Наряду с изучением и освоением процессов биоминерализации в живой природе, во многих лабораториях предпринимаются многочисленные попытки провести синтез биоминеральных материалов с помощью доступных биополимеров — белков и полисахаридов. В данном случае синтез биомиметических наноструктурированных материалов осуществляется с помощью методов золь-гель-химии, поскольку их использование является основным технологическим приёмом в получении неорганических оксидов (кремния, титана, алюминия и других химических элементов), комплементарным к протекающим в живых системах химическим процессам.

В настоящей статье представлены результаты исследований особенностей строения, химического состава, оптических и нелинейно-оптических характеристик спикул ГСМГ и созданных на основе полученных данных их искусственных биомиметических аналогов как новых материалов фотоники.

2. Морфология и физико-химические характеристики спикул стеклянных морских губок

В природе известно около 3000 видов морских губок, из которых около 500 видов относят к шестилучевым ГСМГ [4]. В данной статье приводятся результаты исследования трёх видов ГСМГ: *Hyalonema sieboldi*, *Phoronema sponge* и *Sericolophus hawaiiensis*, которые обитают главным образом в южных морях Тихого океана. Фотография типичного образца этого вида губок приведена на рис. 1а. Базальные (якорные) спикулы этих губок, которые могут достигать длины до 1 м, обладают удивительной гибкостью, позволяющей буквально завязывать их в узел (рис. 1б), тогда как скелетные спикулы обладают значительной жёсткостью. Для исследований выбирались однородные по толщине образцы базальных спикул длиной от 20 мм до 50 см и диаметром от 40 мкм до 1 мм.

Детальное сканирующее электронно-микроскопическое (СЭМ) исследование поперечных срезов базальных спикул показывает, что каждая из них состоит из большого числа аксиальных концентрических слоёв, количество которых может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен в зависимости от вида и возраста губки (рис. 1в). Каждый из концентрических слоёв спикулы составлен из плотно упакованных в матрицу из коллагеноподобных нанопфибрилл наночастиц диоксида кремния размером от 20 до 120 нм, разделённых между собой нанометровыми слоями белка (рис. 1в) [3, 5, 6]. При этом все спикулы имеют центральное ядро — аксиальную белковую нить (филамент) диаметром 1–2 мкм, область локализации которой хорошо видна на приведённой фотографии, и набор окружающих её слоёв из диоксида кремния и белкового компонента [7]. Толщина слоёв, содержащих наночастицы диоксида кремния, практически более чем в 100 раз превосходит толщину разделяющих их слоёв из белка.

Как показали результаты исследований, выполненных с использованием метода энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии [8, 9], главными компонентами материала спикул являются: кремний (max ~ 33 %),

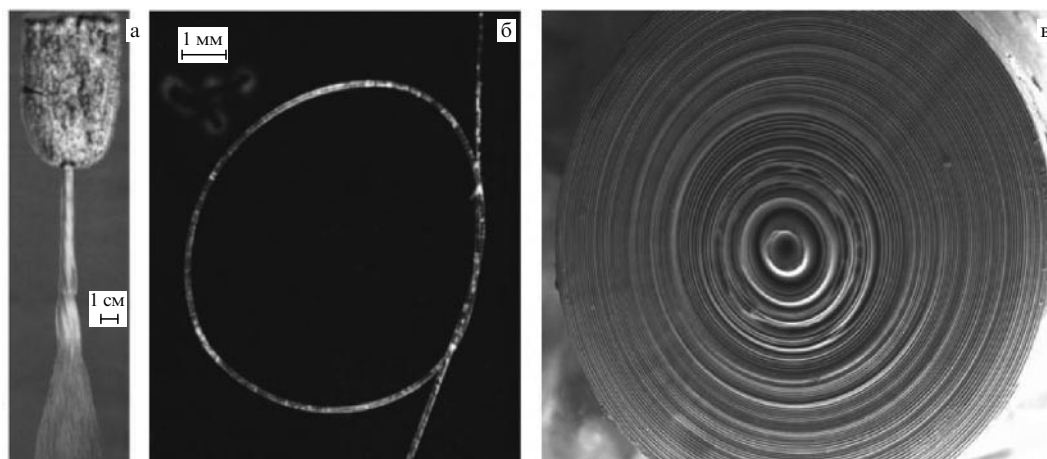


Рис. 1. Фотографии ГСМГ *Hyalonema sieboldi* (а), фрагмента её базальной спикулы (б) и СЭМ-фотография обработанного торца спикулы (увеличение в 1157 раз) (в).

кислород (max ~ 66 %), углерод (max ~ 9 %) со следовыми количествами Na и K. Также было установлено, что химический состав слоёв не является постоянным, а зависит от их местоположения, вида губки и типа спикулы.

Исследование механических характеристик базальных спикул методом динамической ультрамикротвердомерии [7,10] показало, что для базальных спикул морских губок значение модуля Юнга материала близко к его значениям для природного опала. Было установлено, что распределение значений модуля Юнга по поперечному сечению базальной спикулы является неоднородным и изменяется от периферии к центру в пределах от 33000 до 40000 ГПа. Обнаруженное поведение механических свойств базальных спикул объясняется слоистостью их структуры и наличием органического матрикса [3, 9], что обеспечивает их повышенную механическую прочность и гибкость.

Измеренное с использованием предложенной в [11] интерферометрической методики распределение показателя преломления материала базальной спикулы по её сечению показало, что для окружающих центральную аксиальную нить слоёв показатель преломления составляет около (1,45–1,48) и спадает к краям спикулы до значений $\approx$ (1,39–1,41) [5, 7], что находится в хорошем согласии с результатами исследований в [11].

Исследование спектрального пропускания материала спикул производилось в спектральном диапазоне от 200 до 1700 нм [9]. В качестве примера на рис. 2 приведена экспериментально полученная спектральная зависимость пропускания материала базальной спикулы *Pheronema raphanus*, характерная для всех типов исследуемых спикул. Из приведённой зависимости видно, что материал спикул достаточно хорошо пропускает излучение в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. В окрестности 770, 960 и 1150 нм наблюдаются области поглощения, вызванные наличием в спикулах гидратированных силикатов, что согласуется с независимо полученными в [11] результатами для базальных спикул губки *Hyalonema sieboldi* и других видов морских губок [3]. При этом практически для всех выбранных нами образцов спикул измеренный средний уровень потерь световой мощности для волноводного режима распространения лазерного излучения с длиной волны

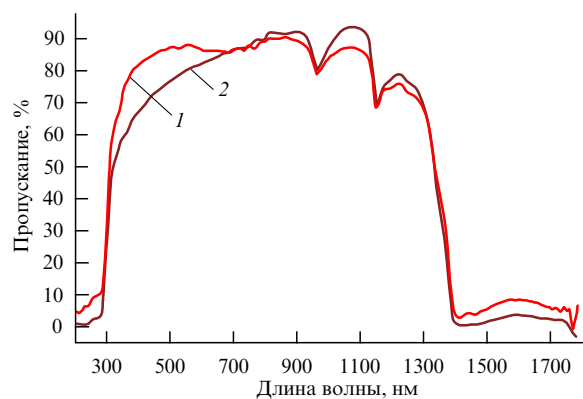


Рис. 2. Спектральное пропускание материала спикул ГСМГ *Pheronema raphanus*: кривая 1 — базальная спикула, кривая 2 — скелетная.

$\lambda = 633$ нм составляет около 0,1 дБ м^{-1} . Экспериментальные исследования поперечного распределения интенсивности распространяющегося по спикулам излучения продемонстрировало наличие её концентрации вблизи осевой области размером примерно 20 мкм с почти гауссовым распределением по сечению [12, 13].

Со слоистостью структуры базальных спикул связана и периодичность изменения показателя преломления по сечению с нано- и микрометровым масштабом. В такой слоистой структуре возможно распространение направляемых мод излучения с эффективным показателем преломления, меньшим показателя преломления диоксида кремния. Эти моды сильно связаны со световедущими аксиальными слоями. Вследствие большой разницы между показателями преломления чередующихся аксиальных слоёв поток световой мощности в радиальном направлении испытывает сильное отражение. При этом, с учётом большого числа слоёв в спикуле, для определённых значений эффективных показателей преломления распространяющихся мод может реализоваться условие фазирования распространяющихся в слоях световых потоков, что, в свою очередь, приводит к снижению потерь на вытекание [14].

Как было показано в [12, 15], в спикулах ГСМГ световое излучение может распространяться только под определёнными углами к её оси. Резонансная длина волны для такого излучения будет непосредственно

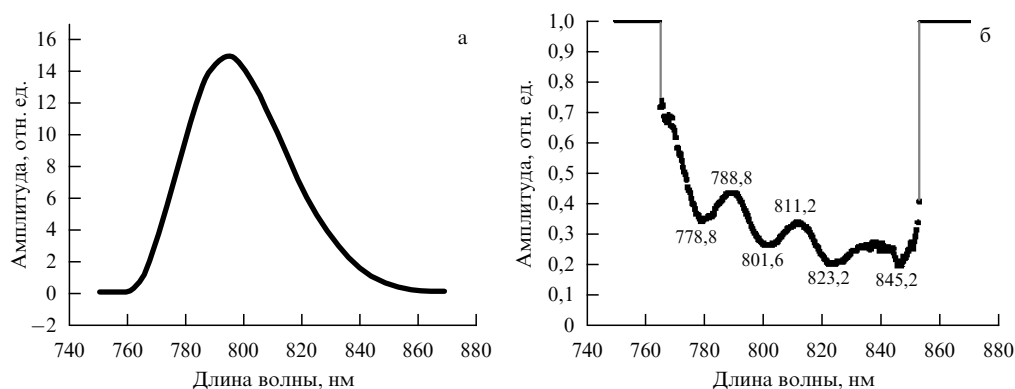


Рис. 3. Спектр излучения СКИ до (а) и после (б) прохождения через спикуну ГСМГ *Hyalonema sieboldi* (длина 40 мм, диаметр 190 мкм).

зависеть от толщины слоёв с высоким показателем преломления. В результате для материала базальных спикул должны существовать запрещённые зоны, аналогичные таковым в фотонных кристаллах. Вследствие малости толщин аксиальных слоёв с высоким показателем преломления резонансные условия будут выполняться для волн, распространяющихся под углами, близкими к $\pi/2$ по отношению к нормали к оси спикулы. Это означает, что для направляемого в базальных спикулах ГСМГ излучения предпочтителен одномодовый режим распространения излучения с увеличенным размером модового пятна. Как показывают результаты численного моделирования, этот размер может достигать величины $\sim 20 \lambda$ [12]. При вариации толщины слоёв от 200 нм до 1 мкм значения резонансов для длины волны направляемого излучения будут лежать в диапазоне от 300 до 1200 нм, что хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Для более детальной проверки наличия фотонно-кристаллических свойств у базальных спикул стеклянных морских губок дополнительно изучался процесс прохождения через них импульсов излучения фемтосекундной длительности с предельно малой энергией ($\approx 0,01$ нДж). Для этого использовалось излучение титан-сапфирового фемтосекундного лазера со следующими параметрами: длительность импульса излучения 40 фс, центральная длина волны ≈ 800 нм, частота повторения импульсов 1 кГц. Спектр мощности излучения лазера приведён на рис. 3а. Как и следовало ожидать, для всех образцов базальных спикул наблюдались осцилляции в спектре прошедшего излучения. Этот факт иллюстрируется приведённой на рис. 3б зависимостью спектра пропускания базальной спикулы диаметром 190 мкм, длиной 40 мм, диаметром центрального канала ≈ 2 мкм и толщиной аксиальных слоёв с высоким показателем преломления ≈ 280 нм. Как показывают результаты исследований, вследствие процесса биологического роста толщина аксиальных слоёв базальных спикул несколько отклоняется от измеренных средних значений. Поэтому, в соответствии с [14], в наблюдаемом спектре пропускания излучения максимумы оказываются несколько сглаженными и наложенными на пьедестал, в результате чего возникает относительно плавное изменение спектральной зависимости.

Таким образом, результаты проведённых исследований позволяют сделать вывод о том, что наличие периодических аксиальных цилиндрических слоёв из диоксида кремния в базальных спикулах ГСМГ приво-

дит к образованию в них запрещённых фотонных энергетических зон, следовательно, спикулы глубоководных стеклянных морских губок представляют собой новый вид природных фотонных кристаллов.

3. Нелинейно-оптические свойства спикул стеклянных морских губок

При волноводном возбуждении базальных спикул импульсами второй гармоники YAG: Nd-лазера ($\lambda = 532$ нм) с длительностью импульсов 12 нс, частотой следования 10 Гц и с импульсной энергией ≈ 30 мДж на выходе из спикул наблюдался значительный рост интенсивности флуоресценции в длинноволновую область [7]. На рисунке 4 приведены нормированные экспериментальные зависимости спектров флуоресценции излучения из базальных спикул губок диаметром 140 мкм и длиной 5 см, полученные при различных интенсивностях излучения накачки. Как видно, спектры флуоресценции "затянуты" в длинноволновую область с максимумом на длине волны 770 нм, положение которого не зависит от величины интенсивности лазерного излучения на входе в спикуну. При этом характер зависимости отличается от соответствующей зависимости спектра флуоресценции, измеренного для обычного многомодового кварцевого волоконного световода [13]. Столь разное поведение экспериментальных зависимостей спектров флуоресценции для обычных кремнийорганических и кварцевых световодов, по-видимому, связано с наличием в спикулах стеклянных морских губок крупных органических комплексов. Как следует из измерений зависимости интенсивности спектров флуоресцен-

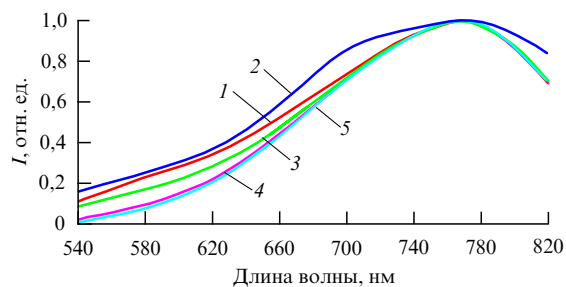


Рис. 4. Нормированные зависимости спектра флуоресценции базальной спикулы *Hyalonema sieboldi* при разных относительных значениях энергии возбуждающего излучения ($\lambda = 532$ нм; длительность импульса 12 нс, частота импульсов 10 Гц, максимальная энергия импульса 30 мДж) на входе; коэффициенты ослабления энергии импульсов: кривая 1 — 1, 2 — 0,3, 3 — 0,2, 4 — 0,13, 5 — 0,1.

ции, на длине волны максимума интенсивности флуоресценции ($\lambda = 770$ нм) при увеличении мощности более чем в 10 раз наблюдается насыщение зависимости, что согласно [16] также свидетельствует о нелинейности процесса преобразования световой энергии в спикулах, связанной с наличием в них высокой концентрации неоднородно распределённых органических комплексов. Особенным для спикул стеклянных морских губок является время жизни сигнала флуоресценции. Результаты экспериментального исследования длительности флуоресценции излучения из базальных спикул, полученные при разной мощности импульсов индуцирующего излучения, продемонстрировали большие значения времени жизни флуоресценции для этих объектов (несколько десятков микросекунд), по сравнению с соответствующими значениями для таких объектов, как морской зоопланктон или кварцевые волоконные световоды ($\approx 10^{-10} - 10^{-9}$ с) [17].

Уникальность спикул морских губок как световодов с периодически изменяющимся профилем поперечного распределения показателя преломления заключается в сложном характере частотного профиля дисперсии распространяющихся в них световых импульсов, который существенно отличается от такового для стандартных оптических волокон. Как следствие, в таких "световодах" могут наблюдаться новые нелинейно-оптические явления и новые режимы спектрально-временного преобразования сверхкоротких импульсов (СКИ) света.

В связи с этим была разработана описывающая распространение СКИ в спикулах модель, позволяющая учитывать совместное действие дисперсионных эффектов, нелинейной поляризации и ионизационной нелинейности, приводящих к самомодуляции фазы светового поля и эффективному преобразованию спектра импульса в суперконтинуум, а также выполнены численное моделирование и экспериментальное исследование процессов распространения СКИ в спикулах ГСМГ [18]. В экспериментах использовался титан-сапфировый лазерный комплекс "Spitfire Pro" ("Spectra Physics", США) с длительностью светового импульса 40 фс, энергией одиночных лазерных импульсов $\approx 0,9$ мДж, частотой следования импульсов 100 Гц, центральной длиной волны ≈ 800 нм и шириной спектра $\Delta\lambda_{1/2} = 35$ нм.

При вводе СКИ с энергией ≈ 5 нДж в различные образцы спикул ГСМГ с длинами $L = 5 - 15$ мм было обнаружено явление самофокусировки излучения с образованием "горячих зон" в поперечном распределении интенсивности прошедших световых пучков. В этих областях была отмечена заметная трансформация спектров излучения [19]. Изучение процессов самофокусировки СКИ в спикулах позволило определить значение нелинейно-оптического коэффициента для их материала, которое составило $n_2 \approx 8,8 \times 10^{-16}$ см² Вт⁻¹, что более чем в три раза превосходит соответствующее значение для плавленого кварца и примерно в 10^3 раз — для воздуха.

При увеличении энергии лазерных импульсов начиная со значения ≈ 20 нДж наблюдалось устойчивое формирование суперконтинуума в спектре прошедшего через спикулы излучения, а для энергий от 0,1 мДж до 0,9 мДж длительное многократное экспонирование приводило к оптическому пробое материала спикулы. На рисунке 5а приведена фотография, иллюстрирующая преобразование спектра фемтосекундного импульса с

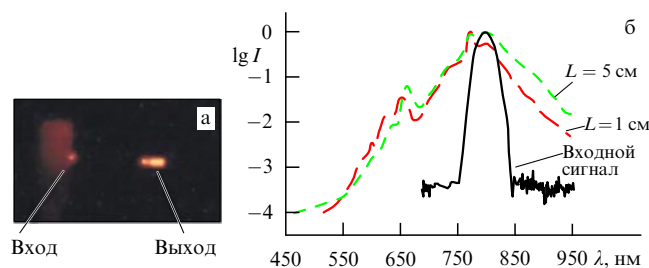


Рис. 5. (а) Фотография генерации суперконтинуума СКИ ($\lambda = 800$ нм, длительность 40 фс, энергия 100 нДж) в спикуле губки *Hyalonema sieboldi* (диаметр 200 мкм, длина 1,5 см). (б) Спектр суперконтинуума после прохождения спикулы губки *Sericolophus hawaiiensis* диаметром 250 мкм.

энергией 100 нДж при прохождении через отрезок спикулы губки *Hyalonema sieboldi* диаметром 200 мкм и длиной $L = 1,5$ см в спектр суперконтинуума, захватывающий область видимого излучения и простирающийся вплоть до длины волны 400 нм. Приведённые на рис. 5б экспериментальные зависимости для спектров прошедших через спикулу СКИ демонстрируют значительное уширение спектра СКИ с увеличением длины спикулы.

Поскольку в экспериментах пиковое значение интенсивности несфокусированных СКИ могло достигать значений $\approx 7 \times 10^{10}$ Вт см⁻², это приводило к существенному возрастанию вклада таких нестационарных эффектов, как нестационарная пространственная самофокусировка и многофотонная ионизация материала спикулы, что с увеличением длины спикул расширяло коротковолновую границу суперконтинуума вплоть до значения 300 нм.

Моделирование спектрального распределения интенсивности СКИ, прошедших через спикулу, в инфракрасной области 750–850 нм и сравнение результатов с экспериментальными данными показали, что величина дисперсии групповой скорости $\beta_2 = 2,8 \times 10^{-3}$ пс² м⁻¹ для спикулы оказывается на порядок меньшей по сравнению с дисперсией для аналогичного световода из плавленого кварца, что объясняется существенным вкладом волноводной части дисперсии за счёт многослойной квазипериодической структуры оболочки [15] по сравнению со вкладом составляющей, обусловленной материалом спикулы.

4. Биосиликатные нанокompозитные материалы и их нелинейно-оптические свойства

Как отмечалось во введении, методы золь-гель-химии являются основным технологическим приёмом для получения неорганических оксидов [20]. Синтез вещества, как правило, осуществляется с использованием двухстадийного процесса включения биополимеров в силикатную матрицу на стадии золь-гель-перехода, и он не приводит к минерализации биомакромолекул. В работах [19,21] был предложен новый, одностадийный, подход к синтезу биомиметических гибридных нанокompозитных материалов на основе кремнийсодержащего прекурсора тетракис (2-гидроксиэтил) ортосиликата (ТГЭОС) (50 %) и полисахаридов: На-альгинат (0,5–1 %), На-гиалуронат (0,1–2 %), ксантан (0,5–2 %), в котором отсутствует стадия формирования раствора золя, имеющая место в традиционном двухстадийном процессе.

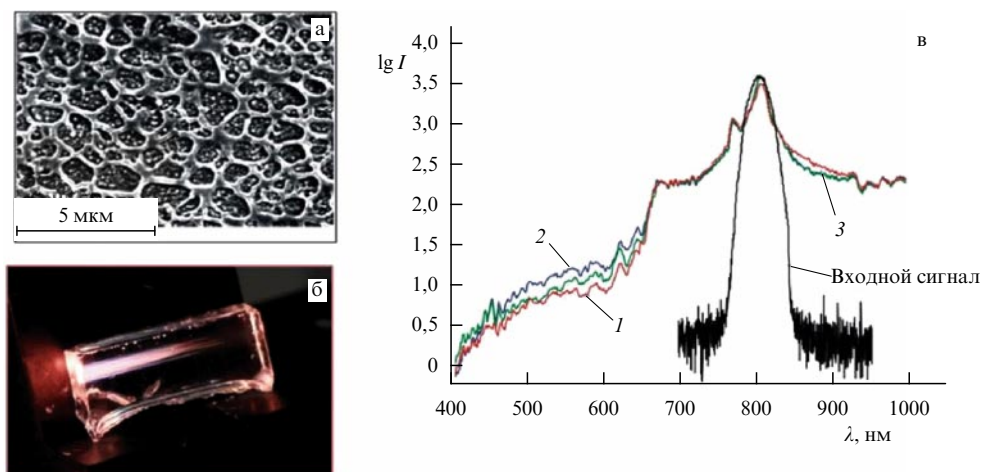


Рис. 6. (а) СЭМ-фотография среза образца нанокompозитного материала на основе Na-гиалуроната. (б) Фотография образца нанокompозитного материала на основе Na-гиалуроната и образованного в нём филамента. (в) Спектры суперконтинуума, генерируемые в нанокompозитных материалах на основе комплексов: ТГЭОС (50 %) + ксантан (0,5 %) — кривая 1, ТГЭОС (50 %) + Na-гиалуронат (0,25 %) — кривая 2 и ТГЭОС (50 %) + Na-альгинат (0,25 %) — кривая 3.

В данном случае структура неорганической составляющей получаемого нанокompозитного материала определяется органическим матриксом — полисахаридом, аналогично формированию неорганических соединений в живых организмах, происходящему в результате их осаждения (биоминерализации) на биомакромолекулах, выступающих в роли темплатов. В связи с этим механизм образования подобных биосиликатов напоминает один из тех механизмов, которые используются природой при синтезе спикул.

Посредством использования данного процесса, протекающего при низкой температуре, были получены образцы оптически прозрачных композитных биосиликатных материалов, спектральное пропускание которых в диапазоне от 350 до 1400 нм практически аналогично спектральному пропусканию материала спикул ГСМГ [19]. Показатель преломления синтезированных материалов составил $n = 1,517$. Небольшие концентрации органических макромолекул в получаемых материалах играют роль морфообразующего матрикса в виде сложного пересечения фибрилл, пронизывающих весь материал (рис. 6а). Остальной объём материала заполнен силикатными частицами сферической формы (средний размер около 60 нм), осаждёнными на органический матрикс. На рисунке 6б приведена фотография прозрачного нанокompозита, синтезированного в водном растворе с 50 % прекурсора ТГЭОС и 1 % гиалуроната натрия. Длина образца 15 мм [19].

Исследование процессов взаимодействия несфокусированных лазерных импульсов фемтосекундной длительности (энергия ≈ 1 мДж, диаметр 7 мм, частота повторения 100 Гц) с синтезированными нанокompозитными биомиметическими средами продемонстрировало значительно более высокие уровни нелинейно-оптических показателей по сравнению с таковыми для спикул ГСМГ [19]. Приведённые на рис. 6в спектры СКИ, прошедших через образцы композитов на основе ксантиана, альгината и гиалуроната натрия длиной 10 мм, показывают существенно больший нелинейный характер взаимодействия интенсивных СКИ с этими материалами. Здесь основную роль играют эффект фазовой самомодуляции импульсов вследствие керровской нели-

нейности среды и самофокусировка импульсов, что в комплексе с другими нелинейно-оптическими процессами приводит к образованию в образцах филаментов (рис. 6б) и формированию спектра суперконтинуума. Лучшие результаты по эффективности преобразования энергии импульсов в спектр суперконтинуума показали образцы с гиалуронатом натрия, для которых наблюдались более высокие уровни энергии в спектре суперконтинуума (рис. 6в). Образцы с альгинатом натрия оказались оптически нестойкими, а образцы с ксантаном демонстрировали высокую степень поглощения СКИ.

Проведённое сравнение общей энергии суперконтинуума (P_{SC}), генерируемого в диапазоне длин волн 400–650 нм, для образцов с одинаковой геометрией и разными биоорганическими добавками (до 1 % по весу) показало, что P_{SC} для образцов с гиалуронатом натрия более чем в два раза превышает P_{SC} для образцов с ксантаном. Устойчивая картина генерации спектра суперконтинуума наблюдалась в образцах гиалуроната натрия даже при их толщине 1 мм. Приближённая оценка значения нелинейно-оптического коэффициента для материала на основе гиалуроната натрия, выполненная с использованием экспериментальных данных по исследованию процесса филоментации в образцах и [19], дала значение $n_2 \approx 29 \times 10^{-14}$ см² Вт⁻¹, что более чем на два порядка превышает соответствующее значение для материала спикул морских ГСМГ.

Другой важной особенностью процесса генерации спектра суперконтинуума в данном материале является зависимость общей мощности спектра суперконтинуума P_{SC} от концентрации полисахарида гиалуроната натрия и длины образца [19], что делает возможным управление нелинейно-оптическими характеристиками как самого материала, так и функциональных элементов на его основе.

5. Заключение

Результаты проведённых исследований показали, что созданная природой комбинация белков и полисахаридов, самоорганизованная с извлечённым в естественных условиях из морской воды диоксидом кремния, позво-

лила создать уникальный и перспективный для фотоники нелинейно-оптический биоминеральный нанокмпозитный материал, сочетающий в себе эластичность и прочность белка с упругостью и прочностью кремнезёма. Данный процесс может быть воспроизведён в искусственных условиях с использованием гибкой золь-гель-технологии, что открывает широкие перспективы создания новых пассивных и активных устройств оптоэлектроники.

Список литературы

1. Чурюмов Г И, Максимов И С, Устьянцев М А *Усп. современной радиоэлектрон.* (11) 35 (2005)
2. Meyers M A et al. *Prog. Mater. Sci.* **53** 1 (2008)
3. Müller W E G et al. *Biosensors Bioelectron.* **21** 1149 (2006)
4. Leys S P, Mackie G O, Reiswig H M *Adv. Marine Biol.* **52** 1 (2007)
5. Кульчин Ю Н и др. *Вестник ДВО РАН* (1) 27 (2007)
6. Kulchin Yu N et al. *Opt. Memory Neural Networks* **16** 189 (2007)
7. Кульчин Ю Н и др. *Квантовая электроника* **38** 51 (2008) [Kulchin Yu N et al. *Quantum Electron.* **38** 51 (2008)]
8. Галкина А Н и др. *Хим. физика и мезоскопия* **11** 310 (2009)
9. Вознесенский С С и др. *Российские нанотехнологии* **5** (1–2) 126 (2010) [Voznesenskii S S et al. *Nanotechnol. Russia* **5** (1–2) 142 (2010)]
10. Kulchin Yu N *Rare Met.* **28** (Special issue) 66 (2009)
11. Aizenberg J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 3358 (2004)
12. Кульчин Ю Н и др. *Письма в ЖТФ* **34** (15) 1 (2008) [Kul'chin Yu N et al. *Tech. Phys. Lett.* **34** 633 (2008)]
13. Кульчин Ю Н и др. *Фотоника биоминеральных и биомиметических структур и материалов* (М.: Физматлит, 2011)
14. Коноров С О и др. *ЖЭТФ* **123** 975 (2003) [Konorov S O et al. *JETP* **96** 857 (2003)]
15. Кульчин Ю Н *Оптика и спектроскопия* **107** 468 (2009) [Kul'chin Yu N et al. *Opt. Spectrosc.* **107** 442 (2009)]
16. Маслов Д В, Остроумов Е Е, Фадеев В В *Квантовая электроника* **36** 163 (2006) [Maslov D V, Ostroumov E E, Fadeev V V *Quantum Electron.* **36** 163 (2006)]
17. Agrawal G P *Nonlinear Fiber Optics* (San Diego: Academic Press, 1995) [Агравал Г *Нелинейная волоконная оптика* (М.: Мир, 1996)]
18. Kulchin Yu N et al., in *Biosilica in Evolution, Morphogenesis, and Nanobiotechnology* (Eds W E G Müller, M A Grachev) (Berlin: Springer, 2009) p. 315
19. Kulchin Yu N et al. *Laser Phys.* **21** 630 (2011)
20. Dunn B et al. *Acta Mater.* **46** 737 (1998)
21. Щипунов Ю А, в сб. *Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН* Т. 2 (Отв. ред. Ю Н Кульчин) (Владивосток: Дальнаука, 2009) с. 157

PACS numbers: 37.10.De, 37.10.Gh, 32.30.Jc
DOI: 10.3367/UFNr.0181.201108j.0896

Лазерное охлаждение редкоземельных атомов и прецизионные измерения

Н.Н. Колачевский

1. Введение

Сегодня одним из наиболее быстро развивающихся направлений является физика микроволновых и оптических стандартов частоты. Достижения в этой области легко поддаются количественной оценке: если в начале 2000-х годов решалась задача о преодолении рубежа

погрешности на уровне 10^{-15} [1], то сейчас созданы системы, позволяющие генерировать высокостабильные сигналы частоты с относительной погрешностью ниже 10^{-17} [2].

Повышение стабильности открывает новые возможности для решения задач метрологии времени и частоты, глобального позиционирования и навигации, геодезии, гравиметрии, а также проведения чувствительных тестов фундаментальных физических теорий. Решение этих задач на современном уровне точности требует практической реализации новых принципов генерации сигналов времени и частоты как на поверхности Земли, так и в космическом сегменте. В 2014 г. планируется запуск на орбиту комплекса ACES (Atomic Clock Ensemble in Space), представляющего собой ансамбль высокоточных атомных часов микроволнового диапазона с погрешностью порядка нескольких единиц в 16-м знаке [3]. Параллельно развиваются методы передачи сверхстабильных сигналов как по традиционным микроволновым каналам, так и по оптическим линиям связи [4]. Точные сигналы времени и частоты востребованы в широчайшем круге фундаментальных и прикладных задач, что выводит эту область исследований в ряд наиболее актуальных задач современной физики.

Значительный рост точности стандартов частоты во многом обязан успехам в области создания оптических часов, работающих в диапазоне $\nu_0 \sim 10^{15}$ Гц. Повышение несущей частоты по сравнению с микроволновыми стандартами ($\nu_0 \sim 10^{10}$ Гц) при сохранении спектральной ширины линии $\delta\nu$ приводит к возрастанию добротности резонанса $Q = \nu_0/\delta\nu$ и соответствующему снижению погрешности. Для возбуждения и регистрации узких оптических переходов (на сегодня характерная ширина $\delta\nu \sim 1$ Гц) необходимо решить следующий комплекс задач: 1) создание стабильных лазерных систем со спектральной шириной линии менее 1 Гц; 2) поиск оптимальных атомных и ионных систем, обеспечивающих наилучшие метрологические характеристики; 3) разработка методов охлаждения атомов, а также методов возбуждения и опроса резонансов, обеспечивающих предельную точность.

Успехи последних лет в области стабилизации лазеров оказались настолько значительны (см. обзор [5]), что такие системы превратились в надёжный инструмент, доступный любой лаборатории мира. В свою очередь, вопрос выбора оптимального метрологического перехода остаётся в определённой степени открытым — активно исследуются системы, использующие совершенно различные атомные системы и методы опроса. В качестве примера можно привести часы на одиночных ионах [2], бесспорным преимуществом которых является фактически идеальная изоляция иона от внешних взаимодействий, а также часы на нейтральных атомах в оптических решётках [6], обладающие высокой стабильностью на коротких и средних временах измерения благодаря большому количеству опрашиваемых атомов.

В данном докладе обсуждаются атомы редкоземельных элементов с незаполненной 4f-электронной оболочкой (например, Pr, Nd, Dy, Er, Tm) в качестве потенциальных кандидатов для использования в оптических часах. При создании оптических часов необходимо решить следующие задачи: обеспечить низкую температуру атомов, изолировать их от окружения и обеспечить длительное время взаимодействия с возбуждающим ла-

Н.Н. Колачевский. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ; Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Московская обл., РФ. E-mail: kolik@lebedev.ru