

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ**НОВЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ ИЗЛУЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ
ГЕНЕРАТОРОВ СВЕТА (ЛАЗЕРОВ)**

А. Нелинейные эффекты. Хорошо известно, что в когерентном рассеянии света в видимой и ультрафиолетовой частях спектра отсутствуют высшие гармоники и «комбинационные тона». На языке классической физики это объясняется тем, что электрические поля света вплоть до предельно высоких интенсивностей, известных до недавнего времени, слишком слабы, чтобы вызвать нелинейную деформацию атомов или молекул, обуславливающую электронную часть поляризуемости. Вообще говоря, однако, связь между электронной поляризуемостью и напряженностью поля может быть представлена степенным рядом, который для наших целей удобно написать в виде

$$P = \chi E \left(1 + \frac{E}{E_1} + \frac{E^2}{E_2^2} + \dots \right),$$

где E — напряженность электрического поля световой волны, а E_1, E_2, \dots — параметры порядка величины атомных электрических полей ($\sim 10^8$ CGSE). Ясно поэтому, что только во внешних полях совершенно экстраординарной величины, о каких до сих пор не приходилось и думать, могли бы играть роль члены квадратичный или более высоких степеней E . Если, однако, интенсивности света, которым соответствуют подобные поля, удалось бы осуществить, то в видимой или в ультрафиолетовой части спектра можно было бы наблюдать «обертоны» и «световые биения» наподобие того, как это имеет место в нелинейной акустике.

Такие поля на самом деле осуществляются в монохроматическом излучении лазеров. Действительно, рубиновый лазер дает излучение с длиной волны 6943 Å, которое при фокусировке создает поле порядка 10^6 в/см. Поэтому в принципе с помощью излучения лазеров можно наблюдать нелинейные явления и в оптике.

Однако для реального осуществления таких явлений необходимо, чтобы отсутствовали некоторые ограничения, связанные со свойствами среды. Конечно, среда должна быть прозрачна как для основного излучения, так и для его обертонов. Но и этого недостаточно. Так, например, обсуждение свойств тензора поляризуемости показывает, что в изотропной среде (стекло), а также при некоторых свойствах точечной симметрии кристаллической среды (наличие центра инверсии) квадратичный относительно E член выражения поляризуемости обращается в нуль. Подходящим веществом для наблюдения нелинейных явлений в оптике оказался кристаллический кварц. В опытах, начало которым было положено работами проф. П. А. Франкена и его сотрудников^{1,2} в Мичиганском университете, был использован именно кристаллический кварц. В этих опытах прежде всего наблюдался первый обертон излучения рубинового лазера, которое фокусировалось в некотором месте внутри кристаллического кварца. Выходящий пучок анализировался с помощью спектрографа; при этом в спектре обнаружилась паряду с излучением $\lambda = 6943$ Å также и его вторая гармоника $\lambda = 3472$ Å.

В другой серии опытов наблюдалось возникновение «суммового тона». С этой целью был использован тот факт, что длина волны, излучаемая рубиновым лазером, несколько зависит от его температуры. А именно два лазера, из которых один работает при комнатной температуре, а другой — при температуре жидкого азота, дают излучения, длины волн которых различаются приблизительно на 10 Å. В работе² импульсные лампы обоих лазеров возбуждались одним и тем же импульсом вольтажа. Излучения их смешивались с помощью полудосеребрянного зеркала и фокусировались с помощью линзы на поверхности кристалла триглицидсульфата, который оказался для этих опытов более подходящим, нежели кварц. Выходящее излучение анализировалось с помощью кварцевого спектрографа. При этом в спектре в области 3470 Å обнаружилось т р и л и н и: крайние соответствовали обертонам холодного и теплого лазеров, а средняя — сумме частот обоих лазеров (рис. 1)

На нелинейных эффектах «смешения» световых пучков в кристаллах основаны и другие интересные явления^{3,4}. Рассмотрим плоскую монохроматическую световую волну $\exp[i(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})]$. Эта плоская волна света при достаточной интенсивности вызовет в соответствующей нелинейной среде плоскую проходящую в о л н у п о л я р и з а ц и и, которая будет распространяться с той же фазовой скоростью, что и возбуждающая световая волна. Это значит, что квадратичному по E члену поляризации соответствует плоская волна поляризации $\exp[i(2\omega_1 t - 2\mathbf{k}_1 \mathbf{r})]$. Эта поляризация в свою очередь вызовет световую волну — гармонику с частотой $\omega_2 = 2\omega_1$. При этом наибольшая эффективность будет иметь место в том случае, когда обе волны будут все время оставаться в фазе, т. е. когда $\mathbf{k}_2 = 2\mathbf{k}_1$. Но это означает, что фазовые скорости $\left(\frac{\omega}{k}\right)$ обеих волн будут друг другу равны, $v_1 = v_2$, а это в свою очередь влечет за собой равенство показателей преломления для обеих волн, $n_1 = n_2$. Но так

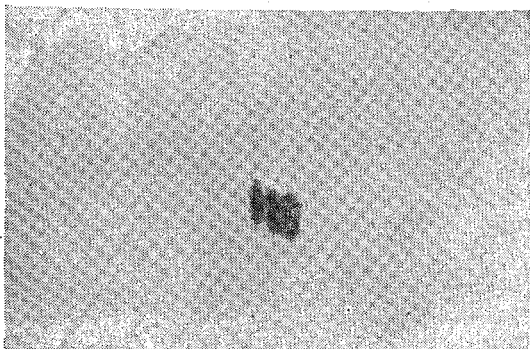


Рис. 1.

как в оптической области почти всегда имеет место нормальная дисперсия, то $n_1 \neq n_2$, и следовательно, волна оптической гармоники, вообще говоря, отстает от волны поляризации.

Однако фазовые скорости v_1 и v_2 могут быть равны для некоторых определенных направлений в анизотропном кристалле. В этом анизотропном кристалле волны \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 имеют каждая два показателя преломления n_e и n_o обыкновенной и необыкновенной волны. Рассуждение, приведенное в оригинальном сообщении³, показывает, что направления, для которых имеет место равенство $v_1 = v_2$, образуют относительно оптической оси кристалла конус с половиной угла при вершине φ_0 , соответствующий пере-

сечению поверхностей нормалей. Поэтому в одноосном кристалле волна \mathbf{k}_1 порождает находящуюся с ней в фазе волну — гармонику только тогда, когда \mathbf{k}_1 направлена под углом φ_0 к оптической оси.

Эксперимент был произведен с кристаллом кислого фосфорнокислого калия, который освещался параллельным пучком света, излучаемого рубиновым лазером ($\lambda = 6940$). После прохождения через кристалл, свет проходил через ультрафиолетовый фильтр, который задерживал излучение основной длины волны $\lambda = 6940$ и пропускал только излучение первого обертона $\lambda = 7347$ Å. Кварцевая линза фокусировала это излучение на фотопластинку, на которой получался след сечения упомянутого конуса лучей фотопластинкой. Экспериментально определенная из геометрии эксперимента величина угла $\varphi_0 = 49,8 \pm 1^\circ$ оказалась в хорошем согласии с расчетной — $50,4^\circ$.

Другой эксперимент основан как раз на различии фазовых скоростей света основной частоты («красный» \mathbf{k}_r) и первого обертона («синий» \mathbf{k}_b). Интенсивность «синего» света после прохождения кристалла толщины x в прямом направлении равна

$$S = 2\pi c P^2 \left(\frac{k_b}{\Delta k} \right) \sin^2 \Delta k x, \quad \Delta k = k_b - 2k_r.$$

Здесь P — величина индуцированной «синей» поляризации, k_b и k_r — волновые векторы, соответствующие «синему» и «красному» свету. Множитель $\sin^2 \Delta k x$ возникает вследствие дефазировки между «красным» излучением (и соответственно «синей» поляризацией) и «синим» излучением, при чем дефазировка обусловлена дисперсией кристалла, как было разъяснено выше.

Таким образом, при увеличении толщины слоя кристалла, через который проходит «красный» свет лазера, интенсивность выходящего из кристалла «синего» света должна периодически меняться пропорционально $\sin^2 \Delta k x$. Этот эффект был продемонстрирован с кристаллом кварца. Пучок света рубинового лазера пропусклся через плоскопараллельную кварцевую пластинку. После прохождения через кристалл красный свет отфильтровывался раствором CuSO_4 , и пропущенный свет дополнительно монохроматизировался монохроматором с решеткой. Изменение оптической толщины достигалось поворотом кристалла относительно оси.

Интенсивность прошедшего синего света измерялась фотоэлектрически. Полученная кривая на самом деле обнаружила периодическое повторение максимумов и минимумов. Как показано на рис. 2, расстояние между последовательными максимумами хорошо совпадает с вычисленной величиной.

В случае кристалла кислого фосфорнокислого калия имеется возможность компенсировать описанный эффект дисперсии. Этот кристалл обладает двойным лучепреломлением, причем обыкновенный (0) возбуждающий луч создает необыкновенный (е) луч первого обертона. Так как двуупреломление в этом кристалле больше, чем дисперсия, то можно найти такую ориентацию, при которой k_{be} в точности равен $2k_{r0}$. При

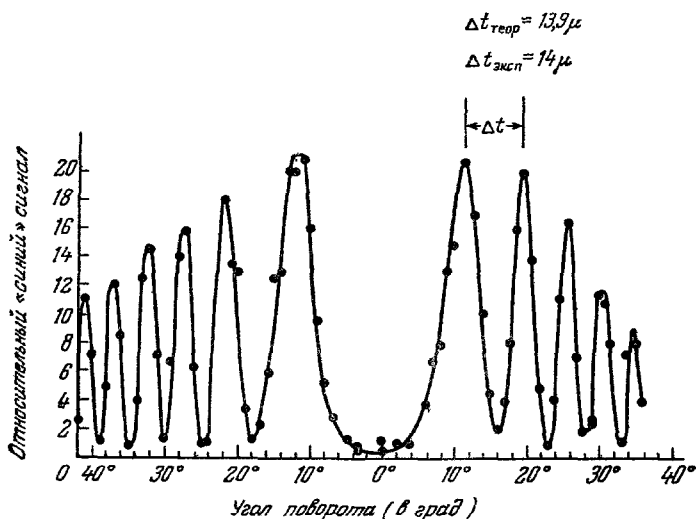


Рис. 2.

этом условии оба луча оказываются все время в фазе и можно достигнуть усиления синего луча в 300 раз.

Б. Стимулированное излучение органических молекул. До последнего времени в качестве квантовых генераторов использовались либо неорганические кристаллы с включенными в них ионами Cr^{+++} , UO_2^{+} или газовые системы (гелий-неон, лазер постоянного действия). Однако уже со времени появления первых работ по лазерам неоднократно обращалось внимание на то, что большой интерес с точки зрения возможностей осуществления стимулированного излучения в оптической области спектра представляют молекулярные кристаллы с включенными в них органическими молекулами^{5,6}. В первых обсуждениях проблемы особое внимание обращалось на существование у органических соединений с сопряженными связями триплетных метастабильных уровней, создающих благоприятную возможность обращения населенностей уровней энергии (отрицательные абсолютные температуры). Напомним типичную схему уровней таких молекул, причем мы ограничимся изображением только электронных уровней и опустим колебательные уровни, располагающиеся над каждым электронным уровнем (хотя колебательные уровни также могут играть весьма существенную роль в создании условий для отрицательных температур). Основной уровень S — синглетный (рис. 3), над ним расположен еще ряд синглетных уровней (начиная со второго уровня, электронные уровни изображены вместе). Наряду с этими синглетными имеется ряд триплетных уровней, причем нижайший триплетный уровень T расположен между нормальным и первым возбужденным синглетным уровнем. Возбуждение молекулы ведет к одному из электронно-колебательных уровней S' , S'' . Однако первый этап перехода вниз состоит, как правило, в безызлучательном переходе (внутренняя конверсия) к нижайшему синглетному чисто электронному уровню. Отсюда переходы либо происходят с излучением к электронно-колебательным уровням основного состояния, либо — без излучения — к нижайшему триплетному уровню (так называемый кроссинг). Переход с уровня T к уровням основного состояния S , как интеркомбинационный переход триплет → синглет, запрещен, ввиду чего уровень T

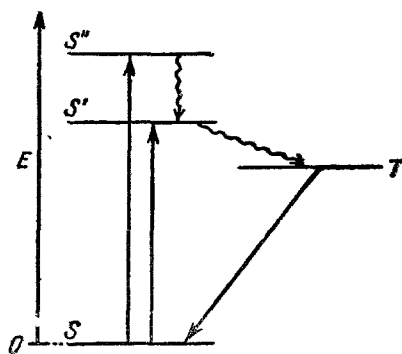


Рис. 3.

является метастабильным. Возможность перехода с излучением (фосфоресценция) с этого уровня к уровням нижнего состояния обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Времена жизни на уровне T для различных молекул расположены в широком интервале от 10^{-6} до 15 сек. Метастабильность уровня T создает благоприятные условия для создания избытка населенности этого уровня по отношению к нижним уровням, а отсюда — возможность возникновения стимулированного излучения.

Раутиан и Собельман⁵, по-видимому, впервые обратили внимание на целесообразность использования органических систем для создания избытка населенности возбужденного уровня. Независимо аналогичное предложение было сформулировано рочестерской группой Брок, Щавинский и др.⁸

В опубликованном недавно сообщении о реально осуществленном лазере с органическими молекулами⁷ для создания максимального избытка молекул на верхнем уровне T по отношению к нижним уровням S использована более сложная система. Авторы

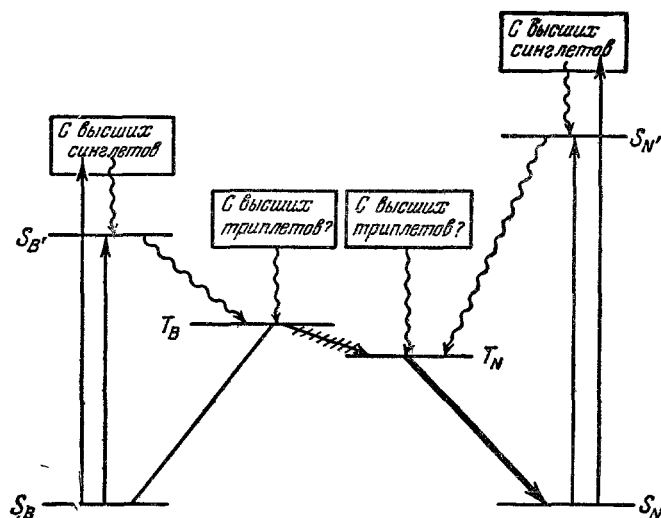


Рис. 4.

прежде всего отказались от применения кристаллической матрицы в пользу так называемого «жесткого стекла». Последнее представляет собой определенную смесь органических растворителей, которая при замораживании дает прозрачное стекло. Возможность использования стеклообразной матрицы подсказывалась уже работой Джавана с газовым лазером, где упорядоченное расположение излучающих молекул отсутствует.

Использованная авторами органическая система основана на открытом А. Н. Терениным и В. Л. Ермолаевым⁸ явлении миграции энергии по триплетным уровням. Сущность этого явления состоит в передаче энергии молекулы, находящейся в возбужденном триплетном состоянии к молекуле другого вещества, с переводом последней непосредственно в триплетное состояние, минуя обычную стадию предварительного перехода к более высокому синглетному состоянию. В реферируемой работе Моранца, Уайта и Райта (Вульвичский политехникум, Лондон)⁷ использована изученная Терениным и Ермолаевым система бензофенона—нафталина в матрице жесткого стекла, замороженной при 77°K . Схема рис. 4 поясняет ход процесса. При освещении ртутным светом $\lambda \sim 3650\text{ \AA}$ поглощает только бензофенон, но не нафталин. При этом часть молекул бензофенона указанным на схеме путем переходит в метастабильное триплетное состояние T_B . Энергия возбуждения безызлучательным путем передается молекуле нафталина, триплетный уровень которой T_N расположен ниже уровня T_B . Таким образом, молекула нафталина возбуждается до триплетного состояния прямо из нижнего синглетного состояния за счет миграции энергии. Обратный переход $T_N \rightarrow S_N$ происходит с излучением. Чтобы максимально повысить населенность уровня T , авторы освещали систему интенсивной вспышкой нефильтрированного света, содержавшего ультрафиолет. В результате уровень T_N населялся как за счет самого нафталина, так и за счет триплетного уровня бензофенона (см. схему на рис. 4). Замороженный при 77°K раствор в виде прозрачного стекла помещался между параллельными отражающими пластинками. Авторы наблюдали, что после достижения критической освещенности обычная фосфоресценция заменялась интенсивной вспышкой, которая и представляла собой вынужденное когерентное излучение. Опыты с положительным результатом были выполнены первоначально с одним бензофеноном, а затем

с системой бензофенон+нафталин. На рис. 5 представлена осциллографическая запись вспышек в этой системе.

Авторы указывают ряд преимуществ, которые, по их мнению, имеют органические системы перед неорганическими. Например: 1) большое число ароматических соединений может дать стимулированное излучение в различных частях видимого спектра,

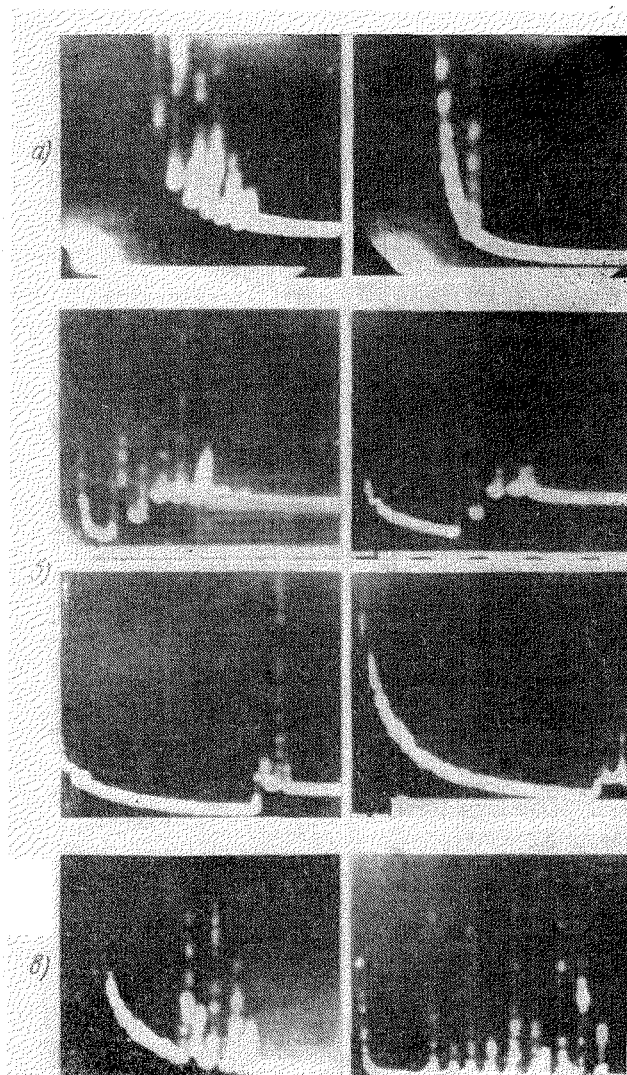


Рис. 5. Осциллоскопическая запись излучения. а) Бензофенон; б) и в) бензофенон + нафталин.

а также в ультрафиолете и в инфракрасной части. Возможен контроль излучаемых частот путем небольших изменений в структуре молекул; 2) времена релаксации варьируют в широких пределах (от 10^{-4} до 10 сек).

Авторы отмечают, что предложенное ими использование стеклообразных матриц имеет преимущество значительной простоты перед матрицами кристаллическими, содержащими органические молекулы. Следует, однако, заметить, что использованная ими система не во всех отношениях является типичной. Благоприятной для успеха эксперимента особенностью бензофенона является то, что его спектр состоит из довольно узких полос, что редко имеет место в замороженных стеклообразных растворах.

Э. В. Шпольский

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961).
 2. M. Bass, P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 8, 18 (1962).
 3. J. A. Giordmaine, Phys. Rev. Lett. 8, 19 (1962).
 4. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Misenoff and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. 8, 21 (1962).
 5. С. Т. Раутиан и И. И. Собельман, Опт. и спектр. 10, 134 (1961).
 6. E. G. Brock, Csacinsky, E. Hormauts, H. C. Neddermants, D. Stirpe and F. Unterleiner, J. Chem. Phys. 35, 759 (1961).
 7. D. J. Morantz, B. G. White and A. J. C. Wright, Phys. Rev. Lett. 8, 23 (1962).
 8. А. Н. Теренин и В. Л. Ермолаев, Сб. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 137 и след.
-