

## Доплеровская спектроскопия бесфононных линий

© К.К. Ребане

Институт физики Тартуского университета,  
51014 Тарту, Эстония

E-mail: rebanek@fi.tartu.ee

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2006 г.)

Отмечено, что узость чисто электронных бесфононных линий (БФЛ) открывает привлекательные возможности их спектрального исследования с помощью эффекта Доплера — доплеровской спектроскопии (ДС). Установлено, что для сдвига БФЛ шириной 10 МГц в новое положение достаточно скоростей приемника относительно источника  $\sim 10$  м/с. Показано, что чем уже линия или спектральный провал (ее „негативное изображение“), тем более эффективна ДС. Отмечена возможность измерения формы спектральных провалов с помощью ДС, рассмотрены возможности сверхчувствительной ДС. Указана особенность ДС-модуляции частоты — отсутствие возмущения внутренних состояний излучателя и поглотителя. Сделан вывод о необходимости изучения интерференции фотона „с самой собой“, когда частота „его половины“ изменяется с помощью ДС.

Автор благодарит за поддержку Фонд науки Эстонии (грант № 5547), Фонд А.Ф. Гумбольдта и Международный центр научной культуры — Мировую лабораторию.

PACS: 71.55.-i, 78.20.Bh, 78.55.-m, 78.90.+t

**1.** Чисто электронные бесфононные линии (БФЛ) — очень важная составляющая низкотемпературных спектров многих активированных примесями твердых тел. БФЛ весьма узки и обладают большими пиковыми интенсивностями сечения поглощения (см. работы [1–7] и ссылки в них). Ряд свойств БФЛ аналогичен свойствам  $\gamma$ -резонансных линий Мессбауэра, и поэтому они иногда называются оптическим аналогом линий Мессбауэра [8].

Вся спектроскопия мессбауэровских линий основывается на эффекте Доплера. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы показать, что для оптических БФЛ также можно развить доплеровскую спектроскопию (ДС).

ДС целесообразно применять, если скорости  $V$  приемника относительно источника, необходимые для того, чтобы сдвинуть частоту спектральной линии на величину, равную ширине этой линии, не слишком велики для реализации их в лабораторных условиях. В качестве оценки можно принять, что если скорости  $V \leq 100$  м · с<sup>-1</sup>, то использование ДС целесообразно.

Большинство интересных экспериментов (и приложений) по спектроскопии БФЛ выполнено на БФЛ, имеющих однородную ширину  $\Gamma_0$  порядка 10–100 МГц ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  см<sup>-1</sup>) (см. работу [2] и ссылки в ней).

Общая формула доплеровского сдвига имеет вид [9]

$$\omega = \omega_0 \gamma \left( 1 - \frac{V}{v} \cos \varphi \right), \quad (1)$$

где

$$\gamma \equiv \left[ 1 - \left( \frac{V}{c} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Здесь  $v$  — фазовая скорость волны (в дальнейшем примем  $v = c$ );  $\varphi$  — угол между скоростью  $\mathbf{V}$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ ;  $\mathbf{V}$  — линейная скорость излучателя относительно наблюдателя,  $c$  — скорость света.

При  $V \ll c$  для продольного сдвига ( $\varphi = 0$  или  $\pi$ )

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \pm \left( \frac{V}{c} \right)^2 \omega_0, \quad (2a)$$

а для поперечного доплеровского сдвига

$$\Delta\omega = -\frac{1}{2} \left( \frac{V}{c} \right)^2 \omega_0. \quad (2b)$$

Из (2a) следует, что для получения сдвига частоты на величину порядка 10 МГц, примерно равную типичной однородной ширине, наиболее часто используемой в экспериментах по изучению БФЛ, требуются скорости  $V$  порядка нескольких десятков метров в секунду. Таким образом, перспективы доплеровской спектроскопии БФЛ представляются интересными для дальнейших экспериментов.

**2.** Впервые ДС была использована для изучения БФЛ в работе [10]. Объектом эксперимента в [10] являлась не сама БФЛ, а ее „негативное изображение“ — провал в спектре поглощения. Весьма узкая линия прозрачности в широкой неоднородной полосе примесного поглощения получается методом выжигания устойчивых спектральных провалов (см. работы [11,12] и ссылки в них). Предельная узость провала  $\Gamma_h$  (и точность выжигания профиля широкого провала желаемой формы) близка к однородной ширине БФЛ.

Метод ДС является простым и тем более впечатляющим, чем меньше ширина провала. В нем нет необходимости в традиционной оптической аппаратуре высокого спектрального разрешения. Узкополосный фильтр, образованный выжженным провалом шириной  $\Gamma_h$ , освещается лучом, спектральная ширина которого превышает  $\Gamma_h$ . За фильтром луч является спектрально узким (порядка нескольких  $\Gamma_h$ ). Он направляется на движущееся зеркало

(отражающий элемент; в [10] это призма полного отражения), отражается от него и возвращается к фильтру с частотой, сдвинутой от первоначальной на величину

$$\Delta\omega = \pm \left( \frac{2V}{c} \right) \omega_0. \quad (3)$$

Множитель 2 в формуле (3) возникает из-за того, что в качестве источника отраженного луча служит мнимое зеркальное изображение оригинального источника. Оно движется со скоростью  $2V$  в сторону ( $+2V$  в формуле (2a)) или от ( $-2V$  в (2a)) фильтра. Возможность использовать зеркальные отражения и тем самым уменьшать требуемые механические скорости — преимущество оптических частот перед  $\gamma$ -частотами в мессбауэровских измерениях. Скорость зеркала можно менять, а вместе со скоростью вращения меняется и сдвиг  $\Delta\omega$ . От  $\Delta\omega$  зависит доля возвращаемого зеркалом света, оставшаяся в пределах спектра пропускания фильтра. В [10] в качестве отражателей использовались призмы, прикрепленные к вращающемуся диску. При линейной скорости  $V$  призмы, двухкратное отражение света в ней обеспечивает сдвиг частоты  $\Delta V = 4v \cdot V/c$ . Для линии пропускания (провала в неоднородном поглощении)  $H_2$ -октаэтилпорфина в полистироловой матрице при  $T = 1.5$  К измерена полуширина провала  $\Gamma_h = 0.028 \pm 0.006 \text{ см}^{-1}$ , откуда для полуширины БФЛ получено значение  $\Gamma_0(1.5 \text{ К}) = 0.017 \pm 0.004 \text{ см}^{-1}$ . Регистрируется суммарная интенсивность возвращенного через фильтр света, зависимость которой от  $V$  передает спектральный профиль провала, что в свою очередь содержит сведения о БФЛ.

Далее приведено несколько вариантов экспериментов по ДС, реализация которых не требует экзотических параметров эксперимента.

**3.** В работах [4,6,13–15] (см. также ссылки в них) предложено использовать ДС для экстраполяции от гелиевых температур до комнатных интересного в оптической информатике метода — пространственно-временной голографии (ПВГ) (см. работы [13–15] и ссылки в них). Этот перспективный способ записи, долгого хранения и воспроизведения оптической информации эффективен, если  $\Gamma_{\text{inh}}: \Gamma_{\text{hom}}(T) \equiv \alpha(T) \gg 1$ , т.е. имеется широкая неоднородная полоса поглощения БФЛ, содержащая очень много узких БФЛ. В то время как  $\Gamma_{\text{inh}}$  практически не зависит от температуры  $\Gamma_{\text{hom}}$ , как правило, быстро уширяется с температурой. Поэтому для подавляющего большинства БФЛ  $\alpha(T)$  сильно убывает с температурой; уже при температуре жидкого азота (а тем более при комнатной)  $\alpha(T)$  составляет величину порядка единицы или нескольких единиц, и информативная емкость ничтожно мала.

С другой стороны, бывают случаи, когда величины  $\Gamma_{\text{hom}}$  ( $T = 50\text{--}300$  К) малы. Для обычных оптических БФЛ это бывает редко. Исключение составляют некоторые переходы в редкоземельных ионах (см. работу [16]

и ссылки в ней). Однако для этих переходов и неоднородная ширина  $\Gamma_{\text{inh}}$ , и показатель информативности  $\alpha(T)$  весьма малы [16].

В [17] предложен метод получения широкой полосы  $\Gamma_{\text{inh,D}}$  ( $\Gamma_{\text{inh,D}} \gg \Gamma_{\text{inh}}$ ) с помощью эффекта Доплера: вещество с узкими БФЛ малой неоднородной ширины наносится на вращающийся диск. Линейная скорость  $V = r\omega$  ( $r$  — расстояние до центра диска,  $\omega$  — угловая скорость вращения) различна для разных точек расположения активного вещества. Если создать апертуру, охватывающую весь радиус диска от 0 до  $R$ , то частотный спектр поглощения, как и спектр света, испускаемого диском, охватывает доплеровские сдвиги частоты (обусловленные скоростью  $R\omega$ ) от нуля до  $\Delta\omega_D(R, \omega)$ . Это равносильно неоднородной полосе поглощения и излучения  $\Delta\omega_D(R, \omega)$ . Оценки в [18] показывают, что при вполне достижимых в обычных лабораторных условиях значениях  $R, \omega, \Gamma_0$  можно достичь величин  $\Gamma_{\text{inh,D}} = (1000\text{--}10000)\Gamma_0$ , т.е.  $\alpha(T) \approx 1000\text{--}10000$ . Это уже достаточно широкий диапазон для записи информации. Далее можно воспользоваться методиками обычной низкотемпературной ПВГ [2,6,13,15]: применить выжигание спектральных провалов и схему голографической записи с двумя разнесенными во времени импульсами записи, сохранить информацию, записанную в виде измененного комплексного показателя преломления  $N(\omega, x, y, z) = n(\omega, x, y, z) + ik(\omega, x, y, z)$ , в течение длительного времени (часы, дни, месяцы, годы) и извлечь информацию, зарегистрированную в любой произвольный момент времени интервала записи, путем посылки считывающего импульса. Считывать можно многократно. Чтобы реализовать ПВГ в полном объеме, т.е. обрабатывать и пространственное распределение сигналов, следовало бы иметь доплеровский диск в каждой точке координатного пространства записи. Это трудно реализовать с хорошим пространственным разрешением. На одном диске можно реализовать только часть ПВГ — фотоиндуцированное аккумулярованное стимулированное световое эхо (см. работы [19,20] и ссылки в них), т.е. голографическую запись и воспроизведение временной зависимости события. Можно, например, записать и многократно воспроизводить вспышку таблетки термоядерного материала под лазерным импульсом.

Приведенные выше соображения применимы и к линиям Мессбауэра. Главное препятствие на пути создания  $\gamma$ -информатики, основанной на выжигании спектральных провалов (даже в простейшем варианте), состоит в трудности осуществления процесса выжигания. Однако в случае изомерных ядер (например, Th), возможно, и существует „слабый свет в конце тоннеля“ [17]. Для голографических вариантов требуется также достаточно долгое сохранение когерентности, что в  $\gamma$ -переходах весьма трудно осуществить.

**4.** Детальное теоретическое рассмотрение формы БФЛ показывает, что ее контур несколько отличается

от лоренцовой формы: имеется незначительная асимметрия, направленная в БФЛ поглощения и излучения по частоте в разные стороны, — нечто аналогичное стоковому сдвигу [21]. Величина асимметрии была настолько мала (при гелиевых температурах для БФЛ шириной около 10 Hz она составляла величину порядка 50–100 Hz), что об экспериментальной проверке в то время, когда разрабатывалась теория (30 лет тому назад), не было и речи.

Теперь можно предложить следующую постановку эксперимента на основе ДС. Луч люминесценции частоты БФЛ направляется через образец того же вещества, от которого этот луч был получен. Резонансно поглощается вся БФЛ люминесценции, за исключением длинноволнового хвоста, обусловленного асимметрией БФЛ люминесценции по сравнению с БФЛ поглощения. В эксперименте можно, конечно, в течение длительного времени накапливать в стационарном режиме прошедшее очень слабое свечение на хвосте БФЛ поглощения и надеяться измерить асимметрию.

Привлекая ДС, можно поступить более эффективно, во-первых, сдвинуть при помощи эффекта Доплера частоту излучения или поглощения на величину, обеспечивающую полную непрозрачность образца. Будет обеспечен нулевой фон для измерения проходящего света. Во-вторых, модулировать поглощение или излучение при помощи доплеровского сдвига с частотой, удобной для детектирования, и амплитудой скорости, достаточной для того, чтобы в определенном промежутке фазы модуляции свет немножко „выглядывал“ из-за края полного поглощения. Сигнал является слабым, но спектрально узким, модулированным подходящей для детектирования радиочастотой на нулевом фоне. Соотношение сигнал/шум было бы многократно увеличено в сравнении со стационарным экспериментом.

5. В голографической информатике, например в ПВГ и ее приложениях, важную роль играет интерференция световых волн разной частоты.

В [22] рассмотрена интерференция фотона „с самим собой“. Фотон, излученный одиночной примесной молекулой, разделяется на две части, каждая из которых проходит свой оптический путь. Концы путей соединяются, „половинки“ встречаются, и рождается интерференция. Оптические пути для частей имеют неодинаковую длину, величина различия сканируется. Измеряются корреляции в фотоне как пакете мод светового поля.

Представляет интерес дополнить схему опыта помедением в одно плечо схемы некоего элемента, например движущегося зеркала, вызывающего доплеровский сдвиг частоты света в этом плече, т. е. для одной „половинки“ фотона.

Представляется интересным изучить, как влияют на картину интерференции величина доплеровского сдвига, число отражений от зеркала, коэффициент отражения зеркала, скорость  $V$  и т. п.

Сдвиг частоты и модуляцию можно осуществить, конечно, не только с помощью доплеровского сдвига, но

и иными средствами, основанными на других явлениях, дающих изменение частоты. Однако следует помнить о том, что доплеровский модулятор обладает принципиальным преимуществом: он никак не вмешивается в ход процессов внутри излучающей и поглощающей молекулы (примесного центра) и также, вероятно, не вносит существенных дополнительных усложнений в процесс отражения света от движущегося зеркала по сравнению с отражением от неподвижного зеркала.

6. Из общих соображений следует, что ДС может существенно повысить эффективность метода спектрально-селективного возбуждения люминесценции [23,24]. Этот метод неудобен именно в применении к излучению в БФЛ: при спектрально избирательном возбуждении БФЛ возникает сильный фон рассеяния на частотах БФЛ, чрезвычайно затрудняющий детектирование люминесценции этих линий. Метод селективного возбуждения прекрасно зарекомендовал себя в тех случаях, когда измерению подлежит только фонное крыло люминесценции. Однако существуют системы, где фонное крыло является весьма слабым. Тогда ДС позволяет значительно усовершенствовать метод именно для изучения БФЛ. При этом, если БФЛ узка, ДС является особенно эффективной. При ширине линии около 1000 Hz нужный доплеровский сдвиг получается при скоростях, составляющих несколько сантиметров в секунду.

## Список литературы

- [1] К.К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Наука, М. (1968); K.K. Rebane. Impurity spectra of solids. Elementary theory of vibrational structure. Plenum Press, N. Y.—London (1970). 253 p.
- [2] K.K. Rebane. *J. Lumin.* **100**, 219 (2003).
- [3] K.K. Rebane. *J. Chem. Phys.* **189**, 139 (1994).
- [4] К.К. Ребане. *Тр. ИФ АН ЭССР* **59**, 7 (1986); K.K. Rebane. In: *Zero-phonon lines and spectral hole burning in spectroscopy and photochemistry* / Eds O. Sild, K. Haller. Springer-Verlag (1988). P. 1.
- [5] В.В. Хижняков, К.К. Ребане. *Опт. и спектр.* **14**, 362; 491 (1963).
- [6] K.K. Rebane, A. Rebane. In: *Molecular electronics, properties, dynamics and applications* / Eds G. Mahler, V. May, M. Schreiber. Marcel Dekker, N. Y. (1996). Ch. 13. P. 257.
- [7] K. Rebane, I. Rebane. *J. Lumin.* **56**, 39 (1993).
- [8] Е.Д. Трифонов. *ДАН СССР* **147**, 826 (1962); Е.Ф. Гросс, Б.С. Разбирин, С.А. Пермогоров. *ДАН СССР* **147**, 338 (1962); Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин. *ДАН СССР* **154**, 1306 (1964).
- [9] *Физическая энциклопедия*. М. (1990). Т. 2. С. 15.
- [10] К.К. Ребане, В.В. Пальм. *Опт. и спектр.* **57**, 381 (1984).
- [11] A. Rebane. In: *Trends in Optics, research, developments and applications* / Ed. A. Consortini. Academic Press (1996). P. 165–188; A. Rebane. *Ultrafast time-and-space-domain holography by spectral hole burning in dye-doped polymers*. Thesis. Lab. of Physical Chemistry, ETH-Zentrum, CH-8092, Zürich (1995).

- [12] А.А. Гороховский, Р.К. Каарли, Л.А. Ребане. Письма в ЖЭТФ **20**, 474 (1974); Opt. Commun. **16**, 282 (1976); G.M. Kharlamov, R.I. Personov, L.A. Bykovskaya. Opt. Commun. **12**, 191 (1974).
- [13] K.K. Rebane, L.A. Rebane. In: Persistent spectral hole burning: science and applications / Ed. W.E. Moerner. Topics in Current Physics. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1988). Vol. 44. P. 17–77; П.М. Саари. Тр. ИФ АН ЭССР **59**, 7 (1986); P. Saari. In: Zero-phonon lines and spectral hole burning in spectroscopy and photochemistry / Eds O. Sild, K. Haller. Springer-Verlag (1988). P. 123.
- [14] T. Basche, W.E. Moerner, M. Orrit, U.P. Wild. Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy. Weinheim, N. Y. (1997).
- [15] K.K. Rebane. In: Current trends in Optics / Ed. J.C. Dainty. Academic Press, London (1994). Ch. 13. P. 177.
- [16] Spectroscopy of solids containing rare earth ions. Modern problems in condensed matter science. Vol. 21 / Eds А.А. Карлыанский, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1989).
- [17] К.К. Ребане. Опт. и спектр. **98**, 845 (2005).
- [18] R. Jaaniso, H. Bill. J. Lumin. **64**, 173 (1995).
- [19] К.К. Ребане. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **236**, 13 (1993).
- [20] П.М. Саари, П.К. Каарли, А.К. Ребане. Квантовая электрон. **12**, 672 (1985).
- [21] V. Hizhnyakov, I. Tehver. Phys. Stat. Sol. **21**, 755 (1967).
- [22] А.К. Ребане, Р.К. Каарли, П.М. Саари. Письма в ЖЭТФ **38**, 320 (1983); Опт. и спектр. **55**, 405 (1983); П. Саари, А. Ребане. Изв. АН ЭССР. Физика. Математика. **33**, 322 (1984); A. Rebane, R. Kaarli. Chem. Phys. Lett. **101**, 317 (1983).
- [23] A. Szabo. Phys. Rev. Lett. **25**, 924 (1970).
- [24] Р.И. Персонов, Е.И. Альшиц, Л.А. Быковская. Письма в ЖЭТФ **15**, 609 (1972).