

НАУЧНЫЙ СЕМИНАР НУГ ВШЭ PUPPIES (#2)



Болдырев Кирилл Николаевич

«Фурье-спектроскопия в исследовании оптических квантовых эффектов»

*Отдел спектроскопии конденсированных сред Лаборатория Фурье-спектроскопии ИСАН

Москва, Троицк 2021

Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)



1968-2018 50th anniversary of ISAN

EUROPEAN PHYSICAL SOCIETY - EPS HISTORIC SITE

THE INSTITUTE OF SPECTROSCOPY OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES, TROITSK, MOSCOW, RUSSIA

This Institute, thanks to the application of afvanced optical and laser methods, including the spectroscopic ones, has become an internationally recognized landmark of Russian Science for research across many fields of Physics and Astrophysics, Chemistry, Material Sciences and Life Sciences. Glory and worldwide fame were brought to the Institute by Sergey Mandelstam (theory of spectra of highly ionized atoms, analytical spectroscopy), Roman Personov (laser fluorescence line narrowing and hole burning in spectra of molecules), Vladimir Agranovich (theory of excitons, polaritons, and of resonant organic-inorganic nanostructures), and others. This is also the place where in a creative environment a team of talented young researchers inspired by Vladilen Letokhov made pioneering experiments on laser trapping and cooling of atoms, which paved the way to a whole bunch of new directions in Physics, as well as on laser isotope separation using selected laser excitation of atoms and molecules, which finally led to the development of a new field of laser Chemistry.

Европейское Физическое Общество – Историческое место

Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), Троицк, Москва, Россия

Институт спектроскопии РАН благодаря своим работам по применению оптических и лазерных методов, включая спектроскопические, получил всемирную известность за результаты исследований во многих областях физики и астрофизики, химии, материаловедении и науках о жизни. Признание ему принесли работы Сергея Мандельштама (теория спектров высокоионизованных атомов, аналитическая спектроскопия), Романа Персонова (метод селективного лазерного возбуждения тонкоструктурных спектро и выжигание провалов в спектрах молекул), Владимира Аграновича (теория экситонов, поляритонов и резонансных наноструктур типа органикаполупроводник) и др. Здесь в творческой атмосфере группа молодых исследователей, возглавляемая Владиленом Летоховым, выполнила первые в мире эксперименты по лазерному захвату и охлаждению атомов, что привело к созданию новых направлений в физике, а также пионерские эксперименты по лазерному разделению изотопов с использованием методов селективного лазерного возбуждения атомов и молекул, что привело к созданию новой области лазерной химии.

> Troitsk, Moscow, Russia, 2018 Троицк, Москва, Россия, 2018

Институт был награжден за выдающиеся работы таких ученых, как Роман Персонов, Владлен Летохов, Владимир Агранович, Сергей Мандельштам и другие.





... Кто бы мог подумать, что свет слагаясь со светом, может вызвать мрак...

Франсуа Араго

Интерференция тонких пленок (открыта Робертом Гуком в 1665г.)

Окрас крыльев бабочки (фотонные кристаллы)

Цвет волос в поляризационном микроскопе







Понятие спектроскопии: общие положения

Цвет является важным свойством вещества. Цвет вещества связан с его поглощающими или отражающими свойствами. Человеческий глаз видит цвет, дополнительный к поглощенному.







Понятие спектроскопии:

общие положения

Атомы	Молекулы		
Линейчатый спектр	Полосатый спектр	Полосатый спектр	Линейчатый спектр
		MAM	
Электронное возбуждение		Колебание	Вращение
УФ- и видимая области спектра		ИК-область спектра	Микроволны

Фотон (квант света, энергия) переводит вещество из одного (энергетического) состояния в другое. Свет поглощается порциями (квантами) на резонансной частоте (длине волны), соответствующей энергии перехода.

Понятие спектроскопии:

общие положения

	молекулярная спектроскопия		
Объединение атомов в	Применение		
молекулы создает уникальные энергетические состояния и,	Спектроскопия в УФ- и видимой области	Изучает взаимодействия между веществом и энергией	
как следствие, уникальные спектры переходов между		электромагнитного излучения в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК-диапазоне	
Состояниями. Молекулярные спектры могут быть связаны с различными: • Спиновыми состояниями	ИК-спектроскопия	Изучает взаимодействия между веществом и энергией электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне	
 электронов Вращательными состояниями молекул Колебательными состояниями молекул Электронными состояниями 	Люминесцентная спектроскопия	Изучает излучение электромагнитной энергии после взаимодействия между веществом и энергией электромагнитного излучения, как правило, в ультрафиолетовом и видимом диапазоне	

Спектр вещества – «отпечаток пальца»

Спектроскопия есть наука о взаимодействии между светом и материей.

Современные приборы для исследования спектров в УФ, видимой и инфракрасной областях спектра

1. Дисперсионные спектрометры.

Используется физическое явление дисперсии, т.е. зависимость фазовой скорости от дины волны. Типичные примеры дисперсионных элементов – призма и дифракционная решетка. Основные преимущества – простота изготовления таких приборов. Однако существует множество недостатков дисперсионных спектрометров, такие как плохая работа в области длинных волн, низкое спектральное разрешение и др.



2. Интерференционные приборы. Фурье-спектрометры.

«Сердцем» фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. Несмотря на более сложное устройство, дороговизну таких приборов, они используются практически повсеместно: в фармакологии, биопогии, в химическом производстве, в аналитических и научных лабораториях.



Майкельсон. Экскурс в историю.

1881 год, опыт Майкельсона.

Интерферометр для определения разницы скорости света по- и против направления вращения планеты Земля



Рис. 25. Общий вид первого интерферометра Майкельсона







Майкельсон. Экскурс в историю.

Майкельсон замечает, что его прибор может быть пригоден для спектроскопических исследований



Интерференция двух волн:



Интерферограмма:



Майкельсон. Экскурс в историю.

Майкельсон замечает, что его прибор может быть пригоден для спектроскопических исследований



1 3 Mont Million Million Million Million 5 6 MMMMMMM X - Mm. MMm. Рис. 58.

Интерферограмма сложного спектра



Фурье-преобразование

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-i\omega x} dx$$



Примеры использования ФП:







Фурье-спектрометр



Преимущества фурье-спектрометров

перед дисперсионными приборами

- Скорость выигрыш Фелжета (т.к. все частоты регистрируются одновременно, то аналогичный спектр фурье-спектрометром может быть зарегистрирован с гораздо большей скоростью);
- Светосила выигрыш Жакино, определяется отсутствием в приборе щелей (задерживающих в дисперсионных спектрометрах до 99,9% излучения), что дает значительный выигрыш в светосиле (~ в 100-200 раз). Позволяет уменьшить время регистрации спектров и отношение сигнал/шум, повысить разрещение и уменьшить габариты прибора.
- Механическая простота (движущееся зеркало интерферометра единственная подвижная часть в приборе);
- Внутренняя калибровка (в фурье-спектрометре для калибровки точности длины волны используется HeNe-лазер. Такие приборы никогда не требуют пользовательской калибровки);
- Также фурье-спектрометры могут работать в широком диапазоне цлин волн с очень высоким спектральным разрешением.

Спектрометр Bruker IFS 125 HR



- Вакуумный всеволновой Фурье-спектрометр высокого разрешения

- Спектральная область: *5 40000* см⁻¹ (от радиочастотного излучения до УФ)
- Спектральное разрешение: до 0.001 см⁻¹ (перемещение зеркала на 5 метров)

Где используется спектроскопия высокого разрешения?



Высокое спектральное разрешение и твердое тело — возможно ли?

Обычными объектами спектроскопии высокого разрешения являются газы и астрономические объекты (такие, как солнце, звезды, туманности и др.).

Наша лаборатория специализируется, в первую очередь, на твердых телах, содержащих редкоземельные элементы: пазерные кристаллы, кристаллы для квантовой памяти, мультиферроики.

В редкоземельных элементах наблюдаются ff переходы, запрещенные в свободном атоме, но частично разрешенные в кристаллах. Большое время жизни (Δt) энергетических состояний в таких элементах приводит к очень узким спектральным линиям (ΔE - ΔE_o) благодаря соотношению Гейзенберга:

 $\Delta E \Delta t \ge$



Криогенная техника



Гелиевый шахтный криостат Температурный диапазон – 1.2 - 300 К Температурная стабилизация – ±0.1 К



Криорефрижератор CryoMech ST403 Температурный диапазон – 3.2 - 300 К Температурная стабилизация – ±0.05 К Магнитное поле – до 1 Т

Оплический гелиевый криостат со сверхпроводящими магнитными катушками Температурный диапазон – 1.6 - 300 К Температурная стабилизация – ±0.1 К Магнитное поле – до 6 Т



Metoadi nccaeaobgihna



- Исследование спектров пропускания высокого разрешения в широком спектральном и температурном диапазонах
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света
- Низкотемпературная спектроскопия отражения
- > Терагерцовая спектроскопия
 - Поляриметрия



- Спектроскопия материалов, помещенных в сильные магнитные поля
- Пюминесцентная спектроскопия высокого разрешения с цазерным возбуждением

Квантовая инфрормация

Теория квантовой информации Квантовые вычисления — Квантовый компьютер Квантовая криптография — Квантовая связь

Квантовый Интернет



MIT Technology Review, 2014

The quantum internet has arrived (and it hasn't)

CREATING A QUANTUM INTERNET

Researchers expect that a fully quantum network will need to establish entangled links between any two users. Quantum information will then be teleported from one to the other, transferring the information without transmitting it over the network.

ESTABLISHING ENTANGLEMENT





Трехуровневая Л-схема на сверхтонких подуровнях РЗ ионов в кристаллах E* 10, cm-1 40r 38 |3> 36 H_{11/2} ³⁴[5d 7/2 2K15/2 Ω_{γ} 32 P312 Ω_1 30 |2> 28 |1> 26

G_{11/2} H_{9/2}

²H_{11/2} ⁴S_{3/2}

4

2F.,,

SH6

4 I1517

6H

9/2 7/2

11/2 9/2

⁶H_{15/2} Dy³⁺

 $\frac{\partial S_{T/2}}{\mathbf{Gd}^{3+}} \frac{\partial T_{f_{\delta}}}{\mathbf{Tb}^{3+}}$

- 11/2

13/2

5 I g

HI EI

24

22

20

18

16

14

12

10

8

6

F_{11/2}

5 I 4

Pm³⁺

4 I_{9/2}

Nd³⁺

⁶Н5,

Sn

- 1) Метастабильный уровень |3>
- 2) Долгоживущие сверхтонкие состояния
- 5) Переходы должны быть доступны для высокостабилизированных лазеров
- 6) Сила осциллятора 10⁻⁶ 10⁻⁹
- 4) СТС основного состояния ?
- 3) Коэффициенты ветвления?

Изотопическая структура спектра 165 В Liyf₄





$$P_N(n) = C_N^n x^n (1-x)^{N-n}$$

$$\Delta R \sim 3.10^{-5} \text{ nm}$$

[N.I. Agladze, M.N. Popova et al., SSComm 1985][N.I. Agladze, M.N. Popova et al., PRL 1991]

CBEPXTOHKOR CTPYKTYPO B **КИНЭРЭЭЭДЭЛИТНЮ - ЭЛОЛ МОНТИНЛОМ** Зеемановское взаимодействие $\pm g_{\parallel}\mu_B B/2$ 5156.4 $\Gamma_{34}({}^{5}I_{7})$ 5156.0 0.3 0.2 5149.2 0.1 0 5155.6 1/2 1/23/2 Mavenumbers (cm⁻¹) 2149.0 5155.2 5/2 7/26.915 -3/2 6.900 7/2 1/2Коррекции 3/2 6.885 второго порядка в 6.870 \$ 5/2 магнитном СТВ $\Gamma_2^{1}({}^{5}I_8)$ имеют ненулевые 6.855-7/2 значения в случае 600 1200 1800 $|\Delta m| = 2$: 5148.6 -Magnetic field (Oe) (3) $\Delta E_m^{m+2} = (A_J^2 / 2) \left| \sum_{k} < \Gamma_{34}^+, m \mid J_+ I_- \mid \Gamma_2^k, m+1 > \times \right|$ (5)400 1600 800 1200 0 $[E(\Gamma_{2}^{k}) - E(\Gamma_{34})]^{-1} < \Gamma_{2}^{k}, m+1 | J_{+}I_{-} | \Gamma_{34}^{-}, m+2 > |.$ Magnetic field (Oe)



Теоретический расчет





Б.З. Малкин

Гамильтониан: $H = H_{\rm FI} + H_{\rm CF} + H_{\rm HF} + H_O + H_Z + H_{ed}$ *H*_{FI} – гамильтониан свободного иона $H_{\rm CF}$ – кристаллическое поле симм. S₄ $H_{\rm HF}$ – магнитодипольное и *H*₀ – квадрупольное СТВ *H*_Z – Зеемановское взаимодействие *H_{ed}* – электрон-деформационное вз-е. Функция распределения деформаций $\xi = C_d |\Omega| / 48\pi = 1.5 \cdot 10^{-6}$

(здесь Ω – сила дефекта и C_d – концентрация дефектов на единицу объема).

[K.N. Boldyrev et al., PRB RC 2019]



Применение наблюдаемых эффектов



Антипересечение высоких порядков с ∆m=2, кроме расталкивания дает дополнительное расщепление сверхтонкой структуры на эквидистантные подуровни. Использование для оптической квантовой памяти.





KBOHTOBOR CEHCOPNKO

Квантовые системы чрезвычайно чувствительны к возмущению внешней среды.





Наиболее изученным материалом для квантового сенсора является алмаз. На XV-центрах в алмазе продемонстрированы высокочувствительные квантовые сенсоры магнитного и электрического полей, напряжений, температуры и давления. Однако сейчас рассматриваются другие центры окраски, такие как SiV, GeV, SnV, а также центры окраски в материалах, близких к алмазу, например, в карбиде кремния. Все эти центры имеют множество преимуществ, в частности:

- длительное время когерентности даже при комнатной температуре; - фотолюминесценция центров окраски наблюдается в от среднего ИКциапазона до УФ; Спектры поглощения и люминесценции Центров SiV- в изотопно-чистом алмазе ¹³С





[V.G. Ralchenko et al., ACS Photonics 2019]

Спектры люминесценции различных

LLEHTDOB B CIAMCI3E



Спектры люминесценции различных Центров в алмазе





[K.N. Boldyrev et al. JLum 2018]

Центры окраски в карбиде кремния



Электрон-фононное взаимодействие

обусловливает ряд фундаментальных эффектов в твердых телах:

- классическая сверхпроводимость (образование Куперовских пар);
- приводит к различным типам эффекта Яна-Теллера;
- может являться причиной делокализации электронных состояний в области энергий оптических фононов;
- индуцирурует сегнетоэлектричество во многих сегнетоэлектриках;
- играет важную роль в тепловой и электронной проводимости материалов;
- приводит к уширению и сдвигу узких бесфононных линий с повышением температуры;
- отвечает за релаксацию уровней примесных ионов в кристалле и, спедовательно, за времена жизни и др.





ВЗОИМОДЕЙСТВИЯ [Б.З. Малкин



[Б.З. Малкин и др. ФТТ 1982]

$$\omega^{2} - \omega_{0}^{2} + \frac{2\omega_{0}\omega_{12}(n_{1} - n_{2})|W|^{2}}{\omega^{2} - \omega_{12}^{2}} = 0$$

 ω_0 и ω_{12} – частоты фононного и электронного состояний до взаимодействия;

 n_1 и n_2 – относительная заселенность возбужденного $|\Gamma_1>$ и основного $|\Gamma_2>$ штарковского уровня Pr^{3+} ;

W – константа электронфононного взаимодействия.

$$n_1 - n_2 = th \frac{\omega_{12}(T)}{2kT}$$



[K.N. Boldyrev et al. PRB RC 2014]

Электрон-фононная мода PrFe₃(BO₃)₄ в магнитном поле. Бифуркации

$$T = 1.5 \text{ K: } n_1 \approx n_2 \approx 0 \ n_{01} \approx n_{02} \approx 1/2$$

$$x_{\mathrm{ph}} \equiv \omega_{\mathrm{ph}}^{2}, x_{\mathrm{el},i} \equiv \omega_{\mathrm{el},i}^{2}$$







Электрон-фононная мода PrFe₃(BO₃)₄ в сильных магнитных полях до 30 Т



Возможные применения



Селективный поляризатор/зеркало на область 1.0-1.5 ТГц с возможностью перестройки параметров с температурой.

[A.A. Melnikov, K.N. Boldyrev, Yu.G. Selivanov, V.P. Martovitskii, S.V. Chekalin, E.A. Ryabov, Phys. Rev. B 97, 214304 (2018)]

Кристаллическая структура СиВ₂О₄





Дихроизм наблюдается только на линиях Cu²⁺(4b)

Линейный магнитный дихроизм и магнитные

фазовые переходы





Гибридные металл-органические перовскиты



- Общая формула ABX₃:
- A катион метиламмония (CH₃NH₃⁺) / формамидиния (CN₂H₄⁺),
- В класс металлов (свинец / олово),
- X анион галогена (хлор / бром / йод).

CH₃NH₃Pbl₃

оптимальная ширина запрещенной зоны (E_g = 1,5 эВ для MAPbI₃); высокий коэффициент поглощения солнечного спектра (10⁵ см⁻¹); низкая энергия образования экситонов (16 мэВ); большая длина диффузии носителей заряда (около 175 мкм в монокристаллах).





Молекулярная динамика





[K.N. Boldyrev, V.E. Anikeeva et al. JPCC 2020]

www.acs.org

ACS Publications



Люминесценция Bi+



Аюминесценция U4+ в ThCl₃

