

Варианты спектроскопии насыщения поглощения (продолжение).

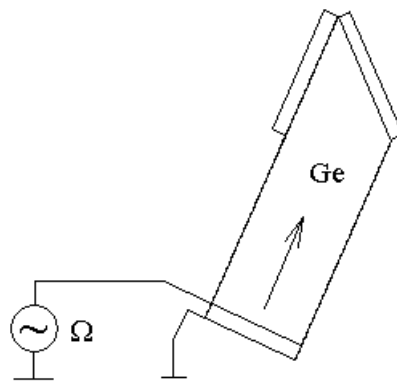
7). Встречные волны с фиксированной разностью частот.

Световые волны с фиксированной разностью частот получают при дифракции света на бегущей ультразвуковой волне — волне плотности среды. Устройство, в котором происходит дифракция света на ультразвуковой волне, называют акустооптическим модулятором (АОМ).

Ультразвуковая волна формируется в твердой прозрачной изотропной среде. Например, для излучения CO_2 -лазера с длиной волны $\lambda = 10$ мкм ультразвуковую волну возбуждают в германии Ge, который прозрачен для излучения $\lambda = 10$ мкм.

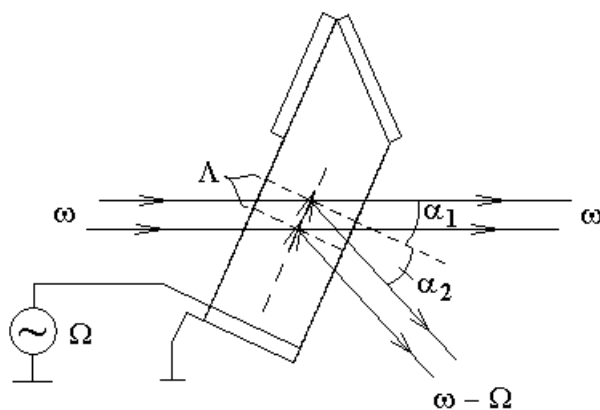
Возбудителем ультразвуковой волны обычно является тонкая кварцевая пластинка. К пластинке прикладывают переменное электрическое напряжение, и в результате пьезоэлектрического эффекта толщина пластинки изменяется с частотой напряжения Ω . Изменение толщины пластинки ничтожно мало, но если на толщине пластинки укладывается половина ультразвуковой волны на частоте электрического напряжения, то ультразвуковые колебания пластинки резонансно раскачиваются до значительной амплитуды. В нашей лаборатории использовался акустооптический модулятор с частотой модуляции $\Omega = 35$ МГц.

Кварцевый возбудитель приклеен и плотно прижат к куску германия. Колебания кварцевой пластинки передаются в германий, в котором возбуждается бегущая ультразвуковая волна плотности, направленная от кварцевой пластинки.



Чтобы волна была бегущей, а не стоячей, отраженную от дальнего края германия волну стараются погасить. С этой целью задний край германия срезан под углом к фронту ультразвуковой волны, и к этому краю прижата мягкая пластинка, в которой ультразвуковая волна должна эффективно затухать.

Ультразвуковая волна в германии представляет собой плоскости большей и меньшей плотности вещества. Плоскости — это поверхности равной фазы ультразвуковой волны, они параллельны кварцевой пластинке. В плоскости с большей плотностью показатель преломления среды тоже оказывается больше.



Пусть световая волна с частотой ω падает на акустооптический модулятор слева направо. Плоскости с большим и меньшим показателем преломления вещества представляют собой фазовую дифракционную решетку Брэгга для световой волны. Условие дифракции в направлении первого главного дифракционного максимума имеет следующий вид:

$$\Lambda \cdot (\sin(\alpha_1) + \sin(\alpha_2)) = \frac{\lambda}{n}.$$

Здесь Λ — длина ультразвуковой волны в германии или шаг дифракционной решетки, α_1 — угол падения света или угол между нормалью к решетке и падающим лучом в материале АОМ в германии после преломления света на границе воздух — германий, α_2 — аналогичный угол дифракции, $\frac{\lambda}{n}$ — длина световой волны в германии.

Это уравнение определяет направление дифракции световой волны.

Обычно амплитуда дифрагирующей световой волны очень мала, так как размах изменения показателя преломления в ультразвуковой волне мал. Однако поворотом акустооптического модулятора в плоскости рисунка можно так подобрать значение угла падения α_1 , чтобы угол дифракции α_2 был бы равен углу падения α_1 :

$$\alpha_1 = \alpha_2.$$

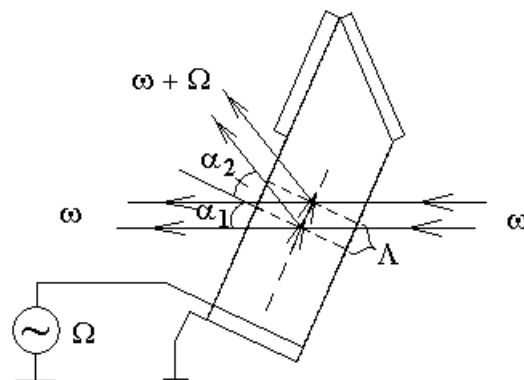
При этом условии свет зеркально отражается от плоскости штриха дифракционной решетки, которая совпадает с плоскостью фронта ультразвуковой волны.

Мощность в первом дифракционном максимуме при условии Брэгга $\alpha_1 = \alpha_2$ становится многократно больше. Мощность дифрагирующей световой волны в нашем АОМ достигала 10 % от мощности падающей световой волны при условии, что направление зеркального отражения от каждого штриха совпадает с направлением главного дифракционного максимума решетки.

Световая волна в первом порядке дифракции оказывается сдвинутой по частоте на частоту ультразвуковой волны.

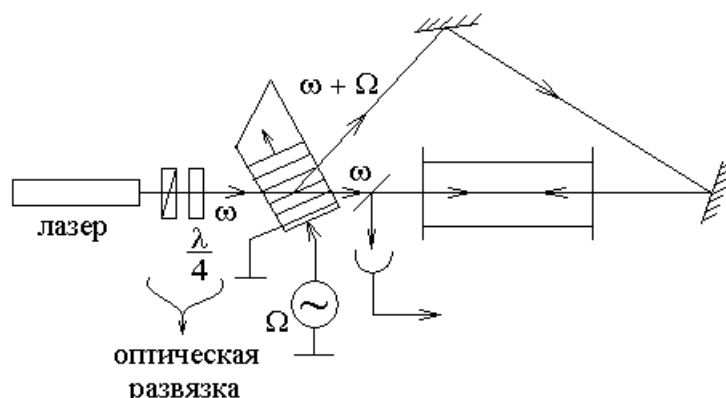
На рисунке, приведенном выше, световая волна отражается от убегающего фронта ультразвуковой волны. Энергия отраженной волны оказывается меньше, чем энергия падающей волны, и частота — тоже меньше.

На следующем рисунке показана дифракция световой волны с повышением ее частоты. Световая волна отражается от набегающего фронта ультразвуковой волны.



Можно перейти в систему отсчета, где бегущая ультразвуковая волна стоит на месте. В этой системе отсчета свет дифрагирует на неподвижной решетке. В таком случае, падающая, прошедшая и дифрагирующая световые волны имеют одинаковую частоту. При переходе в неподвижную систему отсчета световые волны, идущие в разных направлениях, испытывают различный доплеровский сдвиг частоты. Это различие в доплеровском сдвиге и приводит к тому, что световая волна, дифрагирующая на движущейся дифракционной решетке, сдвигается по частоте на частоту ультразвуковой волны.

Оптическая схема экспериментальной установки регистрации резонансов насыщения поглощения при фиксированной разности частот встречных световых волн приведена ниже:



Здесь в качестве оптической развязки лучше использовать развязку на основе эффекта Фарадея, которая позволяет работать с линейной поляризацией света. Оптическая развязка с пластинкой $\frac{\lambda}{4}$ формирует круговую поляризацию

света. При отражении от полупрозрачной пластинки и при отражении от штрихов решетки две линейные поляризации отражаются по-разному. В результате к пластинке $\frac{\lambda}{4}$ возвращается свет эллиптической, а не круговой поляризации, и развязка работает не полностью.

Пусть встречные световые волны просветляют среду друг для друга на одном и том же переходе с частотой ω_{21} . Тогда

$$\begin{cases} \omega_1 - kV_z = \omega_{21} \\ \omega_2 + kV_z = \omega_{21} \end{cases} \Rightarrow \omega_1 - \omega_2 = 2kV_z \Rightarrow$$

$$V_z = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2k} = \frac{\Omega}{2k}$$

То есть резонанс формируется молекулами с лучевой скоростью V_z , величина которой пропорциональна фиксированной разности частот встречных волн Ω .

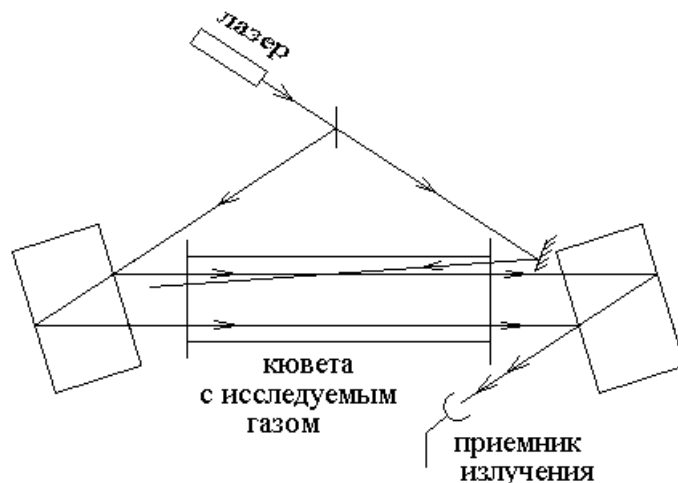
Это позволяет исследовать зависимость ширины резонанса от разности частот встречных волн и, следовательно, от лучевой скорости молекул.

Ширина резонанса $\Delta\omega = \Gamma(1 + \sqrt{1 + G})$, где скорость затухания Γ недиагонального элемента матрицы плотности зависит от лучевой скорости молекул V_z .

На опыте измеряется зависимость ширины резонанса $\Delta\omega$ от разности частот встречных волн Ω . По этой зависимости определяется зависимость скорости затухания $\Gamma(V_z)$ недиагонального элемента матрицы плотности от лучевой скорости молекул V_z . Зависимость $\Gamma(V_z)$ позволяет исследовать зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между молекулами.

8). Интерференционная спектроскопия насыщения поглощения.

Рассмотрим оптическую схему эксперимента:



Преимущество интерференционной спектроскопии над традиционным методом встречных волн одинаковой частоты состоит в том, что резонанс насыщения поглощения оказывается без постоянной подложки. В традиционном варианте обычно резонанс находится на подложке, которая минимум на два порядка больше величины резонанса. В таком случае резонанс тонет в шумах подложки. В интерференционной спектроскопии удастся убрать подложку и ее амплитудные шумы.

Для начала рассмотрим пустую кювету. При отражении от передней и задней граней левой плоскопараллельной пластинки образуются два луча, которые пространственно разнесены. Эти два луча проходят кювету и собираются в один луч при отражении от задней и передней граней правой плоскопараллельной пластинки. Этот суммарный луч попадает на приемник света.

При идеальной юстировке оптической схемы два луча на приемнике света окажутся синфазными и будут иметь одинаковую амплитуду.

Если теперь правую плоскопараллельную пластинку слегка повернуть в плоскости рисунка, то изменится длина оптического пути луча внутри этой пластинки. Соответственно изменится разность фаз двух лучей на приемнике света. Подберем угол поворота правой пластинки так, чтобы два луча на приемнике света оказались бы в противофазе и погасили бы друг друга.

В таком случае света на приемнике нет. Если теперь кювету заполнить исследуемым газом, но убрать встречную световую волну, то два луча на приемнике по-прежнему будут гасить друг друга.

Ситуация изменится, если включить встречную световую волну.

Для верхнего луча, идущего слева направо, встречная волна изменяет поглощение, а, следовательно, и показатель преломления. Каждое из этих двух изменений нарушает компенсацию двух световых волн на приемнике, и они перестают полностью гасить друг друга.

Напомним, как изменяются коэффициент поглощения κ и показатель преломления n под влиянием встречной световой волны.

$$\left\{ \begin{array}{l} n - n_0 = \frac{1}{2n_0} \chi' \\ \kappa = \frac{\omega}{n_0 c} \chi'' \end{array} \right., \text{ где } \left\{ \begin{array}{l} \chi' = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'_{V_z} dV_z \\ \chi'' = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{V_z} dV_z \end{array} \right. \quad \text{и}$$

$$\text{В системе СГС Гаусса } \left\{ \begin{array}{l} n - n_0 = \frac{2\pi}{n_0} \chi' \\ \kappa = \frac{4\pi\omega}{n_0 c} \chi'' \end{array} \right. .$$

$$\begin{cases} \chi'_{V_z} = -\frac{p^2 N_{0V_z} (\rho_{11}(V_z) - \rho_{22}(V_z))}{\varepsilon_0 \hbar} \cdot \frac{\Omega}{\Gamma^2 + \Omega^2}, \\ \chi''_{V_z} = +\frac{p^2 N_{0V_z} (\rho_{11}(V_z) - \rho_{22}(V_z))}{\varepsilon_0 \hbar} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \Omega^2} \end{cases}, \text{ где } \Omega = \omega - kV_z - \omega_{21},$$

В системе СГС Гаусса $\begin{cases} \chi'_{V_z} = -\frac{p^2 N_{0V_z} (\rho_{11}(V_z) - \rho_{22}(V_z))}{\hbar} \cdot \frac{\Omega}{\Gamma^2 + \Omega^2}, \\ \chi''_{V_z} = +\frac{p^2 N_{0V_z} (\rho_{11}(V_z) - \rho_{22}(V_z))}{\hbar} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \Omega^2} \end{cases}$.

$$\rho_{11}(V_z) - \rho_{22}(V_z) = (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \cdot \left(1 - \frac{G_1}{1 + G_1} \mathcal{L} \left(\frac{\Omega_1}{\Gamma \sqrt{1 + G_1}} \right) \right), \text{ где}$$

$$-\frac{G_1}{1 + G_1} \mathcal{L} \left(\frac{\Omega_1}{\Gamma \sqrt{1 + G_1}} \right) \text{ — провал Беннетта, } G_1 = \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \cdot \frac{R_1^2}{2\Gamma} \text{ — фактор}$$

насыщения или безразмерная мощность насыщающей волны, $R_1 = \frac{p\mathcal{E}_{01}}{\hbar}$ — частота Раби.

Схематически влияние встречной световой волны на показатель преломления n и коэффициент поглощения $\mathfrak{K}$ можно выразить следующим образом:

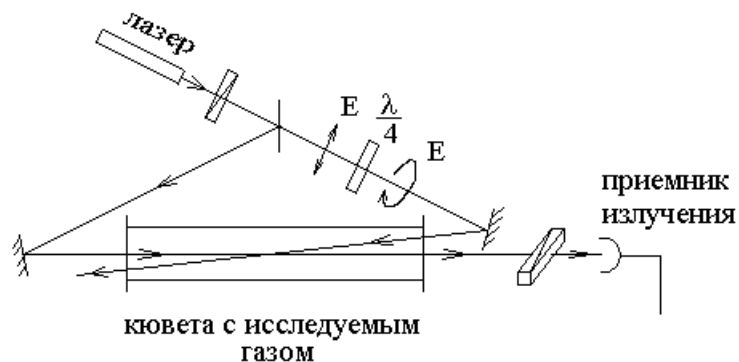
$$G_1 \rightarrow (\rho_{11} - \rho_{22}) \rightarrow \begin{cases} \chi'_{V_z} \rightarrow \chi' \rightarrow n \\ \chi''_{V_z} \rightarrow \chi'' \rightarrow \mathfrak{K} \end{cases}.$$

Заметим, что резонанс насыщения поглощения в интерференционной спектроскопии становится несимметричным по форме, так как образуется по двум причинам через изменение n и через изменение $\mathfrak{K}$.

9). Поляризационная спектроскопия насыщения поглощения.

Поляризационная спектроскопия насыщения поглощения похожа на интерференционную спектроскопию по своей основной идее. Оптическая схема опыта построена таким образом, что без просветления среды встречной световой волной мощность света на приемнике равна нулю. Нет постоянной засветки приемника, следовательно, нет подложки резонанса, и нет шумов подложки, маскирующих резонанс.

Рассмотрим следующую оптическую схему эксперимента:



Свет лазера проходит через поляризатор. Линейно поляризованный свет отражается от полупрозрачной пластинки и от зеркала и проходит кювету с исследуемым газом слева направо. Встречная световая волна, распространяющаяся справа налево, имеет круговую поляризацию, которая получается из линейной поляризации с помощью фазовой пластинки $\frac{\lambda}{4}$.

Если кювета пустая, то волна, прошедшая кювету слева направо, не проходит через скрещенный поляризатор, расположенный перед приемником излучения. Если кювета заполнена газом, но нет встречной световой волны, то скрещенный поляризатор по-прежнему не пускает свет на приемник.

Свет на приемнике возникает только в результате разного просветления среды для двух круговых поляризаций встречной световой волной. Приемник не имеет постоянной засветки, резонанс не имеет подложки, и ее шумы не маскируют резонанс. Резонанс имеет несимметричную форму, как и в случае интерференционной спектроскопии насыщения поглощения.

Рассмотрим подробнее, как циркулярно поляризованный свет просветляет среду для линейно поляризованной волны.

С этой целью нужно вспомнить, что такое σ^+ , σ^- и π компоненты света.

Произвольную световую волну в некоторой точке пространства можно разложить на свет σ^+ , σ^- и π компоненты. Разложение зависит от выбора направления оси квантования. Исторически такое разложение впервые производилось при рассмотрении эффекта Зеемана — расщепления спектральных линий в постоянном магнитном поле.

Нужно рассмотреть свет, как излучение некоторого диполя.

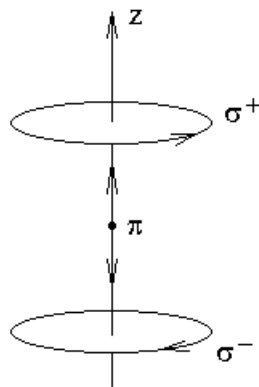
Будем считать, что свет монохроматический. Наиболее общее изменение диполя, которое вызывает излучение монохроматического света — это гармонические колебания диполя вдоль трех декартовых осей координат с разными амплитудами и начальными фазами, но с одинаковой частотой.

Излучение диполя, совершающего колебания вдоль оси квантования, называют π компонентой света. Название связано с тем, что значок π похож на символ параллельности. Это намек на параллельность колебаний диполя и оси квантования.

Пусть ось z направлена вдоль оси квантования. Тогда π компонента света — это излучение света в любом направлении диполем, совершающим колебания вдоль оси z . Колебания диполя по осям x и y можно представить, как сумму двух встречных вращений в плоскости перпендикулярной оси z , вращений с равными амплитудами, но разными начальными фазами.

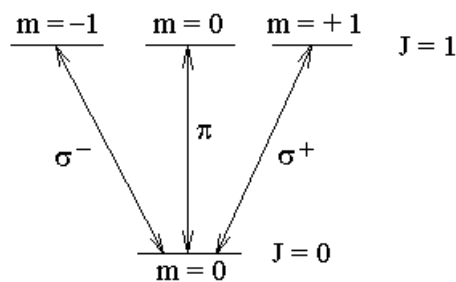
И действительно. Колебания, направленные вдоль оси x , можно разложить на два вращения вокруг оси z во встречных направлениях с равными амплитудами и начальными фазами такими, что в начальный момент оба вращающихся вектора направлены вдоль оси x .

Аналогично колебания вдоль оси y можно разложить на два вращения. Тогда и произвольную сумму колебаний по осям x и y можно разложить на два вращения с некоторыми начальными фазами и разными амплитудами.



Вращение диполя, которое образует правый винт с направлением оси квантования, излучает так называемую σ^+ компоненту света. Вращение диполя, которое образует левый винт с осью квантования, излучает σ^- компоненту света. В старых книгах σ^+ и σ^- компоненты определялись наоборот. Это связано с тем, что раньше в оптике преимущественно говорили о длинах волн, а сейчас чаще говорят о частоте и энергии фотона. В магнитном поле σ^+ компонента раньше имела большую длину волны, а сейчас — большую частоту и энергию фотона. Выше на рисунке для наглядности вращения смещены по оси z вверх и вниз.

Рассмотрим, как σ^+ , σ^- и π компоненты света связывают различные магнитные подуровни энергии поглощающего свет перехода.



Рассмотрим схему уровней энергии в простом случае, когда квантовое число полного момента импульса J нижнего уровня энергии равно нулю, а верхнего уровня равно единице. Полный момент импульса равен $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ и складывается из орбитального момента импульса электронов и их спинowego момента импульса.

Проекция момента импульса на ось квантования может принимать только дискретные значения $m\hbar$, где m — квантовое число проекции полного момента импульса на ось квантования. Квантовое число m может принимать значения от $-J$ до $+J$ с шагом 1.

В рассматриваемом нами случае нижний уровень энергии $J=0$ имеет единственный магнитный подуровень $m=0$, а верхний уровень энергии $J=1$ имеет три магнитных подуровня $m=-1$, $m=0$ и $m=+1$, которые в нулевом магнитном поле имеют одинаковую энергию.

При рассмотрении атома в постоянном магнитном поле ось квантования обычно направляют вдоль магнитного поля. Подуровень $m=+1$ имеет положительную проекцию полного момента импульса на ось квантования и на направление магнитного поля. Электрон имеет отрицательный заряд, поэтому магнитный момент электрона направлен противоположно его механическому моменту. Магнитный момент электрона имеет отрицательную проекцию на ось квантования в состоянии $m=+1$. Энергия магнитного диполя в постоянном магнитном поле $W = -(\vec{m}, \vec{B}) = -(\vec{m})_z B = -m\hbar\gamma B$ положительна в состоянии $m=+1$. Здесь $\gamma < 0$ — гиромангнитное отношение. Следовательно, в магнитном поле уровень энергии $m=+1$ смещается вверх, а уровень энергии $m=-1$ смещается вниз при увеличении магнитного поля.

Вернемся к рассмотрению оптической схемы поляризационной спектроскопии насыщения поглощения.

Выберем направление оси квантования вдоль луча, идущего в кювете слева направо. Тогда этот линейно поляризованный свет представляет собой σ^+ и σ^- компоненты с одинаковыми амплитудами. Встречная световая волна циркулярно поляризована. Будем для определенности считать, что это σ^+ компонента.

Эта встречная световая волна перебрасывает атомы с нижнего уровня на правый верхний. При этом на нижнем уровне возникает провал Беннетта, а на правом верхнем уровне — пик Беннетта.

Поглощение света пропорционально разности заселенностей на верхнем и нижнем уровнях энергии, связанных оптическим переходом. Поглощение σ^+ компоненты волны, идущей слева направо, уменьшается и благодаря провалу Беннетта и благодаря пику Беннетта. Поглощение σ^- компоненты уменьшается только благодаря провалу Беннетта на нижнем уровне энергии.

В результате просветление среды для σ^+ компоненты больше, чем для σ^- компоненты света, идущего слева направо.

Разное поглощение для двух σ компонент $\alpha^+ \neq \alpha^-$ называется оптическим дихроизмом.

Дисперсионные соотношения Крамерса — Кронига однозначно связывают коэффициент поглощения с показателем преломления среды. Следовательно, неравенство коэффициентов поглощения двух σ компонент означает неравенство их показателей преломления.

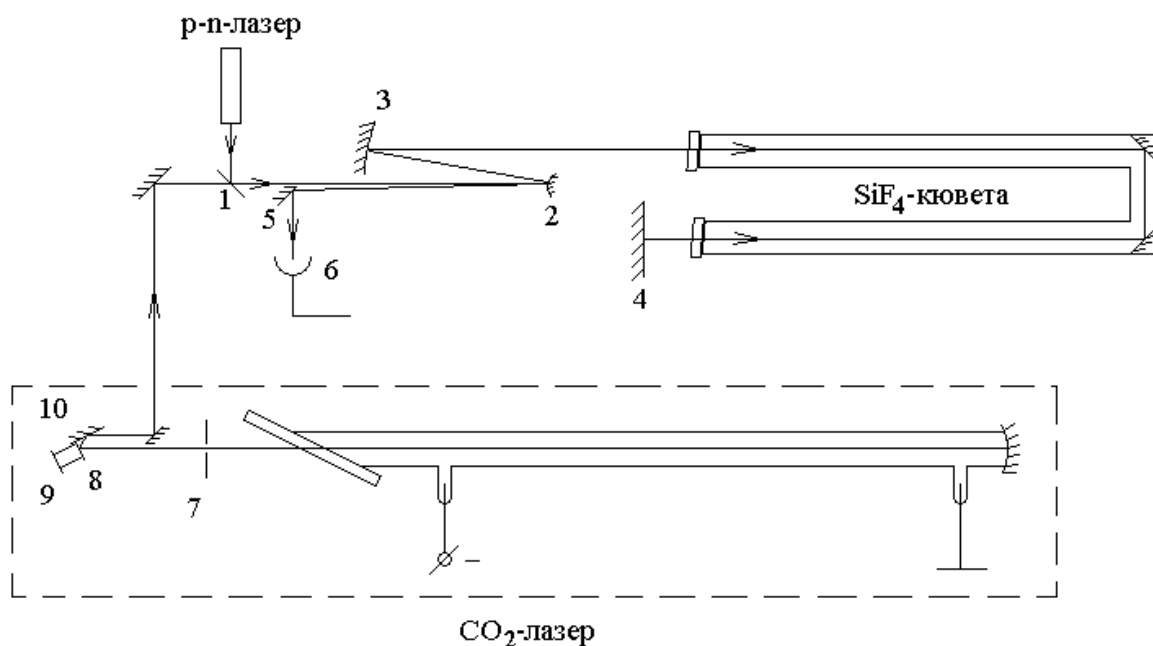
Неравенство показателей преломления $n^+ \neq n^-$ называется двулучепреломлением.

Каждая из двух причин и оптический дихроизм и двулучепреломление приводит к появлению сигнала на приемнике в поляризационной спектроскопии насыщения поглощения.

Пример экспериментальной установки для исследования резонансов насыщения поглощения в частотной области генерации CO₂-лазера низкого давления.

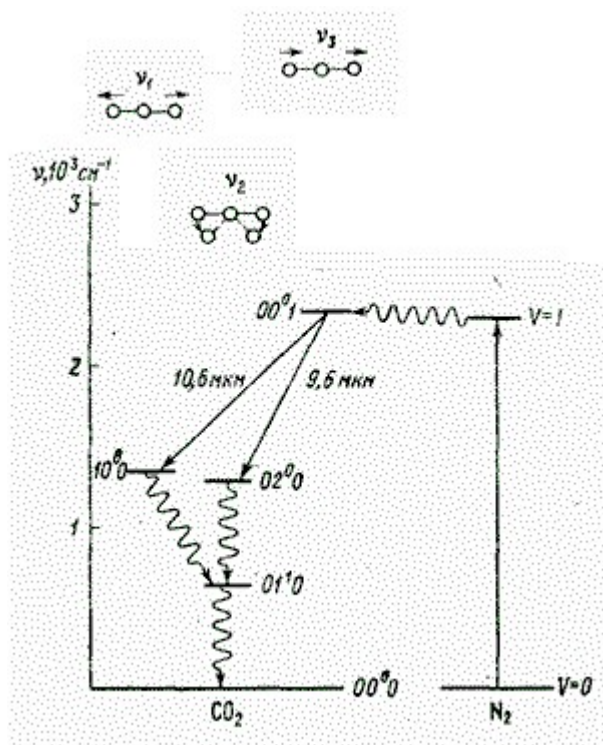
Описание экспериментальной установки. Ход описания вдоль лазерного луча.

Основная часть оптической схемы установки приведена на следующем рисунке.



Исследования проводятся в излучении CO₂-лазера. Активная газовая смесь разрядной трубки лазера. Колебания молекулы CO₂.

Молекула CO₂ имеет три колебания: симметричное, деформационное, несимметричное.



Глухое лазерное зеркало.

Германиевое брьюстеровское окно лазерной трубки.

Водяное охлаждение.

Источник питания, напряжение, сила тока, балластное сопротивление.

Дифракционная решетка в качестве выходного зеркала, юстировка лазера, вывод излучения в нулевой порядок дифракции.

Спектр излучения CO₂-лазера низкого давления, перестройка генерации по вращательным компонентам колебательных переходов CO₂.

Пьезокерамика.

Ирисовая диафрагма.

Ослабители CaF₂ — флюорит или фторид кальция.

Контроль луча бумагой, копировальной бумагой, жидкокристаллической пленкой.

Полупроводниковый лазер.

Совмещение красного и инфракрасного лучей.

Телескопический расширитель луча.

Согнутая кювета. Напуск газа SiF₄. Откачка кюветы, клееные окна BaF₂.

Фотосопротивление. Разгерметизация. Полярность включения.