

УДК 541.1

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВЕТА С АТОМАМИ И ВЕЩЕСТВОМ

И.К. Кудрявцев

*(кафедра общей химии; e-mail: IK@struct.chem.msu.ru)*

На конкретных примерах рассмотрено возникновение упорядоченности в микро-, нано- и макросистемах, взаимодействующих со светом. Исследованы двухуровневые атомы в полости, взаимодействующие с одной модой электромагнитного поля и трехуровневый атом, релаксирующий в широкополосном коррелированном фотонном резервуаре. В случае нанокристаллов бромида серебра, находящихся под воздействием мощной вспышки актиничного излучения, в качестве гипотезы предложен перколяционный механизм агрегации кластеров серебра. В случае колебательной реакции Бриггса – Раушера рассмотрен неравновесный фазовый переход, возникающий под воздействием света.

### 1. Введение

Теоретическое и экспериментальное изучение структур [1–13], образующихся вдали от термодинамического равновесия, первоначально проводили в области гидродинамики, нелинейной оптики, биологии и теории колебательных реакций. Были получены интересные результаты, что обусловило применение разработанных методов и в других областях. Кроме того, стал проявляться повышенный интерес к проблемам, хорошо известным ранее (таким, как, например, теория хаоса [14, 15]), возникли новые подходы (например, теория фазовых переходов, индуцированных внешним шумом [16]) и даже новые философские парадигмы [17, 18].

Проведенное в рамках этих подходов описание упорядоченности и структур для макроскопических систем можно распространить и на микроскопические системы, затрагивая тем самым фундаментальные проблемы квантовой механики. Понимание природы квантового состояния и его корреляций с другими системами важно для работы в таких областях, как коррекция ошибок на квантовом уровне [19, 20], квантовое кодирование [21], квантовая криптография [22] и квантовая телепортация [23–27]. Отметим, что все эти области так или иначе связаны со свойствами света и его взаимодействием с атомами.

В настоящей работе проанализирован ряд задач, касающихся взаимодействия света с атомами и веществом на микро- (одно- и двухуровневые атомы, взаимодействующие с электромагнитным полем в различных состояниях), нано- (фотографическая эмульсия в

мощных световых потоках) и макроуровнях (переходы, вызванные светом, в реакции Бриггса–Раушера).

### 2. Некоторые свойства энтропии

Традиционно энтропию вводят с помощью второго начала термодинамики [27, 28]. Это начало постулирует ее существование как экстенсивной функции состояния. При этом приращение энтропии  $d_i S$ , обусловленное процессами, происходящими внутри системы, никогда не имеет отрицательного значения ( $d_i S \geq 0$ ); при  $d_i S = 0$  система находится в состоянии термодинамического равновесия; при  $d_i S > 0$  система находится в неравновесном состоянии.

Второе начало термодинамики нарушает временную симметрию, характерную для классической ньютоновской механики. Изолированная система будет эволюционировать в сторону увеличения энтропии до тех пор, пока не достигнет состояния термодинамического равновесия, в котором энтропия имеет максимальное значение. В том случае, когда система не является изолированной, термодинамическое равновесие характеризуется экстремальным значением какого-либо из термодинамических потенциалов (например, при постоянных объеме и температуре – минимумом свободной энергии Гельмгольца).

Такое понимание энтропии не совсем удобно для глубокого изучения ее свойств и часто приводит к экзотическим выводам (например, идея тепловой смерти Вселенной). Хотя понятие энтропии достаточно четко сформулировано, полное ее определение возможно только в рамках квантовой механики [29].

Отметим, что энтропия занимает исключительное положение среди физических величин. Она не входит в фундаментальные уравнения движения (как, например, уравнение Шредингера). Ее природа носит, скорее, статистический и вероятностный характер, она может быть интерпретирована как мера хаоса в квантомеханическом смешанном состоянии. Для ее описания вполне достаточно таких обычных квантовомеханических понятий, как гильбертово пространство, волновая функция, наблюдаемые, матрица плотности.

Энтропия связывает макроскопические и микроскопические аспекты природы и определяет поведение макроскопических систем в равновесии и вблизи от него. Вопрос о том, почему это так, остается во многом открытым до сих пор, несмотря на усилия многих исследователей.

Энтропию можно рассматривать как меру хаотичности системы или, другими словами, как величину, отражающую степень “смешанности” матрицы плотности. Кроме того, энтропию можно рассматривать как меру отсутствия информации о системе, что делает ее одной из важных величин в теории информации.

Сравним теперь энтропию с другими физическими величинами. Для этого напомним, что в квантовой механике необходимо различать операторы и состояния. Наблюдаемые (положение, импульс, момент импульса и т.д.) описываются самосопряженными операторами в гильбертовом пространстве. Состояния (чистые или смешанные) характеризуются оператором, называемым матрицей плотности. Матрица плотности ( $\rho$ ) обладает следующим свойством:

$$\text{Tr } \rho = 1,$$

где  $\text{Tr}$  – операция взятия следа матрицы. Для чистого состояния  $\rho^2 = \rho$ , т.е.  $\text{Tr } \rho^2 = 1$ , для смешанного –  $\text{Tr } \rho^2 < 1$ . Среднее значение наблюдаемой  $A$  в состоянии  $\rho$  задается формулой

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A.$$

Матрица плотности всегда может быть записана в диагональном виде:

$$\rho = \sum p_i |i\rangle\langle i|, \quad (1)$$

где  $|i\rangle$  – собственный вектор с собственным значением  $p_i$  ( $p_i \geq 0$ ,  $\sum p_i = 1$ ),  $|i\rangle\langle i|$  – оператор проектирования на состояние  $|i\rangle$ ;  $p_i$  – вероятность нахождения системы в чистом состоянии  $|i\rangle$ . Если будет выполнено  $N$  измерений ( $N$  достаточно велико), то система будет находиться  $p_1 N$  раз в состоянии  $|1\rangle$ ,  $p_2 N$  раз в состоянии  $|2\rangle$  и т.д.

Энтропия не является наблюдаемой. Это означает, что не существует оператора, среднее значение которого в некотором состоянии определяло бы энтропию в этом состоянии. Она, как и в классическом рассмотрении, является функцией состояния, а именно, если состояние задается матрицей плотности  $\rho$ , то энтропия определяется соотношением

$$S(\rho) = -k_B \text{Tr } \rho \ln \rho \equiv S_N(\rho),$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана (в дальнейшем мы будем полагать ее равной 1, что соответствует изменению температуры не в кельвинах, а в эргах; энтропия в этом случае является безразмерной величиной). Это определение принадлежит фон Нейману и обобщает классическое выражение Больцмана и Гиббса для квантовой механики.

Отметим положительную определенность энтропии:

$$S(\rho) \geq 0.$$

Для чистого состояния  $S(\rho) = 0$ , для смешанного состояния  $S(\rho) > 0$ . В этом смысле энтропия служит мерой отклонения чистого состояния от смешанного. Существование ненулевой энтропии вносит новые неопределенности в дополнение к тем квантовомеханическим неопределенностям, которые и так существуют в чистом состоянии (неопределенности, связанные с соотношением Гейзенберга).

Проиллюстрируем связь между классическим определением Больцмана

$$S_B = \ln W,$$

где  $W$  – число возможных состояний системы, и определением фон Неймана на следующем простом примере. Пусть система имеет  $n$  чистых квантовых состояний  $|i\rangle$ , которые реализуются с равными вероятностями  $p = 1/n$ . Тогда матрица плотности запишется в виде

$$\rho = 1/n \sum_{i=1}^n |i\rangle\langle i|.$$

Поскольку операция взятия следа матрицы не зависит от представления, рассмотрим матрицу плотности в диагональном представлении (в базисе из состояний  $|i\rangle$ ). В этом случае она имеет вид:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/n & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1/n & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1/n \end{pmatrix}.$$

тогда

$$\ln \rho = \begin{pmatrix} -\ln n & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\ln n & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -\ln n \end{pmatrix},$$

$$\rho \ln \rho = \begin{pmatrix} -(\ln n)/n & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -(\ln n)/n & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -(\ln n)/n \end{pmatrix}$$

и

$$S_N = \ln n = S_B.$$

В общем случае, когда матрица плотности задана в виде (1), энтропия определяется формулой:

$$S(\rho) = - \sum p_i \ln p_i$$

(предполагается, что  $0 \ln 0 = 0$ ).

Как уже указывалось выше, энтропия является мерой хаоса или мерой отсутствия информации о системе. Если информация является полной, т.е. если система находится в чистом состоянии (которое при каждом измерении будет воспроизводиться с вероятностью 1), энтропия равна нулю. В противном случае она строго положительна и имеет тем большую величину, чем больше микросостояний имеет система и чем меньше их статистический вес. Естественно, более упорядоченной будет та система, энтропия которой меньше. Максимальная упорядоченность достигается тогда, когда энтропия равна нулю.

Проиллюстрируем введенные понятия на примере двухуровневого атома, т.е. атома, в котором электрон может находиться либо в чистом состоянии  $|1\rangle$  с энергией  $E_1$ , либо в чистом состоянии  $|2\rangle$  с энергией  $E_2$ . Будем считать, что  $E_2 > E_1$ , т.е. состояние  $|1\rangle$  будет основным, а состояние  $|2\rangle$  – возбужденным. Матрицы плотности, соответствующие этим состояниям, будут иметь вид:

$$\rho_1 = |1\rangle\langle 1|, \rho_2 = |2\rangle\langle 2|.$$

Смешанное состояние может быть задано с помощью матрицы плотности  $\rho_{\text{mix}}$ :

$$\rho_{\text{mix}} = p_1|1\rangle\langle 1| + p_2|2\rangle\langle 2|. \quad (2)$$

Следовательно, энтропии этих состояний можно представить так:

$$S_1 = S_2 = 0, S_{\text{mix}} = -p_1 \ln p_1 - p_2 \ln p_2.$$

Легко убедиться в том, что энтропия будет максимальной при  $p_1 = p_2 = 1/2$ :

$$S_{\text{max}} = \ln 2.$$

Таким образом, для двухуровневого атома энтропия лежит в пределах

$$0 \leq S \leq \ln 2.$$

Для энергии в смешанном состоянии имеем выражение

$$E_{\text{mix}} = p_1 E_1 + p_2 E_2.$$

Отметим, что любая линейная комбинация (суперпозиция) чистых состояний также является чистым состоянием:

$$|\varphi\rangle = a|1\rangle + b|2\rangle,$$

где  $a$  и  $b$  – комплексные числа, удовлетворяющие условию нормировки:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \rightarrow |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Соответствующая матрица плотности имеет вид:

$$\rho_\varphi = |\varphi\rangle\langle \varphi| = |a|^2 |1\rangle\langle 1| + ab^* |1\rangle\langle 2| + a^*b |2\rangle\langle 1| + |b|^2 |2\rangle\langle 2|. \quad (3)$$

При сравнении (2) и (3) видим, что в смешанном состоянии происходит потеря фазовых слагаемых  $ab^* |1\rangle\langle 2|$  и  $a^*b |2\rangle\langle 1|$ , что и приводит к потере информации о системе.

Поскольку нас интересуют открытые системы, надо уметь описывать взаимодействие системы с окружающей средой или взаимодействие данной части системы (подсистемы) с остальной частью. Матрица плотности, описывающая всю систему, содержит слишком много избыточной информации с точки зрения описания поведения подсистемы. Для описания этого поведения вводится специальный оператор, называемый приведенной матрицей плотности.

Рассмотрим две взаимодействующие системы  $A$  и  $B$  (рис. 1). Например,  $A$  может быть атомом, а  $B$  –

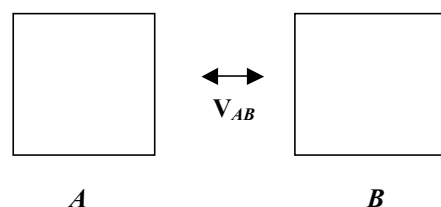


Рис. 1. Системы  $A$  и  $B$ , связанные взаимодействием

электрическим полем (в этом случае  $V_{AB}$  – электрическое дипольное взаимодействие).

Приведенные матрицы плотности определяются соотношениями:

$$\rho_A = Tr_B \{ \rho \},$$

$$\rho_B = Tr_A \{ \rho \},$$

где  $\rho$  – матрица плотности всей системы, состоящей из систем  $A$  и  $B$ ,  $Tr_A \{ \bullet \}$  – взятие следа по переменным системы  $A$ ,  $Tr_B \{ \bullet \}$  – взятие следа по переменным системы  $B$ . Среднее значение наблюдаемой, описываемой оператором  $O_A$ , действующим в системе  $A$ , задается формулой

$$\langle O_A \rangle = Tr_A \{ \rho_A O_A \}.$$

Аналогично определяется среднее от оператора, действующего в системе  $B$ .

Определим энтропии систем  $A$  и  $B$  как

$$S(\rho_{A[B]}) = -Tr_{A[B]} \{ \rho_{A[B]} \ln \rho_{A[B]} \}.$$

Сделаем следующее замечание. Как хорошо известно из линейной алгебры, след оператора зависит только от его собственных значений. В свою очередь из квантовой механики известно, что временная эволюция оператора  $\rho$  задается унитарным преобразованием, сохраняющим собственные значения этого оператора, а также собственные значения любой функции оператора  $\rho$ , в том числе и энтропии. Таким образом, мы получаем постоянство во времени энтропии полной системы. Это означает, что если изначально система находилась в чистом (смешанном) состоянии, то и в процессе эволюции системы она останется в том же состоянии.

При рассмотрении подсистем ситуация меняется. Операция частичного взятия следа означает, что временная эволюция оператора  $\rho_{A[B]}$  является унитарной и, следовательно,  $S(\rho_{A[B]})$  будет зависеть от времени. Это означает, что система теперь может переходить из чистого состояния в смешанное, и наоборот. В частности, как мы увидим далее, возможно и колебательное поведение энтропии подсистемы.

Можно рассматривать одну из подсистем в качестве резервуара для другой подсистемы. Пусть резервуаром служит подсистема  $B$ . Тогда, если  $B$  является конечной или дискретной системой, энтропия системы  $A$  будет осциллировать [30]. Если  $B$  будет бесконечной системой гармонических осцилляторов, подчиняющихся распределению Больцмана, энтропия  $A$  будет монотонно возрастать до тех пор, пока не

достигнет своего максимума, как это и следует из 2-го начала термодинамики (которое в данном случае, в отличие от первого примера, должно применяться). Приведенная энтропия дает нам информацию о том, каким образом беспорядок эволюционирует в каждой из подсистем.

Если полная система изначально находится в чистом состоянии, ее энтропия равна 0 ( $S = 0$ ), но при этом энтропии подсистем удовлетворяют неравенствам  $S(\rho_{A[B]}) \geq 0$  и, следовательно, в общем случае  $S \neq S(\rho_A) + S(\rho_B)$ . Это может показаться странным, поскольку мы привыкли на примере термодинамики к аддитивности энтропии. Однако следует помнить, что при определении  $S(\rho_{A[B]})$  мы пренебрегаем корреляциями между  $A$  и  $B$ . При взятии следа мы теряем информацию и поэтому не можем определить энтропию всей системы (хотя известна энтропия каждой из подсистем), так что имеет место неравенство  $S \leq S(\rho_A) + S(\rho_B)$ . В [31] получен более общий результат, связывающий энтропии полной системы и двух ее подсистем:

$$|S(\rho_A) - S(\rho_B)| \leq S \leq S(\rho_A) + S(\rho_B) \quad (4)$$

(подробное обсуждение этого и подобных неравенств проведено в [29]). Из (4) следует, что если изначально  $A$  и  $B$  находятся в чистом состоянии, то и вся система находится в чистом состоянии, и при этом  $S(\rho_A) = S(\rho_B)$ .

### 3. Двухуровневый атом, взаимодействующий с одной модой электромагнитного поля

Рассмотрим теперь развитые представления на примере модели Джейнса–Каммингса [32], описывающей двухуровневый атом, находящийся в не имеющей потерь оптической полости и взаимодействующий с одной модой электромагнитного поля (т.е. поля с фиксированной частотой, причем эта частота резонансна частоте полости). Эта модель имеет большое значение для квантовой оптики, перед применением к более реалистичным системам теоретики используют ее для проверки многочисленных идей. В этом смысле она аналогична Брюсселятору [1, 27] в теории химических нестабильностей. В дальнейшем будут приведены основные идеи и результаты, связанные с пониманием основных проблем, без углубления в квантовооптические тонкости. Желаящие более подробно разобраться в этих вопросах могут обратиться к книгам по этой тематике (см., например, [33]).

Гамильтониан модели, записанный в приближении вращающейся волны, имеет вид:

$$H = (1/2) \hbar \omega_0 \sigma_3 + \hbar \omega a^+ a + \hbar \lambda (a^+ \sigma_- + a \sigma^+), \quad (5)$$

где для двухуровневого атома используются введенные выше обозначения,  $\omega_0$  – частота атомного перехода ( $\omega_0 = \Delta E/\hbar$ ),  $\omega$  – частота поля,  $\lambda$  – константа взаимодействия;  $a^+$  и  $a$  – операторы рождения и уничтожения фотонов рассматриваемой моды;  $\sigma_3 = |2\rangle\langle 2| - |1\rangle\langle 1|$ ,  $\sigma_+ = |2\rangle\langle 1|$ ,  $\sigma_- = |1\rangle\langle 2|$  – операторы спина Паули (в дальнейшем примем  $\omega = \omega_0$ )

Из определений следуют очевидные соотношения (при их выводе используют соотношения ортонормальности  $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1$ ,  $\langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0$ ):  $\sigma_3|2\rangle = 1$ ,  $\sigma_3|1\rangle = -1$ ,  $\sigma_+|1\rangle = |2\rangle$ ,  $\sigma_-|2\rangle = |1\rangle$ ,  $\sigma_-|1\rangle = \sigma_+|2\rangle = 0$ .

Наибольший интерес для нас будут представлять среднее значение атомной инверсии  $\langle \sigma_3 \rangle$ , которая является разностью вероятностей занятия верхнего и нижнего уровней, а также  $\langle a^+ a \rangle$  – среднее число фотонов в полости.

Гамильтониан (5) сохраняет число возбуждений: при переходе атома из возбужденного состояния  $|2\rangle$  в основное состояние  $|1\rangle$  число фотонов  $\langle a^+ a \rangle$  увеличивается на 1 и, наоборот, – при уменьшении числа фотонов на 1 атом переходит из основного состояния в возбужденное. Математически это обстоятельство можно записать в виде:

$$\langle a^+ a \rangle = \langle a^+ a \rangle|_{t=0} + (1/2)(1 - \langle \sigma_3 \rangle).$$

Предположим, что в начальный момент времени ( $t = 0$ ) атом находится в возбужденном состоянии  $|2\rangle$  и что в этот момент времени атом и поле не скоррелированы, так что выражение для матрицы плотности всей системы в атомном базисе будет выглядеть следующим образом:

$$\rho(0) = \begin{pmatrix} \rho_F(0) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

где  $\rho_F(0)$  – приведенная матрица плотности для полевой подсистемы в начальный момент времени. Для описания этой подсистемы используем представление Фока, т.е. выберем в качестве базиса состояния с определенным числом фотонов:  $|n\rangle$  – состояние, в котором поле имеет  $n$  фотонов ( $a^+ a |n\rangle = n |n\rangle$ ).

Пусть в начальный момент времени поле находится в этом состоянии, т.е.  $\rho_F(0) = |n\rangle\langle n|$ . Тогда для произвольного момента  $t$  получаем [30]:

$$\rho_F(t) = \cos^2(\Omega_n t/2) |n\rangle\langle n| + \sin^2(\Omega_n t/2) |n+1\rangle\langle n+1|, \quad (6)$$

где  $\Omega_n$  – частота Раби:

$$\Omega_n = 2\lambda(n+1)^{1/2}.$$

Для среднего числа фотонов в момент времени  $t$  в этом случае имеем:

$$\langle a^+ a \rangle_n = \text{Tr}_F \{ \rho_F(t) a^+ a \} = n + \sin^2(\Omega_n t/2). \quad (7)$$

Для атомной инверсии в тот же самый момент времени получаем выражение:

$$\langle \sigma_3 \rangle = \cos(\Omega_n t). \quad (8)$$

Выражения (7) и (8) описывают обратимое спонтанное излучение: первоначально возбужденный атом излучает фотон, который затем опять поглощается атомом, и т.д. Эта обратимость является следствием того, что полость не имеет затухания, так что энергия системы сохраняется.

Из (8) легко получаются выражения для вероятностей заселенностей верхнего и нижнего уровней атома  $p_2$  и  $p_1$ :

$$p_2 = \cos^2(\Omega_n t/2), \quad p_1 = \sin^2(\Omega_n t/2). \quad (9)$$

В случае, когда начальным состоянием поля является вакуум ( $\rho_F(0) = |0\rangle\langle 0|$ ), имеем:

$$\langle a^+ a \rangle = \sin^2(\Omega_0 t/2), \quad \langle \sigma_3 \rangle = \cos(\Omega_0 t).$$

Из (6) и (9) получаем энтропии подсистем:

$$S(\rho_A) = S(\rho_F) = -\cos^2(\Omega_n t/2) \ln[\cos^2(\Omega_n t/2)] - \sin^2(\Omega_n t/2) \ln[\sin^2(\Omega_n t/2)], \quad (10)$$

где  $\rho_A$  – матрица плотности атомной подсистемы.

Из (10) видно, что энтропии подсистем в любой момент времени равны, являются периодическими функциями с периодом  $T = 2\pi/\Omega_n$  и обращаются в 0 в моменты времени  $t_i = i T/2$  ( $i$  – целое число,  $0 \leq i < \infty$ ). В эти моменты времени и поле, и атом находятся в чистых состояниях – состоянии  $|2\rangle|n\rangle$  (атом находится в возбужденном состоянии, в полости  $n$  фотонов) или состоянии  $|1\rangle|n+1\rangle$  (атом находится в основном состоянии, в полости  $(n+1)$  фотон).

Энтропии подсистем достигают своего максимального значения  $S_{\text{макс}} = \ln 2$  в моменты времени  $t_j = \pi/2\Omega_n + 2\pi j$ . Матрицы плотности подсистем, соответствующие этим моментам времени, равняются:

$$\rho_F(t_j) = 1/2 |n\rangle\langle n| + 1/2 |n+1\rangle\langle n+1|,$$

$$\rho_A(t_j) = 1/2 |1\rangle\langle 1| + 1/2 |2\rangle\langle 2|.$$

Таким образом, эти состояния являются максимально разупорядоченными.

Пусть теперь в начальный момент времени поле имеет температуру  $T$ . Этому соответствует так называемое тепловое (хаотическое) состояние с матрицей плотности

$$\rho_F(0) = \sum_{n=0}^{\infty} p(n) |n\rangle\langle n|,$$

где распределение вероятности  $p(n)$  задано формулой

$$p(n) = \langle n \rangle^n / (\langle n \rangle + 1)^{n+1},$$

$$\langle n \rangle = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}.$$

В этом случае приведенная матрица плотности для поля в произвольный момент времени имеет вид:

$$\rho_F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \pi(n, t) |n\rangle\langle n|,$$

где зависящее от времени распределение вероятности  $\pi(n, t)$ :

$$\pi(n, t) = p(n) \cos^2(\Omega_n t/2) + p(n-1) \sin^2(\Omega_{n-1} t/2)$$

(предполагается, что  $p(n) = 0$  при отрицательных  $n$ ).

Для среднего числа фотонов имеем выражение:

$$\langle a^+ a \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \pi(n, t),$$

откуда получаем среднее значение инверсии:

$$\langle \sigma_3 \rangle = 1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} n [p(n) - \pi(n, t)] = 1 +$$

$$+ 2 \sum_{n=0}^{\infty} n [p(n) \sin^2(\Omega_n t/2) - p(n-1) \sin^2(\Omega_{n-1} t/2)] \equiv$$

$$\equiv 1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} n c(n, t).$$

Для энтропии получаем следующие выражения:

$$S(\rho_F) = - \sum_{n=0}^{\infty} \pi(n, t) \ln \pi(n, t),$$

$$S(\rho_A) = - [ 1/2 + \sum_{n=0}^{\infty} n c(n, t) ] \ln [ 1/2 +$$

$$+ \sum_{n=0}^{\infty} n c(n, t) ] - [ 1/2 - \sum_{n=0}^{\infty} n c(n, t) ] \ln [ 1/2 -$$

$$- \sum_{n=0}^{\infty} n c(n, t) ].$$

Численный анализ выражений показывает, что энтропии в обеих подсистемах совершают хаотические колебания. При этом энтропия поля будет меньше первоначального значения, что указывает на некоторое упорядочение в процессе взаимодействия. В свою очередь энтропия атома будет всегда больше первоначального значения, равного нулю (взаимодействие разупорядочит исходно чистое состояние). Можно сказать, что между системами произошел обмен степенью упорядоченности.

Пусть теперь при  $t = 0$  поле будет в так называемом когерентном состоянии [34], которое широко используют в квантовой оптике, в частности в теории лазера. Это чистое состояние, задаваемое вектором состояния

$$|\alpha\rangle = \exp[-(1/2) |\alpha|^2] \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n (n!)^{-1/2} |n\rangle,$$

где  $\alpha$  задает число фотонов в распределении:  $\langle a^+ a \rangle = |\alpha|^2$ . Тогда среднее число фотонов в произвольный момент времени определяется формулой

$$\langle a^+ a \rangle_{\text{coh}} = |\alpha|^2 + \sum_{n=0}^{\infty} p(n) \sin^2(\Omega_n t/2),$$

где  $p(n)$  – распределение Пуассона:

$$p(n) = \exp(-|\alpha|^2) |\alpha|^{2n} / n!.$$

Численный анализ временной зависимости среднего числа фотонов в полости дает весьма интересный результат: вначале устанавливаются колебания, затухающие спустя довольно короткое время, и система максимально приближается к первоначальному числу фотонов (происходит “коллапс” колебаний). Однако вскоре колебания восстанавливаются (происходит “возрождение” колебаний). Этот процесс может повториться несколько раз, пока в системе окончательно не установятся хаотические колебания. Анализ энтропии показывает, что первоначально разупорядоченность в полевой подсистеме растет, но во время “коллапса” она непрерывно падает и в некоторый момент принимает близкое к нулю значение (в течение “коллапса” происходит упорядочение, и в момент минимальности энтропии поле очень близко подходит к чистому состоянию). В литературе показано [35–39], что в этот момент времени поле может быть асимптотически представлено в виде двух макроскопически различимых чистых состояний – состояний “шредингерской кошки” [40]. Это эквивалентно так называемому “распутыванию” атомных и полевых переменных. Мы не будем детально останавливаться

на этой проблеме, скажем лишь, что достижение энтропией минимума или возникновение упорядочения в полевой подсистеме (что является самым интересным для нашего рассмотрения), а также существование “шредингеровской кошки” и “распутывание” динамических переменных будем считать синонимами.

#### 4. Два двухуровневых атома, взаимодействующих с одной модой электромагнитного поля

Возникает естественный вопрос: является ли вышеприведенный результат характерным лишь для одного двухуровневого атома? Каким образом повлияет добавление дополнительных атомов? Изучение многоуровневого атома, взаимодействующего с квантованным электромагнитным полем в полости показало, что “распутывание” крайне чувствительно к существованию конкурирующих переходов, т.е. участию в динамике других уровней (чистое состояние нарушается, и поле остается статистической смесью). Нечто подобное можно ожидать и при увеличении числа атомов в полости.

В ряде работ [41–46] проводилось обобщение модели Джейнса–Каммингса для случая нескольких атомов. Особое внимание уделяли коллективному излучению атомов, причем константа взаимодействия атомов с полем для всех атомов была одинакова. В основе этих работ лежит хорошо известная модель Дикке [47], где предполагается, что все атомы расположены в одной точке. Однако в том случае, когда важно пространственное изменение поля в полости, эта модель должна быть модифицирована с учетом того, что величины полей, с которыми взаимодействует каждый атом, различны. Остановимся подробнее на результатах работы [48], где был рассмотрен случай взаимодействия двух двухуровневых атомов с одной модой квантованного электромагнитного поля с константой взаимодействия, зависящей от взаимного расстояния между атомами.

Итак, рассмотрим два двухуровневых атома в идеальной полости, взаимодействующих с одной модой квантованного электромагнитного поля. Позиция первого атома в полости фиксирована, а второй атом находится на расстоянии  $R$  от него. Это расстояние может изменяться и будет одним из параметров задачи. Гамильтониан задачи в дипольном приближении и приближении вращающейся волны запишется в виде:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

Здесь  $H_0$  – гамильтониан атомной и полевой подсистем в отсутствие взаимодействия:

$$H = (1/2) \hbar \omega_0 \sigma_3 + \hbar \omega a^+ a + \hbar \lambda (a^+ \sigma_- + a \sigma^+),$$

а гамильтониан взаимодействия выглядит следующим образом:

$$H_{\text{int}} = \sum_{i=1,2} \lambda^{(i)}(R) (\sigma_+^{(i)} a + \sigma_-^{(i)} a^+).$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в рассмотренной выше традиционной модели Джейнса–Каммингса, с естественной поправкой на то, что теперь мы имеем два атома. Будем обозначать основное и возбужденное состояния  $i$ -го атома  $|g_i\rangle$  и  $|e_i\rangle$  соответственно. Константу взаимодействия для 1-го атома будем считать постоянной  $\lambda^{(1)}(R) \equiv \lambda$ , а для константы взаимодействия 2-го атома будем использовать выражение

$$\lambda^{(2)}(R) = \lambda \cos kR.$$

Заметим, что в случае выполнения равенства  $kR = \pi/2$  (т.е. когда  $\lambda^{(2)}(R) = 0$ ) имеет место обычная модель Джейнса–Каммингса, а в случае  $R = 0$  – модель Дикке с двумя атомами. В дальнейшем будем рассматривать резонансный случай  $\omega = \omega_0$ .

Будем искать решение для вектора состояния всей системы атомы – поле, используя, таким образом, шредингеровскую картину (напомним, что, как указывалось выше, состояние системы все время остается чистым). Для этого запишем вектор состояния системы в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^4 b_i(t) |\varphi_i\rangle,$$

где  $|\varphi_i\rangle$  – базисные векторы системы:

$$|\varphi_1\rangle = |g_1, g_2\rangle \cdot |n+2\rangle, \tag{11a}$$

$$|\varphi_2\rangle = (1/\sqrt{2})(|e_1, g_2\rangle + |e_2, g_1\rangle) \cdot |n+1\rangle, \tag{11b}$$

$$|\varphi_3\rangle = (1/\sqrt{2})(|e_1, g_2\rangle - |e_2, g_1\rangle) \cdot |n+1\rangle, \tag{11в}$$

$$|\varphi_4\rangle = |e_1, e_2\rangle \cdot |n\rangle. \tag{11г}$$

Здесь гамильтониан также сохраняет число возбуждений, а в качестве базисного вектора состояния для поля использован вектор с фиксированным числом фотонов, следовательно, любой рассматриваемый в дальнейшем вектор состояния поля будет линейной комбинацией этих векторов. Знак  $\cdot$  означает прямое произведение – термин, хорошо известный из теории гильбертовых пространств. Вектор состояния, относящийся к атомной подсистеме в  $|\varphi_i\rangle$ , называется  $i$ -м состоянием Дикке.

Решая уравнение Шредингера

$$i \, db_j/dt = \omega (n+1) + \sum_{j=1}^4 b_j(t) \langle \varphi_i | H_{int} | \varphi_j \rangle$$

при определенных начальных условиях, находим  $b_i(t)$ .

Пусть в начальный момент времени оба атома находились в возбужденном состоянии, т.е.  $b_1(0) = b_2(0) = b_3(0) = 0, b_4(0) = 1$  (первоначально заселено состояние  $|\varphi_4\rangle$ ), тогда для  $b_i(t)$  могут быть получены следующие выражения:

$$b_1(t) = 4[(n+1)(n+2)]^{1/2} (\chi_1^2 - \chi_2^2)^{-1} (\cos \mu_1 t - \cos \mu_2 t) \exp(-iat) \cos kR, \tag{12a}$$

$$b_2(t) = i (n+1)^{1/2} (\chi_1^2 - \chi_2^2)^{-1} \{ [2(n+2)(1 - \cos kR)^2 - \chi_1^2] \chi_1^{-1} \sin \mu_1 t - [2(n+2)(1 - \cos kR)^2 - \chi_2^2] \chi_2^{-1} \sin \mu_2 t \} \exp(-iat) (1 + \cos kR), \tag{12б}$$

$$b_3(t) = -i (n+1)^{1/2} (\chi_1^2 - \chi_2^2)^{-1} \{ [2(n+2)(1 + \cos kR)^2 - \chi_1^2] \chi_1^{-1} \sin \mu_1 t - [2(n+2)(1 + \cos kR)^2 - \chi_2^2] \chi_2^{-1} \sin \mu_2 t \} \exp(-iat) (1 - \cos kR), \tag{12в}$$

$$b_4(t) = -(\chi_1^2 - \chi_2^2)^{-1} \{ [2(n+2)(1 + \cos kR)^2 - \chi_1^2] \cos \mu_1 t - [2(n+2)(1 + \cos kR)^2 - \chi_2^2] \cos \mu_2 t \} \exp(-iat), \tag{12г}$$

где  $\chi_{1,2} = [P \pm (P^2 - D^2)^{1/2}]^{1/2}, \mu_i = (\sqrt{2})^{-1} \lambda \chi_i, P = (2n+3) (1 + \cos^2 kR), D = 2[(n+1)(n+2)]^{1/2} \sin^2 kR, a = \omega (n+1)$ .

Величины  $|b_i(t)|^2$  задают нам вероятности занятия  $i$ -го состояния Дикке как функции времени, числа фотонов и расстояния между атомами. Из уравнений (12) видно, что в зависимости от значения  $R$  имеют место качественно различные частные случаи, которые мы теперь рассмотрим более детально.

**a)  $kR = 0$**

Оба атома находятся в одной и той же точке, так что мы имеем двухатомную модель Дикке. Дипольные моменты перехода в этом случае одинаковы для обоих атомов, и антисимметричное состояние  $|\varphi_3\rangle$  в этом случае не участвует в динамике системы и не является занятым:  $b_3(t) = 0$  для любого момента

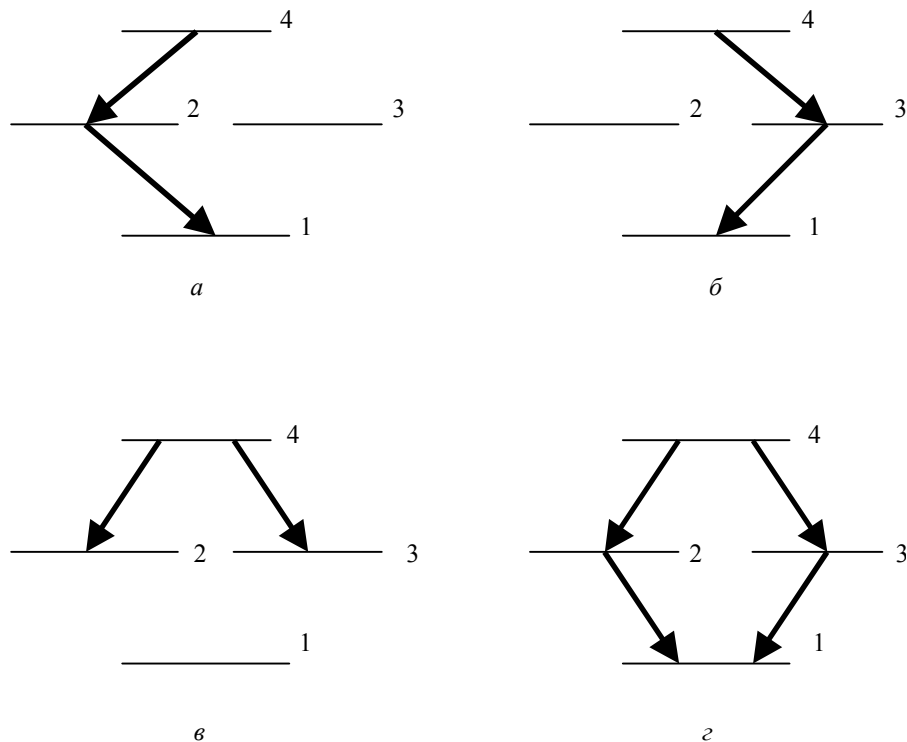


Рис. 2. Схема динамики переходов для двух атомов при разных значениях  $kR$ : а –  $kR = 0$  (из четырех состояний Дикке антисимметричное состояние 3 исключается из динамики, состояния 1, 2 и 4 в динамике участвуют); б –  $kR = \pi$  (в этом случае симметричное состояние Дикке исключается из динамики); в –  $kR = \pi/2$  (второй атом находится в точке, где поле равно нулю, и поэтому не может участвовать в динамике; состояния Дикке имеют  $\lambda$ -конфигурацию); г – произвольное расстояние между атомами (все четыре состояния Дикке задействованы в динамике, существует конкуренция между переходами  $4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  и  $4 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ )



времени (обычно это состояние называется синглетным). Меняются во времени только вероятности занятия состояний триплета  $|\varphi_1\rangle$ ,  $|\varphi_2\rangle$  и  $|\varphi_4\rangle$ . Таким образом, система эквивалентна трехуровневому атому, что хорошо известно из теории модели Дикке. Схема атомных переходов в этом случае представлена на рис. 2, а.

**б)  $kR = \pi$**

Взаимодействие атомов с полем имеет разные знаки. В этом случае из динамики исключается симметричное состояние (рис. 2, б).

**в)  $kR = \pi/2$**

При этом расстоянии между атомами  $b_1(t) = 0$  в любой момент времени. Это означает, что состояние  $|\varphi_1\rangle$ , при котором оба атома находятся в основном состоянии, исключается из динамики. Причиной этого является то обстоятельство, что 2-й атом находится в точке с равным нулю полем. В этом случае базис из состояний Дикке является неудобным, более естественным является базис, составленный из уровней первого атома. Схема атомных переходов в этом случае представлена на рис. 2, в.

**з) Произвольное расстояние между атомами**

Все четыре состояния вовлечены в динамику (рис. 2, з). В этом случае существуют два пути, посредством которых два первоначально возбужденных атома переходят в свои основные состояния. Интерференция этих двух возможных путей модифицирует динамику.

Исследуем теперь свойства наблюдаемых, связанных с атомами и полем. Для этого выпишем соответствующие матрицы плотности. Мы по-прежнему считаем, что поле первоначально находилось в состоянии  $|n\rangle$ . Матрица плотности всей системы имеет вид:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 b_i(t)b_j^*(t) |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| .$$

Матрицу плотности атомной подсистемы можно получить, беря след по состояниям полевой подсистемы:

$$\rho_A(t) = Tr_F \rho(t).$$

Матрицы плотности для первого и второго атомов имеют вид:

$$\begin{aligned} \rho_1(t) = Tr_2 \rho_A(t) = & [|b_1(t)|^2 + 1/2 |b_2(t) - \\ & - b_3(t)|^2] |g_1\rangle\langle g_1| + [|b_4(t)|^2 + 1/2 |b_2(t) + \\ & + b_3(t)|^2] |e_1\rangle\langle e_1|, \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(t) = Tr_1 \rho_A(t) = & [|b_1(t)|^2 + \\ & + 1/2 |b_2(t) + b_3(t)|^2] |g_2\rangle\langle g_2| + \\ & + [|b_4(t)|^2 + 1/2 |b_2(t) - b_3(t)|^2] |e_2\rangle\langle e_2|. \end{aligned} \quad (13б)$$

Здесь  $Tr_i$  – взятие следа по состояниям  $i$ -го атома. Приведенная матрица плотности для полевой подсистемы имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho_F(t) = & |b_1(t)|^2 |n+2\rangle\langle n+2| + [|b_2(t)|^2 + \\ & + |b_3(t)|^2] |n+1\rangle\langle n+1| + |b_4(t)|^2 |n\rangle\langle n|. \end{aligned} \quad (14)$$

Если в начальный момент поле находилось в произвольном чистом состоянии

$$|k\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(k) |n\rangle,$$

вектор состояния всей системы в произвольный момент времени запишется в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^4 \sum C_n(k) b_{i,n}(t) |\varphi_i(n)\rangle.$$

Здесь мы добавили индекс  $n$  для  $b_i(t)$  и  $|\varphi_i\rangle$ , определяемых формулами (11) и (12), чтобы показать их зависимость от начального состояния поля. Соответствующие изменения могут быть внесены в формулы (13) и (14). В свете изложенного выше наибольший интерес для нас представляет случай, когда поле в начальный момент времени находится в когерентном состоянии, т.е. когда

$$C_n(k) \equiv C_n(\alpha) = \exp[-(1/2) |\alpha|^2] \alpha^n (n!)^{-1/2}.$$

Предметом нашего исследования будут инверсии населенностей для каждого из атомов:

$$\begin{aligned} W_i(t) = & 1/2 Tr \{ [|e_i\rangle\langle e_i| - |g_i\rangle\langle g_i|] \rho_i(t), \quad i = 1, 2; \\ W_{1,2}(t) = & (1/2) \sum_{n=0}^{\infty} [|b_{4,n}(t)|^2 - |b_{1,n}(t)|^2 \pm \\ & \pm b_{2,n}(t) b_{3,n}^*(t) \pm b_{2,n}^*(t) b_{3,n}(t)] |C_n(\alpha)|^2, \end{aligned} \quad (15)$$

общая инверсия системы  $W(t) = (1/2)[ W_1(t) + W_2(t)]$ :

$$W(t) = (1/2) \sum_{n=0}^{\infty} [|b_{4,n}(t)|^2 - |b_{1,n}(t)|^2] |C_n(\alpha)|^2, \quad (16)$$

и так называемый “показатель чистоты” поля  $\xi(t)$ , определяемый соотношением

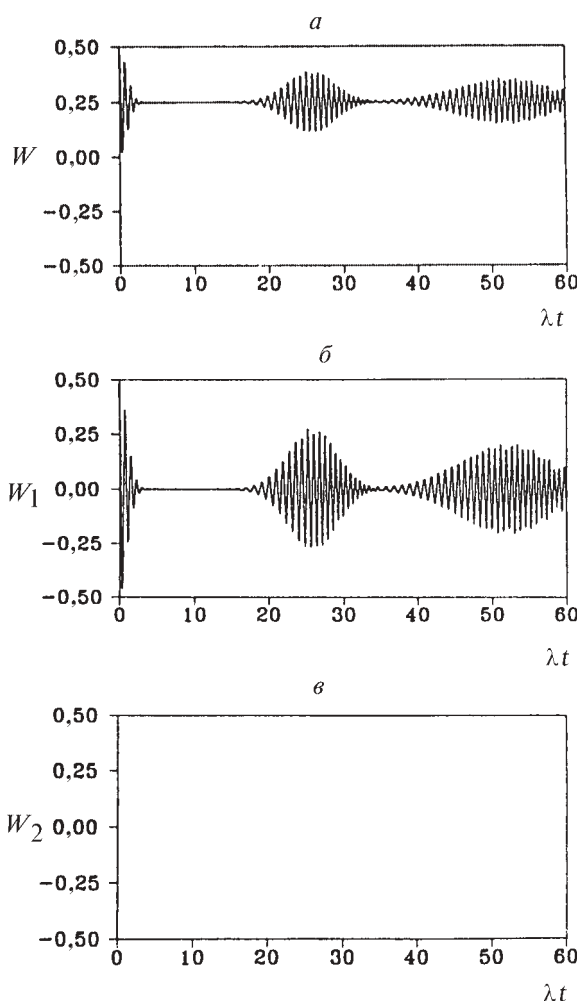


Рис. 3. Временная зависимость инверсии каждого из атомов и общей инверсии для случая  $kR = \pi/2$ . В начальный момент времени оба атома возбуждены и поле находится в когерентном состоянии со средним числом фотонов  $\langle n \rangle = 16$

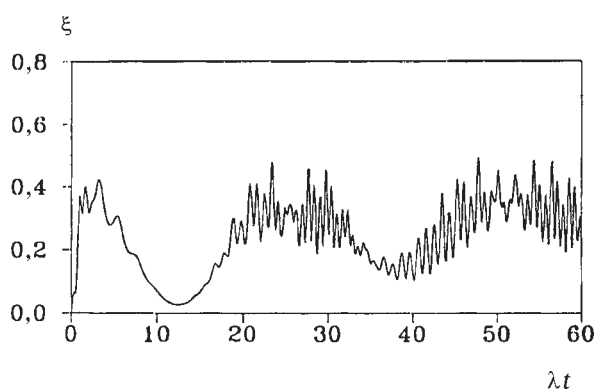


Рис. 4. Показатель чистоты поля как функция времени для случая  $kR = \pi/2$  (оба атома первоначально возбуждены  $\langle n \rangle = 16$ )

$$\xi(t) = 1 - \text{Tr}[\rho_F^2(t)].$$

Поскольку для чистого состояния след квадрата матрицы плотности равен 1 (совпадает со следом

собственно матрицы плотности), для него имеем  $\xi(t) = 0$ . В общем случае чем меньше  $\xi(t)$ , тем менее разупорядоченным является состояние.

Начнем обсуждение со случая (в), эквивалентного, как уже отмечалось, обычной модели Джейнса–Каммингса. Инверсии представлены на рис. 3, где мы видим описанную выше картину коллапсов и возрождений. Показатель чистоты представлен на рис. 4, из которого видно, что в момент времени, соответствующий половине времени возрождения, он стремится к 0 (поле в этот момент максимально упорядочено и находится в состоянии “шредингеровской кошки”). Обратимся теперь к случаю а). Временные зависимости для инверсий (рис. 5) качественно ничем не отличаются от предыдущего случая, естественно за исключением того факта, что инверсия 2-го атома теперь тоже изменяется во времени. Более того, легко заметить, что в обоих случаях инверсии

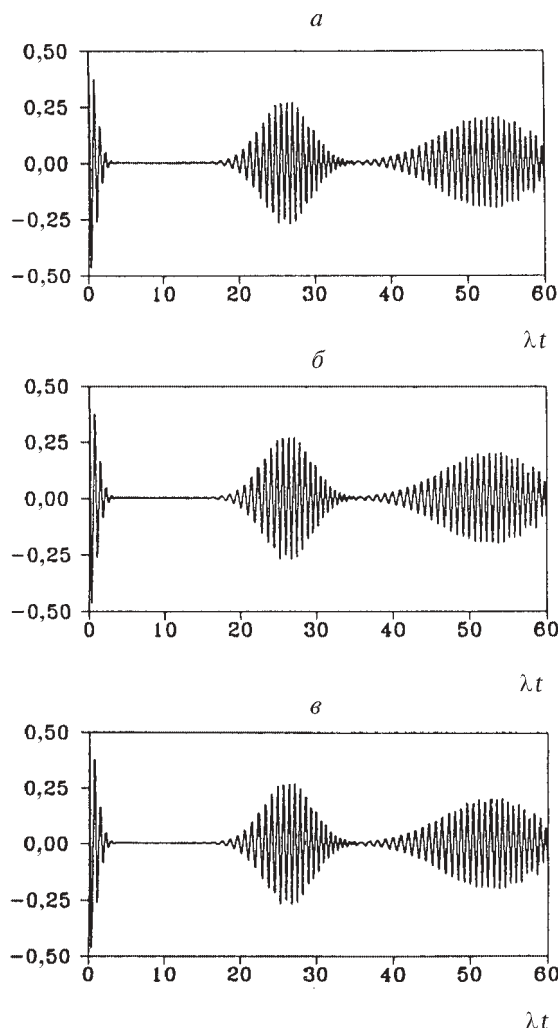


Рис. 5. Временная зависимость инверсии каждого из атомов и общей инверсии для случая  $kR = 0$  (в начальный момент времени оба атома возбуждены и поле находится в когерентном состоянии со средним числом фотонов  $\langle n \rangle = 16$ )

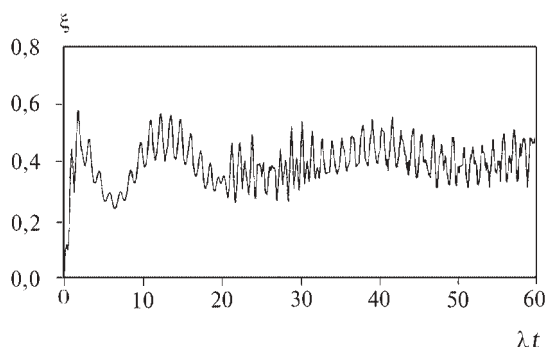


Рис. 6. Показатель чистоты поля как функция времени для случая  $kR = 0$  (оба атома первоначально возбуждены,  $\langle n \rangle = 16$ )

атомов совпадают. Таким образом, в случае **a)** атомы как бы “не замечают” присутствия друг друга. Этот результат не удивителен, поскольку значение  $\langle n \rangle = 16$ , для которого вычислялись зависимости, соответствует довольно сильному полю. В этом случае справедливо квазиклассическое приближение, для которого показана независимость инверсии атомов от их числа [49]. Из рис. 6 видно, что показатель чистоты не приближается достаточно близко к нулю (присутствие второго атома в этом случае разрушает состояние “шредингеровской кошки”).

Для случая **б)** мы получим те же зависимости, что и на рис. 5 и 6, поскольку в этом случае мы должны поменять местами  $b_2(t)$  и  $b_3(t)$ , а это, как видно из (15) и (16), нисколько не отразится на величине инверсий. Не меняется при этом и показатель чистоты.

Для случая **г)** поведение как инверсий, так и поля становится еще более хаотическим, и не возникает ничего даже близко похожего на упорядоченное состояние.

Заметим теперь, что изменение начальных условий может привести к существенному изменению картины. Если первоначально заселено симметричное состояние  $|\varphi_2\rangle$ , можно получить выражения для  $b_i(t)$ , отличные от (12) (мы не будем приводить их здесь, подробности см. в [48]). Из рис. (7) видно, что в этом случае мы имеем упорядоченные состояния во всех четырех случаях. Специфическое поведение показателя чистоты для случая **б)** объясняется тем, что, как указывалось выше, первоначально заселенное симметричное состояние не участвует в динамике.

Отсюда можно сделать вывод, что при удачном выборе начальных условий даже в случае эффективно четырехуровневой системы в полевой подсистеме могут возникать упорядоченные состояния.

### 5. Трехуровневый атом в сжатом коррелированном резервуаре

Естественно возникает вопрос – возможно ли упорядочение при взаимодействии квантовой системы с

резервуаром? Тепловые резервуары традиционно ассоциируются с релаксационными процессами. Первоначально находящаяся в чистом состоянии квантовая система при взаимодействии с тепловым резервуаром релаксирует к смешанному стационарному состоянию с определенной температурой (совпадающей с температурой резервуара), причем это состояние не зависит от начального состояния системы [50, 51]. Если тепловой резервуар является многомодовым, то моды

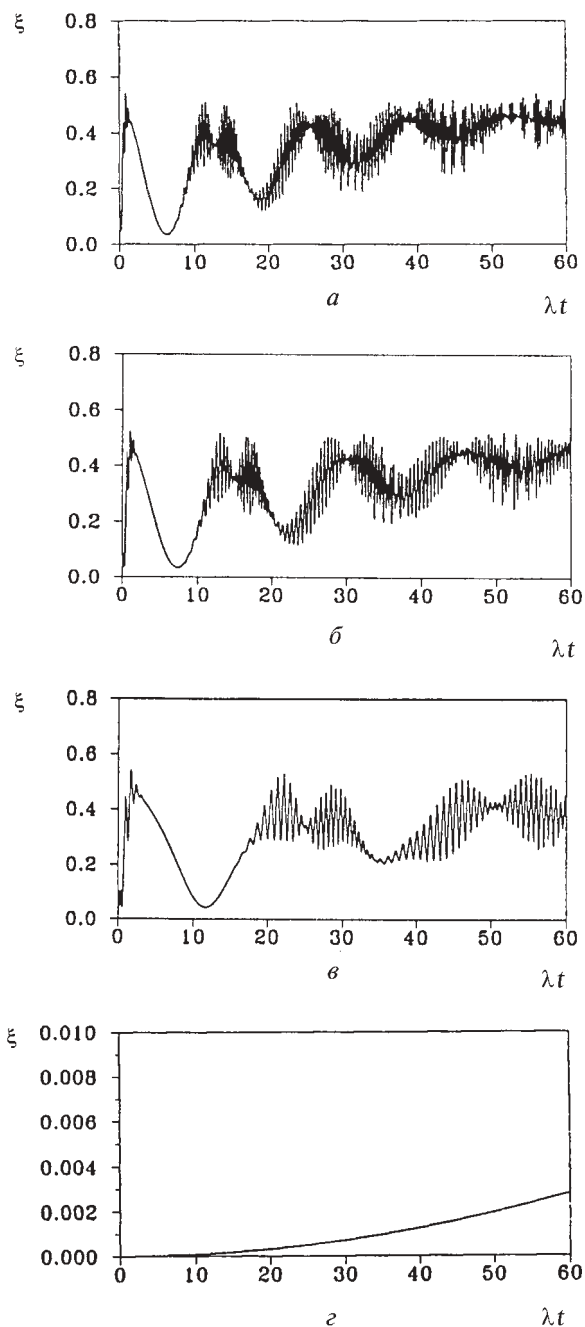


Рис. 7. Показатель чистоты как функция времени для  $\langle n \rangle = 16$  и первоначально заселенном состоянии  $|\varphi_2\rangle$  (величина  $kR$  принимает разные значения: **a** – 0; **б** –  $\pi/4$ ; **в** –  $\pi/2$ , **г** –  $\pi$ )

электромагнитного поля в нем не скоррелированы (такие резервуары называют также нечувствительными к фазе).

Однако с началом исследования сжатого света (см. [52] и приведенные там ссылки) появилась возможность конструировать коррелированные многомодовые резервуары [53–56]. Атом, взаимодействующий с коррелированным резервуаром, будет чувствителен к этим корреляциям и будет, вообще говоря, релаксировать в состояние, эти корреляции отражающее. Представляет интерес релаксация атомов, взаимодействующих с резервуаром, имеющим так называемый широкополосный сжатый вакуум (определение см. ниже).

Хорошо известно, что релаксация двухуровневого атома в таком коррелированном резервуаре зависит от корреляций между модами, однако конечное состояние будет смешанным, к таким корреляциям совершенно нечувствительным [57–61]. Однако два двухуровневых атома, расположенных достаточно близко друг от друга, релаксируют уже в состояние, отражающее корреляции в коррелированном резервуаре [62]. Более того, при определенных условиях это конечное состояние может быть чистым и иметь нулевую энтропию (в системе возникает упорядоченность). Установление корреляций между подсистемами, взаимодействующими с широкополосным сжатым резервуаром, является общим свойством таких систем при определенных резонансных условиях [63]. В частности, взаимодействие множества двухуровневых атомов с таким резервуаром приводит систему в окончательное состояние с сильными парными корреляциями между атомами [64].

Рассмотрим согласно [65] особенности взаимодействия системы с широкополосным сжатым резервуаром на примере трехуровневого атома. Обозначим уровни атома в порядке возрастания их энергии  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  ( $|1\rangle$  будет основным состоянием). В зависимости от разрешенных переходов трехуровневый атом может существовать в трех конфигурациях, изображенных на рис. 8 ( $\Xi$  – разрешены переходы  $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  и  $|2\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ ,  $V$  – разрешены переходы  $|3\rangle \leftrightarrow |1\rangle$  и  $|2\rangle \leftrightarrow |1\rangle$  и  $\Lambda$  – разрешены переходы  $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  и  $|3\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ ). Энергии уровней обозначим  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  ( $E_1 < E_2 < E_3$ ).

Рассмотрение широкополосного сжатого вакуума начнем с обычного многомодового вакуума электромагнитного поля. В состоянии  $|0\rangle$  отсутствуют фотоны любой моды, т.е. любой частоты  $\omega$ . В представлении вторичного квантования это можно выразить соотношением  $a(\omega)|0\rangle$ , где  $a(\omega)$  – оператор уничтоже-

ния фотона с частотой  $\omega$ . Состояние  $|\xi\rangle$ , соответствующее двухмодовому сжатому вакууму, получается из состояния  $|0\rangle$  действием оператора сжатия  $S(\xi)$ :

$$|\xi\rangle = S(\xi)|0\rangle, \tag{17}$$

где оператор  $S(\xi)$  определяется соотношением

$$S(\xi) = \exp[\xi(\omega) a^+(\omega) a^+(2\Omega-\omega) - \xi^*(\omega) a(\omega) a(2\Omega-\omega)]. \tag{18}$$

Здесь  $\xi = R \exp(i\varphi)$  и  $\Omega$  – центральная частота, относительно которой симметрично распределение других частот. Широкополосным сжатым резервуаром будет резервуар, вакуумным состоянием для которого будет состояние (17).

Преобразование (18) связывает моды с частотами  $\omega$  и  $(2\Omega - \omega)$ , при этом дисперсии обобщенных квадратурных операторов

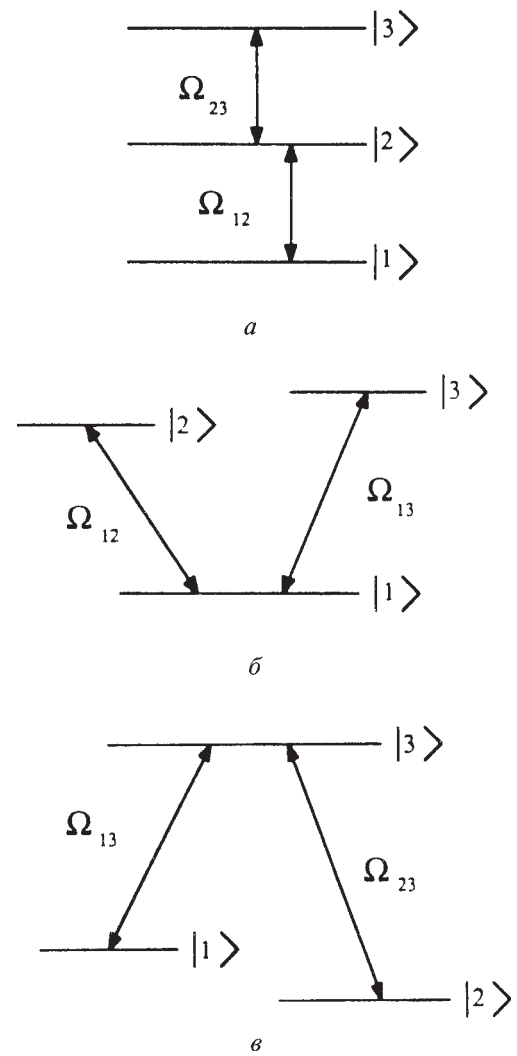


Рис. 8. Схема энергетических уровней в трехуровневом атоме: а – конфигурация  $\Xi$ ; б – конфигурация  $V$ ; в – конфигурация  $\Lambda$

$$\begin{aligned}
 X &= 2^{3/2} [a(\omega) + a(2\Omega - \omega) + a^+(\omega) + a^+(2\Omega - \omega)], \\
 Y &= i2^{3/2} [a(\omega) + a(2\Omega - \omega) - a^+(\omega) - a^+(2\Omega - \omega)] \quad (19)
 \end{aligned}$$

при определенных значениях  $\varphi$  по отдельности становятся меньше вакуумных. В этом и заключается эффект сжатия – уменьшение флуктуаций в одной из квадратур ниже вакуумного уровня, что играет существенную роль при передаче информации.

Состояние  $|\xi\rangle$  является состоянием с наименьшей неопределенностью, допускаемой соотношением Гейзенберга, т.е. произведение дисперсий обобщенных квадратурных операторов (19) удовлетворяет соотношению:

$$\langle[\Delta X(t)]^2\rangle\langle[\Delta Y(t)]^2\rangle = 1/16.$$

Вместе с тем если мы рассмотрим статистические свойства одномодовых операторов, например, операторов  $X_1 = 2 [a(\omega) + a^+(\omega)]$  и  $Y_1 = 2i [a(\omega) - a^+(\omega)]$ , в состоянии  $|\xi\rangle$ , то они будут соответствовать обычному тепловому полю со статистикой Бозе – Эйнштейна [66–68]. Другими словами, если мы возьмем след по состояниям одной из мод, для другой моды мы получим статистику, соответствующую обычному тепловому полю.

Корреляции между модами в двухмодовом сжатом резервуаре определяются корреляционными функциями

$$\begin{aligned}
 \langle a^+(\omega) a(\omega') \rangle &= N(\omega) \delta(\omega - \omega'), \\
 \langle a(\omega) a^+(\omega') \rangle &= [N(\omega) + 1] \delta(\omega - \omega'), \\
 \langle a(\omega) a(\omega') \rangle &= M(\omega) \delta(2\Omega - \omega - \omega'), \\
 \langle a^+(\omega) a^+(\omega') \rangle &= M^*(\omega) \delta(2\Omega - \omega - \omega'), \quad (20)
 \end{aligned}$$

где параметры  $N(\omega)$  и  $M(\omega)$  связаны с параметрами сжатия следующим образом:

$$N(\omega) = \text{ch}^2 r, \quad M(\omega) = \exp(i\varphi) \text{sh} r \text{ch} r. \quad (21)$$

Формулы (20), (21) могут в свою очередь служить определением многомодового (широкополосного) сжатого резервуара с симметричным распределением частот. Из них следует, что моды, симметричные относительно  $\Omega$ , попарно скоррелированы. При  $M(\omega) = 0$  такие корреляции отсутствуют. Этому соответствует нулевое значение  $R$ , т.е. отсутствие сжатия. При этом резервуар становится обычным тепловым резервуаром. Таким образом, величина  $M(\omega)$  является мерой отклонения электромагнитного поля от состояния теплового равновесия, т.е. соответствует контрольным параметрам, обычно используемым в теории неравновесных фазовых переходов [1, 27]. Можно показать [69], что  $N(\omega)$  и  $M(\omega)$  связаны неравенством

$$|M(\omega)|^2 \leq N(\omega)[N(\omega) + 1].$$

Рассмотрим теперь трехуровневый атом, помещенный в широкополосный сжатый резервуар. Для простоты положим, что для любой конфигурации атома параметры затухания для двух разрешенных переходов одинаковы и что параметр сжатия для всех значений частот фононов один и тот же, т.е.  $N(\omega) \equiv N$ ,  $M(\omega) \equiv M$ .

Введем операторы заселенности  $i$ -го уровня  $R_i = |i\rangle\langle i|$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и операторы корреляции  $X_{ij}$  между уровнями, переход между которыми запрещен ( $X_{13} = |1\rangle\langle 3|$  в случае конфигурации  $\Xi$ ,  $X_{23} = |2\rangle\langle 3|$  в случае конфигурации  $V$  и  $X_{12} = |1\rangle\langle 2|$  в случае конфигурации  $\Lambda$ ).

Рассмотрим конфигурацию  $\Xi$ . В этом случае исследуем стационарные средние значения заселенностей уровней в том состоянии, в которое придет атом, помещенный в широкополосный сжатый резервуар (т.е. мы рассматриваем  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle R_{ii}(t) \rangle = \langle R_{ii} \rangle_{st}$ ,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle X_{ij}(t) \rangle = \langle X_{ij} \rangle_{st}$ ). После достаточно громоздких выкладок, детали которых мы опускаем, получим в случае равенства констант затухания для обоих разрешенных переходов следующие выражения (более общий случай см. в [65], отметим лишь, что результат будет зависеть от этих констант затухания):

$$\begin{aligned}
 \langle R_{11} \rangle_{st} &= [M^2(2N+3) - (1+2N)(N+1)][(1+2N)(3M^2 - 1 - 3N - 3N^2)]^{-1}, \\
 \langle R_{22} \rangle_{st} &= [M^2 - N(N+1)][(1+2N)(3M^2 - 1 - 3N - 3N^2)]^{-1}, \\
 \langle R_{33} \rangle_{st} &= [M^2(2N-1) - (1+2N)N^2][(1+2N)(3M^2 - 1 - 3N - 3N^2)]^{-1}, \\
 \langle X_{13} \rangle_{st} &= -M [(1+2N)(3M^2 - 1 - 3N - 3N^2)]^{-1}. \quad (22)
 \end{aligned}$$

Ненулевое значение  $\langle X_{13} \rangle_{st}$  отражает тот факт, что наличие корреляций между уровнями в резервуаре индуцирует стационарную корреляцию между уровнями  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$ .

Чтобы получить средние значения заселенностей уровней атома для случая обыкновенного теплового резервуара, мы должны в (22) принять  $M = 0$ , т.е. сделать контрольный параметр равным нулю (напомним, что это эквивалентно равенству нулю параметра сжатия  $R$ ). В результате получим:

$$\begin{aligned}
 \langle R_{11} \rangle_{st} &= (N+1)^2 [(1+3N+3N^2)]^{-1}, \\
 \langle R_{22} \rangle_{st} &= N(N+1) [(1+3N+3N^2)]^{-1}, \\
 \langle R_{33} \rangle_{st} &= N^2 [(1+3N+3N^2)]^{-1}, \\
 \langle X_{13} \rangle_{st} &= 0.
 \end{aligned}$$

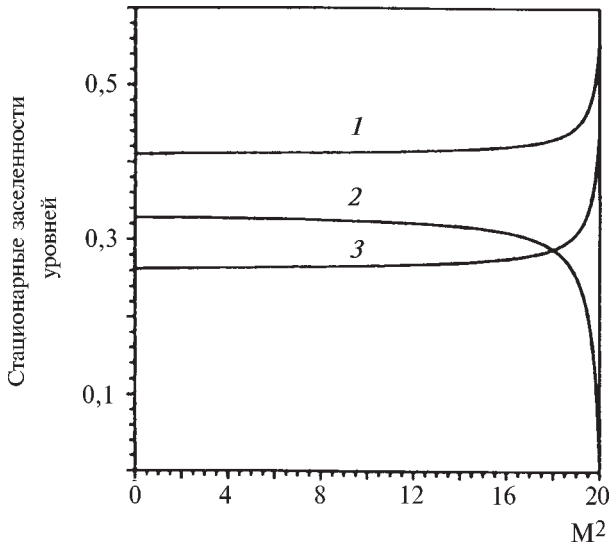


Рис. 9. Стационарные заселенности уровней для трехуровневого атома в конфигурации  $\Xi$ , взаимодействующего с широкополосным коррелированным резервуаром, для  $N = 4$

Для фотонов в этом случае будем иметь хорошо известное распределение Планка:

$$N = [\exp(\hbar\Omega/kT - 1)]^{-1}, \tag{23}$$

а для заселенностей легко получим отношения:

$$\begin{aligned} \langle R_{33} \rangle_{st} / \langle R_{11} \rangle_{st} &= \exp [-(E_3 - E_1)/kT], \\ \langle R_{22} \rangle_{st} / \langle R_{11} \rangle_{st} &= \exp [-(E_2 - E_1)/kT]. \end{aligned} \tag{24}$$

Это, как и следовало ожидать, не что иное, как распределение Больцмана. Атом находится в тепловом равновесии с фоновым полем, корреляции между уровнями  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$  отсутствуют. Из (24) также следует, что при очень высоких температурах ( $N \gg 1$ ) все уровни заселены с одинаковой вероятностью, равной  $1/3$ .

На рис. 9 представлены стационарные заселенности уровней как функции квадрата корреляционного параметра  $M$  для случая  $N = 4$ . Анализ графика позволяет сделать следующие выводы.

1. Заселенность уровней практически неизменна при  $M^2 < N^2$ . Это означает, что даже если резервуар в определенной степени является коррелированным, заселенность остается той же, что и при взаимодействии с тепловым резервуаром.

2. При больших значениях  $M^2$  заселенность верхнего уровня  $|3\rangle$  становится выше, чем заселенность среднего уровня  $|2\rangle$ . Происходит инверсия заселенности, что, естественно, невозможно в случае бoльцмановской статистики. Из равенства  $\langle R_{33} \rangle_{st} = \langle R_{22} \rangle_{st}$  можно найти критическое значение параметра  $M =$

$M_{кр}$ , при котором происходит эта инверсия:  $M_{кр} = [(1+2N)N/2]^{1/2}$ .

3. Из уравнений (22) следует, что для достаточно больших значений  $N$  заселенность уровней при  $M = M_{кр}$  равна  $1/3$ . Отсюда следует, что в интервале  $0 \leq M \leq M_{кр}$  значения заселенностей уровней для теплового и коррелированного резервуаров совпадают, а затем происходит резкий скачок из некоррелированного теплового состояния в коррелированное.

4. И, наконец, наиболее интересный для нас результат. В случае так называемого идеального сжатия резервуара, т.е. при  $M = [N(N+1)]^{1/2}$ , получаем

$$\begin{aligned} \langle R_{11} \rangle_{st} &= (N+1)(1+2N)^{-1}, \\ \langle R_{22} \rangle_{st} &= 0, \\ \langle R_{33} \rangle_{st} &= N(1+2N)^{-1}. \end{aligned}$$

Видно, что в этом случае атом релаксирует в чистое состояние

$$|\Psi\rangle_{st} = \cos \theta |1\rangle + \sin \theta |3\rangle,$$

где

$$\cos \theta = [(N+1)(1+2N)^{-1}]^{1/2}, \quad \sin \theta = [N(1+2N)^{-1}]^{1/2}.$$

Таким образом, корреляции передались от резервуара к атому, и мы получили в высшей степени упорядоченное состояние с нулевой энтропией. Напомним, что резервуар в этом случае поддерживается в состоянии, далеком от равновесия.

Отметим, что в случае неравенства констант затухания разрешенных переходов можно получить инверсию заселенностей уровней  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$ .

Рассмотрим теперь случай конфигурации  $V$ . В этом случае, как и в случае конфигурации  $\Lambda$ , мы имеем два конкурирующих перехода, и это делает ситуацию принципиально отличной от случая конфигурации  $\Xi$ . Сформулируем основные результаты, предполагая при этом условие выполнения однофотонного резонанса ( $E_2 = E_3$ ).

Стационарные значения заселенностей уровней (как при равенстве, так и при неравенстве констант затухания) определяются формулами

$$\langle R_{22} \rangle_{st} = \langle R_{33} \rangle_{st} = N(1+3N)^{-1}, \quad \langle R_{11} \rangle_{st} = (N+1)(1+3N)^{-1}.$$

В стационарном состоянии корреляции между уровнями  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  отсутствуют:  $\langle X_{23} \rangle_{st} = 0$ .

Как мы видим, наличие корреляций в резервуаре никоим образом не отражается на стационарных решениях – они не зависят от параметра корреляций  $M$  (т.е. от степени отклонения резервуара от состояния термодинамического равновесия), а зависят лишь

от числа фотонов на единицу частотного диапазона  $N$ . Если атом находится в тепловом резервуаре,  $N$  определяется формулой (23), и мы имеем распределение Больцмана.

Если константы затухания не равны (т.е. не равны дипольные моменты соответствующих переходов), стационарные заселенности уровней атома не зависят от их начальных значений для любой конфигурации уровней (для конфигурации  $\Xi$  этот результат справедлив для всех случаев). Это находится в полном соответствии с марковским характером взаимодействия атома и поля [70]. Однако в случае равенства констант затухания, т.е. в случае полной симметрии между состояниями  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$ , мы получаем удивительный результат – стационарные состояния начинают зависеть от того, в каком начальном состоянии находился атом.

Предположим, что первоначально атом находился в основном состоянии  $|1\rangle$ . Тогда находим следующие стационарные решения:

$$\begin{aligned} \langle R_{22} \rangle_{st} &= \langle R_{33} \rangle_{st} = N[2(1+2N)]^{-1} = \langle X_{23} \rangle_{st}, \\ \langle R_{11} \rangle_{st} &= (N+1)(1+2N)^{-1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Подчеркнем, что в этом случае стационарное значение  $\langle X_{23} \rangle_{st}$  уже не равно нулю.

Рассмотрим другие начальные состояния атома. Если это  $|2\rangle$  или  $|3\rangle$ , имеем для обоих случаев:

$$\begin{aligned} \langle R_{22} \rangle_{st} &= \langle R_{33} \rangle_{st} = \\ &= (1+3N)[4(1+2N)]^{-1}, \langle R_{11} \rangle_{st} = (N+1)(1+2N)^{-1}, \\ \langle X_{23} \rangle_{st} &= - (N+1)[4(1+2N)]^{-1}. \end{aligned} \quad (26)$$

Если первоначально заселено симметричное состояние  $|S\rangle$ , определяемое как

$$|S\rangle = (|2\rangle + |3\rangle)/\sqrt{2}, \quad (27)$$

стационарные состояния будут точно такими же, как и в случае, когда первоначально заселен уровень  $|1\rangle$ .

Пусть теперь в начальный момент времени атом находится в антисимметричном состоянии:

$$|A\rangle = (|2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{2}. \quad (28)$$

Тогда имеем:

$$\langle R_{22} \rangle_{st} = \langle R_{33} \rangle_{st} = 1/2, \langle R_{11} \rangle_{st} = 0, \langle X_{23} \rangle_{st} = - 1/2. \quad (29)$$

Видно, что атом все время остается в начальном состоянии. Это явление, называемое локализацией заселенностей [71] и впервые описанное для случая V-конфигурации и теплового резервуара в [51], на-

блюдается также и для атома, помещенного в широкополосный коррелированный резервуар.

Причиной вышесказанного является то, что в рассматриваемом случае (когда переходы  $|3\rangle \leftrightarrow |1\rangle$  и  $|2\rangle \leftrightarrow |1\rangle$  совершенно эквиваленты) состояния  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  неразличимы, и задачу лучше рассматривать в базисе  $|1\rangle$ ,  $|S\rangle$  и  $|A\rangle$ . В этом случае среднее значение оператора  $R_{AA} = |A\rangle\langle A|$ , соответствующего заселенности уровня  $|A\rangle$ , не зависит от времени ( $\langle R_{AA} \rangle_{st} = \text{const} = \langle R_{AA} \rangle(t=0) \equiv \langle R_{AA} \rangle$ ), и для стационарных значений заселенности уровней мы имеем:

$$\begin{aligned} \langle R_{22} \rangle_{st} &= \langle R_{33} \rangle_{st} = [N+(N+1)\langle R_{AA} \rangle][2(1+2N)]^{-1}, \\ \langle R_{11} \rangle_{st} &= (N+1)(1-\langle R_{AA} \rangle)(1+2N)^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, зависимость стационарных решений от начальных состояний объясняется тем, что часть энергии атома захвачена антисимметричным состоянием. В нашем случае трехуровневый атом, имеющий V-конфигурацию, ведет себя как двухуровневый с основным состоянием  $|1\rangle$  и возбужденным состоянием  $|S\rangle$ , но при этом суммарная вероятность занятия уровней равна  $1 - \langle R_{AA} \rangle$ . В случае термодинамического равновесия имеем

$$\langle R_{SS} \rangle_{st} / \langle R_{11} \rangle_{st} = \exp(-\hbar\omega/kT).$$

Обратим внимание на то, что локализация заселенности возникает только при пренебрежении сдвигом частот, возникающих при взаимодействии атома с резервуаром [72].

Результаты для конфигурации  $\Lambda$  качественно совпадают с результатами для конфигурации V. Мы предполагаем, что выполняется условие однофотонного резонанса ( $E_1 = E_2$ ). В случае, когда дипольные моменты переходов различны, мы получаем стационарные заселенности уровней, не зависящие от корреляций в фотонном резервуаре:

$$\langle R_{22} \rangle_{st} = \langle R_{11} \rangle_{st} = (N+1)(2+3N)^{-1}, \langle R_{33} \rangle_{st} = N(2+3N)^{-1}.$$

В случае, когда фотонный резервуар находится в тепловом равновесии, т.е. не является коррелированным, будем иметь:

$$\langle R_{33} \rangle_{st} / \langle R_{11} \rangle_{st} = \langle R_{33} \rangle_{st} / \langle R_{22} \rangle_{st} = \exp(-\hbar\omega/kT).$$

Когда дипольные моменты конкурирующих переходов одинаковы, несмотря на коррелированность резервуара, часть энергии локализована в антисимметричном состоянии

$$|A\rangle = (|1\rangle - |2\rangle)/\sqrt{2}.$$

Заселенность этого уровня ( $\langle R_{AA} \rangle$ ) является посто-

янной и равной своему значению в начальный момент времени. Стационарные значения заселенностей других уровней определяются формулами

$$\langle R_{22} \rangle_{st} = \langle R_{11} \rangle_{st} = (N+1+N\langle R_{AA} \rangle)[2(1+2N)]^{-1},$$

$$\langle R_{33} \rangle_{st} = N [(1+2N)(1-\langle R_{AA} \rangle)]^{-1}.$$

Для рассматриваемого случая трехуровневый атом в  $\Lambda$ -конфигурации ведет себя как двухуровневый атом с основным состоянием  $|S\rangle = (|1\rangle + |2\rangle)/\sqrt{2}$  и возбужденным состоянием  $|3\rangle$  с общей заселенностью уровней, равной  $1 - \langle R_{AA} \rangle$ . В случае теплового равновесия имеем

$$\langle R_{33} \rangle_{st} / \langle R_{SS} \rangle_{st} = \exp(-\hbar\omega/kT).$$

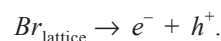
Отметим, что результаты, обсуждавшиеся в разделах 4 и 5, могут быть использованы для рассмотрения нелокальных корреляций и выполнимостью в связи с этим неравенств Белла [73]. Мы не будем обсуждать здесь эти вопросы.

#### 6. Нанокристаллы бромистого серебра в мощных световых потоках

Перейдем теперь от микрообъектов к светочувствительным объектам с размерами порядка нанометров. Интерес к такого рода системам, как и к наносистемам и нанотехнологиям вообще, в последнее время существенно возрос в связи с их использованием в области записи информации, создания новых классов электронных приборов и т.д. [74]. Мы будем рассматривать нанокристаллы на основе бромида серебра, широко используемые в фотографических эмульсиях [75–78]. Эти вещества, как и нанокристаллы галогенидов серебра вообще, отличаются легкостью приготовления, популярны в фотографических технологиях (липпмановская цветная фотография, среды для термографии и т.д.) и находят все новые и новые применения. Сейчас их, например, рассматривают как перспективные материалы для нелинейной оптики [79, 80].

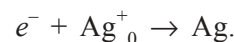
Прежде чем перейти к интересующей нас проблеме (восстановление серебра в нанокристаллах бромистого серебра под воздействием мощного светового излучения), рассмотрим общие вопросы, связанные с агрегацией серебра под воздействием света.

Галогениды серебра являются фоточувствительными полупроводниками. В результате взаимодействия с фотонами определенной энергии ( $E \geq 2,6$  эВ для бромида серебра) возникают подвижные электроны в зоне проводимости и подвижные дырки в валентной зоне в соответствии с реакцией:

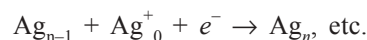
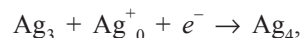
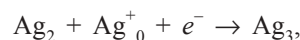
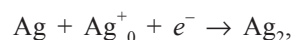
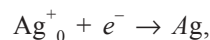


$Br_{\text{lattice}}$  является ионом брома, находящимся в узле решетки. Его отрицательный заряд компенсируется (за исключением поверхностных узлов) положительными зарядами прилегающих ионов серебра. Дырка  $h^+$  является фактически атомом брома, находящимся в узле решетки. Возникновение положительного заряда объясняется нескомпенсированностью тех же ионов зарядом.

Фотоэлектрон захватывается электронными ловушками, например, ионами на кинках или междоузельным ионом серебра



Возникший нейтральный атом серебра притягивает к себе другой междоузельный ион, и возникший агрегат снова является ловушкой для электронов. Предполагается, что при поглощении  $n$  фотонов  $n$ -кратное повторение этой реакции приводит к агрегации с возникновением кластера  $Ag_n$  по схеме



При этом происходит чередование электронных и ионных стадий.

Описанный механизм (с теми или иными модификациями) является основой механизма Герни–Мотта [76].

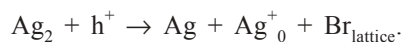
При достижении этим кластером определенного размера свойства микрокристалла  $AgHal$ , имеющего  $10^8$ – $10^9$  атомов, резко меняются – он может быть восстановлен проявителем (раствором редокс-системы с достаточно большим по модулю отрицательным редокс-потенциалом). В отсутствие такого кластера, называемого центром скрытого изображения, кристалл также может быть проявлен, но за существенно большее время (таким образом, центр скрытого изображения действует как катализатор процесса проявления). Оставим в стороне дискуссионный вопрос о том, начиная с какого критического значения  $i_c$  кластер будет являться центром скрытого изображения или центром проявления. Существующие теории позволяют получить для  $i_c$  значения от нескольких единиц (например, 4 для центра скрытого изображе-



ния в теории Митчелла [82]) до нескольких десятков (термодинамическая теория фотографического процесса Галашина [76, 83]).

Число фотонов, необходимых для образования центров скрытого изображения, существенно уменьшается при наличии на поверхности так называемых центров светочувствительности, являющихся ловушками для электронов. Такими центрами могут быть, например, кластеры  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В этом случае центры скрытого изображения возникают там, где расположены центры светочувствительности. Таким образом, эти центры служат катализаторами образования центров скрытого изображения.

Увеличение фотографической чувствительности может быть получено также при наличии на поверхности кластеров серебра с размерами меньше центров скрытого изображения (например, молекулы  $\text{Ag}_2$ ). Первоначально предполагалось что эти центры, называемые восстановительными, при дальнейшем росте становятся центрами скрытого изображения, но, как выяснилось, распределение этих кластеров не имеет никакого отношения к распределению центров скрытого изображения. Было найдено, что кластеры  $\text{Ag}_2$  являются ловушками для дырок и после захвата последних разрушаются по схеме:



Повышение чувствительности происходит вследствие того, что захват дырок препятствует их рекомбинации с фотоэлектронами, которые таким образом могут участвовать в формировании центров скрытого изображения.

В случае, когда время созревания эмульсии превышает оптимальное, может появиться еще один тип центров – центры вуали, которые инициируют спонтанное проявление микрокристаллов. Представляется естественным, что эти центры совпадают с центрами чувствительности.

Несмотря на схематическую ясность, реакции, происходящие при экспонировании, образовании скрытого изображения или проявлении, являются достаточно сложными, полностью не изученными и вызывают массу дискуссий. Соответственно существует целый ряд подходов к проблеме.

Одним из таких подходов является использование основных законов, связанных с образованием новой фазы. Существование такого подхода представляется вполне естественным, поскольку в результате фотографического процесса в материнской фазе, микрокристаллах галогенидов серебра (являющихся полу-

проводниками), образуется новая фаза – металлическое серебро. Применение такого подхода вызывает естественный вопрос – насколько законы, хорошо работающие для макроскопических систем, могут быть применены для систем, явно такими не являющимися. Как уже указывалось, эмульсионный микрокристалл содержит  $10^8$ – $10^9$  атомов, а центры скрытого изображения согласно отдельным теориям состоят из 4 атомов серебра. Тем не менее использование такого подхода позволяет получить хорошие результаты. Отметим, что рассмотрение, более естественное для описания частиц, состоящих из нескольких атомов, на практике является крайне затруднительным, поскольку многие энергетические характеристики крайне трудно получить.

Формирование новой фазы требует состояния пересыщения в одной из подсистем. В подходе [81] такой подсистемой являются электроны, находящиеся в зоне проводимости галогенида серебра, при этом предполагается, что серебро растворено в галогениде. Во время экспонирования число электронов в зоне проводимости существенно превышает их число в отсутствие экспонирования – электронная подсистема кристалла становится пересыщенной по отношению к серебру, и оно выпадает в качестве новой фазы либо там, где в результате флуктуаций локальное пересыщение особенно велико, либо там, где энергия формирования новой фазы является наименьшей (в центрах конденсации). Чем больше пересыщение, тем больше скорость выпадения новой фазы.

Проведенный при этом термодинамический анализ позволил сделать очень важный вывод – существует определенная область размеров кластеров, при которой способность кластера служить ловушкой электронов преобладает над его способностью улавливать дырки, и наоборот, причем размер этой области зависит от концентрации электронов в зоне проводимости. С ростом концентрации даже кластеры малых размеров становятся ловушками для электронов. Отсюда следует, что в условиях реальных фотографических экспозиций маленькие кластеры серебра служат ловушками дырок, уменьшая таким образом вероятность рекомбинации фотоэлектронов и дырок. В случае интенсивных потоков света эти же кластеры служат ловушками электронов.

В подходе [76] при сходных начальных посылах рассматривается пересыщение по концентрации серебра, существующее уже до экспозиции в виде распределения мелких кластеров, которое может возникать, например, в результате химической сенсibili-

зации. В этом случае фотоэлектрон служит триггером для запуска процесса нуклеации.

Нуклеация идет до тех пор, пока в системе существует пересыщение, что в свою очередь требует инжекции электронов в систему. Как только этот процесс прекращается (заканчивается экспонирование), так заканчивается и процесс образования новой фазы. Если инжекцию возобновить, возобновится и процесс образования новой фазы (проявление). Критический размер кластеров, при которых возобновится рост, зависит от величины пересыщения системы, и соответственно от окислительно-восстановительного потенциала проявителя. Чем больше этот потенциал, тем меньше размер проявляемого кластера. В наиболее сильных проявителях процесс восстановления может начаться с кластера, состоящего из двух атомов.

Подчеркнем, что процесс проявления будет происходить независимо от природы источника инжектируемых электронов. Таким образом, проявление может быть химическим (в растворе проявителя), электролитическим (в случае, если наложено электрическое поле) и т.д.

Отметим еще раз, что проявляемость не является неким фиксированным свойством по отношению к размеру кластера, а зависит также от свойств окружающей среды (в данном случае ее окислительно-восстановительного потенциала). Это же относится к утверждению, что кластер, состоящий из  $n$  частиц при  $n < n^*$  является ловушкой дырок, а при  $n > n^*$  – ловушкой электронов. В частности, величина  $n^*$  сильно зависит от условий облучения.

Термодинамические подходы, естественно, не содержат описания конкретного механизма агрегирования типа описанного выше механизма Герни–Мотта. Для понимания этих механизмов важна еще и энергетика происходящих процессов, в частности, оценки глубин имеющихся ловушек. Такие оценки для наиболее известных ловушек (ловушек на кинках) дают значения между 0,05 и 0,2 эВ [84]. Последовательный анализ, проведенный в работе [85] с помощью методов статистической термодинамики, показал, что захват электронов такими ловушками при комнатной температуре невозможен.

С точки зрения статистической термодинамики мы можем промоделировать эмульсионный микрокристалл AgBr как систему, находящуюся при постоянных давлении и объеме и состоящую из двух подсистем (первой является зона проводимости с небольшим числом электронов проводимости, а второй –

ловушки с небольшим числом захваченных электронов). При этом предполагается, что ионы серебра неподвижны и их распределение остается неизменным.

Свободная энергия Гельмгольца для такой системы запишется в виде:

$$F = F_c + F_t = - (kT \ln Z) N_c - E_t N_t,$$

где  $Z$  – статистическая сумма одного электрона в зоне проводимости,  $E_t$  – глубина электронной ловушки, а  $N_c$  и  $N_t$  – число свободных электронов в зоне проводимости и число электронов, захваченных в ловушки соответственно.

Для  $Z$  можно использовать классическое выражение

$$Z = 2 \{ 2\pi m^* kT/h^2 \}^{3/2} V,$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона.

После своего образования фотоэлектрон диффундирует в объеме микрокристалла до тех пор, пока он не будет захвачен ловушкой. В процессе диффузии объем, в котором электрон может быть локализован, возрастает, а свободная энергия Гельмгольца ( $F = U - TS$ ) соответственно убывает. Максимальное значение достижимого объема, равное объему микрокристалла, определяет максимум энтропии. Захват электрона ловушкой уменьшает достижимый объем и, следовательно, энтропию, увеличивая свободную энергию. Это увеличение должно быть скомпенсировано уменьшением внутренней энергии  $U$ , которая в свою очередь определяется глубиной ловушки. На основании этого рассуждения можно получить, что величина  $E_t$  для комнатной температуры (298 К) составит 0,41 эВ. Если ловушка будет меньшей глубины, захват ею электрона приведет к увеличению свободной энергии и, таким образом, к нарушению второго начала термодинамики.

Если исходить из рассчитанной глубины ловушки  $E_t = 0,05$  эВ [84], то захват будет происходить лишь при  $T < 45$  К. Для  $E_t = 0,2$  эВ получим температуру, равную 145 К.

Итак, мы приходим к выводу, что ловушки, образованные ионами  $Ag^+$ , расположенными в кинках, слишком мелкие. Возникает необходимость в альтернативном механизме захвата электрона проводимости, приводящего к последующей агрегации кластеров серебра. В качестве возможного варианта была выдвинута гипотеза о том, что описанная выше ловушка становится эффективной, если происходит кооперация между электроном и ионом серебра  $Ag^+$ , нахо-

дящимся в ближайшем междоузлии [85–88]. Отрицательный заряд электронного облака при этом экранирует взаимное кулоновское отталкивание положительно заряженных ионов серебра. В результате возникает короткодействующее кулоновское притяжение, такое же, как в молекуле  $H_2^+$ . В качестве ловушки для электрона выступает  $5s$ -орбиталь иона  $Ag^+$ , в результате возникает адсорбированный нейтральный атом  $Ag$ . Расчетная величина глубины этой ловушки, определяемая по энергии диссоциации атома серебра на электрон и ион  $Ag^+$ , составляет 0,69 эВ, что вполне согласуется с приведенными выше цифрами.

Проведенный анализ показал, что при фотовозбуждении следует отказаться от чередования электронной и ионной стадий. Заметим, что в работах [76, 88–90] решающим фактором при возникновении фотостимулированного зародышеобразования является увеличение энергии взаимодействия между атомами и молекулами, составляющими пересыщенную систему, в состоянии электронного возбуждения.

В работе [91] отмечено, что для образования сравнительно крупных частиц серебра нет никакой необходимости в каких-либо значительных перемещениях атомов или ионов серебра. В основе этого подхода лежит так называемый принцип ориентационного соответствия, согласно которому решетка бромистого серебра может быть легко преобразована в решетку металлического серебра. А именно, расстояния между атомами серебра в плоскостях куба (001) не изменяются после удаления брома из плоскости решетки. Диагональ в кубической плоскости в кристаллической решетке серебра ( $a = 0,576$  нм) с хорошей степенью точности совпадает с постоянной решетки бромистого серебра. Для возникновения плоскости (001), вполне идентичной плоскости (001) в ячейке металла, необходимо, чтобы место иона брома занял ион серебра, перешедший либо из междоузлия, либо из регулярной позиции в ближайшей нижней плоскости. При этом согласно [91] “покидающий кристаллическую решетку атом брома оставляет электрон во “владение” не только одного своего соседа, а целой их совокупности”. Следует отметить, что пространственная фигура, получающаяся при сочетании таких плоских сеток, будет иметь в направлении вертикальной оси параметр на 26% больший, чем в элементарной ячейке металлического серебра. Так что при фотолизе, связанном с построением пространственной решетки, требуется, чтобы образовавшиеся плоскости серебра без изменения ориентации сблизилась друг с другом на 26%.

Согласно оценкам время ионной стадии процесса составляет порядка  $10^{-3}$  с [82]. Вместе с тем экспериментально наблюдаемые скорости восстановления нанокристалла (с числом ионных пар  $10^5$ – $10^6$ ) при воздействии на него мощного актиничного излучения на несколько порядков превышают эту величину [93]. Это позволяет сделать вывод о том, что процесс агрегации не включает в себя ионную стадию, а связан с перестройкой в электронной подсистеме. В работе [94] выдвинута гипотеза, что при этом возникает связанное состояние между четырьмя ионами серебра, занимающими регулярные позиции в элементарной ячейке на поверхности микрокристалла, и ионом серебра, находящимся в междоузлии, и занимающим в результате релаксации место брома. Таким образом, возбужденный фотоэлектрон коллективизируется. В случае если это образование соседствует с аналогичным, возникает более крупный агрегат. Поскольку фотоны попадают на поверхность случайным образом, распределение этих “кластеров” является также случайным, но число их растет с ростом числа попавших фотонов. Таким образом, агрегация идет по перколяционному механизму, хорошо известному в теории неупорядоченных систем [95]. При превышении образующимся кластером некоторого критического размера появляется металлическая фаза. В силу мощности светового потока фотонов достаточно, чтобы это происходило за очень короткие времена. В настоящее время эта гипотеза находится в стадии проверки.

### 7. Индуцированный светом переход в реакции Бриггса–Раушера

Рассмотрим теперь макроскопическую систему, в которой под действием света происходит неравновесный фазовый переход. В качестве примера рассмотрим систему, в которой протекает реакция Бриггса–Раушера. Такого рода системы относятся к объектам, в которых наблюдаются химические неустойчивости [1, 27].

Классическая реакция Бриггса–Раушера [96], наряду с реакцией Брея–Либавского, относится к колебательным реакциям, в которых участвуют перекись водорода и иодат-ион. Она представляет собой катализируемое ионами  $Mn^{2+}$  окисление малоновой кислоты иодатом и перекисью водорода в кислой среде (раствор серной или хлорной кислоты). Скелетный механизм реакции, выдвинутый в работах [97, 98], близок к механизму реакции Белоусова–Жаботинского. Исходными веществами служат  $KIO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $CH_2(COOH)_2$  (в дальнейшем МА) и крахмал.

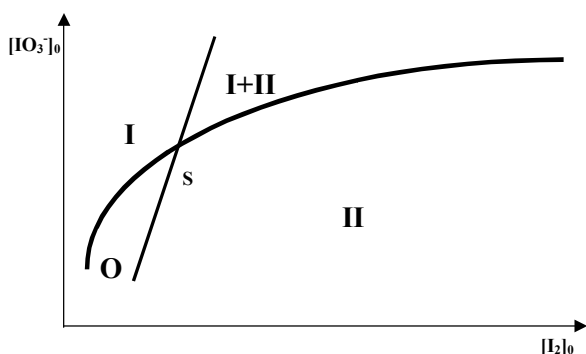


Рис. 10. Фазовая диаграмма состояний для реакции Бриггса–Раушера

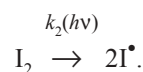
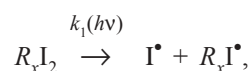
Состояния, которые могут быть реализованы в ходе реакции в проточном реакторе идеального перемешивания, изображены на фазовой диаграмме (рис. 10) [99]. Здесь  $[IO_3^-]_0$  и  $[I_2]_0$  – начальные значения концентраций иодата и иода; I – стационарное состояние с низкой концентрацией  $I_2$  и  $\Gamma$ ; II – стационарное состояние с высокой концентрацией этих веществ; I+II – область существования бистабильности (возможна реализация одного из этих двух состояний, в системе возможен гистерезис); O – область существования колебаний (периодически меняются концентрации иодида, иода, трииодида и других промежуточных веществ). Области разделяются соответствующими кривыми, определяющими границы перехода из одного состояния в другое, в точке пересечения этих кривых (точке S) система особенно чувствительна к флуктуациям и внешним воздействиям.

Аналогичная диаграмма может быть получена и для непроточного реактора [100]. В этом случае начальные концентрации определяют не только первоначально установившийся режим, но и его последующую эволюцию. Так, первоначально возникшие колебания могут перейти либо в состояние I, либо в состояние II в зависимости от значения параметра  $\alpha = [MA]_0/[KIO_3]_0$ . При  $\alpha < \alpha_c$  система переходит в состояние II, а при  $\alpha > \alpha_c$  – в состояние I, из которого небольшой добавкой иодида может быть инициирован скачкообразный переход в состояние II. Таким образом, в системе реализуется неравновесный фазовый переход 1-го рода. Этот же переход может происходить под действием света как ультрафиолетового, так и видимого диапазона [101]. При фиксированной интенсивности света время освещения, необходимое для перехода I  $\rightarrow$  II, зависит от того, в какой момент  $\tau$  после завершения колебаний осуществляется фотовозбуждение. Чем больше  $\tau$ ,

тем меньшая экспозиция необходима для перехода. Фотоиндуцированный неравновесный фазовый переход (из состояния O в состояние II) наблюдался и в проточном реакторе [102].

Особенностью этого перехода является то, что он не укладывается в скелетный механизм реакции Бриггса–Раушера и требует включения новых реакций. До конца эти реакции еще не исследованы, и многие вопросы, касающиеся достаточно сложного механизма перехода, остаются открытыми. Тем не менее удалось сформулировать некоторые общие закономерности [100, 101, 103].

Поскольку во время перехода из состояния I в состояние II концентрации  $I_2$  и  $\Gamma$  нарастают экспоненциально, было высказано предположение, что их источником является некое дииодопроизводное малоновой кислоты  $R_xI_2$  (возможно, дииодомалоновая кислота), которое медленно образуется во время колебательного режима. Под действием света в системе образуются радикалы  $\Gamma^*$ , согласно фотохимическим реакциям:



Когда концентрация радикалов достигает определенной пороговой величины, запускается цепочка автокаталитических реакций, приводящая к лавинообразному росту концентраций  $I_2$  и  $\Gamma$ . В свою очередь эта цепочка ингибируется другой группой реакций, в результате устанавливаются окончательные значения концентраций.

Отметим, что этот индуцированный светом фазовый переход является процессом с усилением. А именно, число возникающих молекул  $I_2$  и ионов  $\Gamma$  на много порядков больше числа фотонов и соответствующего им числа радикалов, запускающих переход. В качестве механизма усиления выступает автокаталитическое образование  $I_2$  и  $\Gamma$  из  $R_xI_2$ .

Для количественного описания начальной стадии перехода в [100] была предложена математическая модель, которая записывается с помощью следующих детерминистических уравнений:

$$DX/dt = \gamma X - kXY + C_1,$$

$$DY/dt = -kXY + C_2,$$

где  $X = [\Gamma]$ ,  $Y$  – концентрация ингибитора (это молекулы HOI или  $HOI_2$ ),  $C_1$  и  $C_2$  задают скорости генерации фоторадикалов,  $\gamma$  и  $k$  – соответствующие кон-

станты скоростей реакций. Эта система дифференциальных уравнений имеет стационарные решения, определяемые соотношениями:

$$X^s = (C_2 - C_1)/\gamma, Y^s = \gamma C_2/k(C_2 - C_1).$$

Эти решения существуют при  $C_2 > C_1$ . Линейный анализ устойчивости показывает, что они соответствуют седловой точке. Численный анализ дифференциальных уравнений задает начальную стадию кинетики перехода.

В работе [104] было экспериментально обнаружено, что еще до начала индуцированного светом перехода в однородном растворе фазы I появляются зародыши фазы II, т.е. микрообъемы, в которых экспоненциальный рост соответствующих концентраций начинается

Часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-32526).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979.
2. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973.
3. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М., 1979.
4. Хакен Г. Синергетика. М., 1980.
5. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М., 1985.
6. Пригожин И. От существующего к возникающему. М., 1985.
7. Колебания и бегущие волны в химических системах. М., 1988.
8. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М., 1990.
9. Баблюяц А. Молекулы, динамика и жизнь. М., 1970.
10. Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С. Математическая биофизика. М., 1984.
11. *Arecchi F.T., Harrison R.* Instabilities and Chaos in Quantum Optics. Berlin, 1987.
12. *Abraham N.B., Arecchi F.T., Lugiato L.A.* Instabilities and Chaos in Quantum Optics II. N.Y., 1988.
13. *Lugiato L.A.* // Phys. Rep. 1992. **219**. P. 293.
14. Шустер Г. Детерминированный хаос. М., 1988.
15. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М., 1992.
16. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. Теория и применение в физике, химии и биологии. М., 1987.
17. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М., 1986.
18. Князева Е.Н., Курдюмов С.П. Законы эволюции и самоорганизация сложных систем. М., 1994.
19. *Braunstein S.L.* // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. P. 4084.
20. *Lloyd S., Slotine J.-J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. P. 4088.
21. *Braunstein S.L., Kimble H.J.* // Phys. Rev. A. 2000. **61**. P. 42302.
22. *Ralph T.S.* // Phys. Rev. A. 1999. **61**. P. 10303.
23. *Bennett C.H., Brassard G., Crepeau C., Jozsa R., Peres S., Wothers W.K.* // Phys. Rev. Lett. 1993. **70**. P. 1895.
24. *Valdman L.* // Phys. Rev. A. 1994. **49**. P. 1473.
25. *Braunstein S.L., Kimble H.J.* // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. P. 869.
26. *Sokolov I.V., Kolobov M.I., Gatti A., Lugiato L.A.* // Opt. Commun. 2001. **193**. P. 175.
27. Курдювцев И.К. Химические неустойчивости. М., 1987.
28. Курдювцев И.К. Введение в теорию неравновесных химических систем. М., 2000.
29. *Wehrl A.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **50**. P.221.
30. *Phoenix S.J.D., Knight P.L.* // Annals of Physics. 1988. **186**. P. 381.
31. *Araki H., Lieb E.* // Comm. Math. Phys. 1970. **18**. P. 160.
32. *Janes E.T., Cummings F.W.* // Proc. IEE. 1963. **51**. P. 89.
33. Перуна Я. Квантовая статистика линейных и нелинейных оптических явлений. М., 1987.
34. *Glauber R.J.* // Phys. Rev. 1963. **131**. P. 2766.
35. *Gea-Banacloche J.* // Phys. Rev. Lett. 1990. **65**. P. 3385.
36. *Gea-Banacloche J.* // Phys. Rev. A. 1991. **44**. P. 5913.
37. *Phoenix S.J.D., Knight P.L.* // Phys. Rev. Lett. 1991. **66**. P. 2833.
38. *Phoenix S.J.D., Knight P.L.* // Phys. Rev. A. 1991. **44**. P. 6023.
39. *Orszag M., Retamal J.C., Saavedra C.* // Phys. Rev. A. 1992. **45**. P. 2118.
40. *Buzek V., Moya-Cessa H., Knight P.L., Phoenix S.J.D.* // Phys. Rev. A. **45**. P. 8190.
41. *Deng Z.* // Optics Commun. 1985. **54**. P. 222.
42. *Iqbal M.S., Mahmood S., Razmi M.S., Zubairi M.S.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. **5**. P. 1312.
43. *Tavis M., Cummings F.W.* // Phys. Rev. 1968. **170**. P. 369.
44. *Tavis M., Cummings F.W.* // Phys. Rev. 1969. **188**. P. 692.
45. *Kumar R., Mehta C.L.* // Phys. Rev. A. 1980. **21**. P. 1573.
46. *Kumar R., Mehta C.L.* // Phys. Rev. A. 1981. **24**. P. 1460.
47. *Dicke R.H.* // Phys. Rev. A. 1954. **93**. P. 99.
48. *Kudryavtsev I.K., Lambrecht A., Moya-Cessa H., Knight P.L.* // J. Mod. Opt. 1993. **40**. P. 1605.

49. Barnett S.M., Knight P.L. // *Optica Acta*. 1984. **31**. P. 435.
50. Louicell W.H. Quantum statistical properties of radiation. N.Y., 1973.
51. Agarwal G.S. Quantum statistical properties of spontaneous emission and their relations to other approaches. Springer tracts in modern physics. Vol. 70. Berlin, 1974.
52. Loudon R., Knight P.L. // *J. Mod. Opt.* 1987. **34**. P. 709.
53. Caves C.M. // *J. Phys. A*. 1982. **26**. P. 1817.
54. Milburn G.J. // *J. Phys. A*. 1984. **17**. P. 737.
55. Caves C.M., Schumaker B.L. // *Phys. Rev. A*. 1985. **31**. P. 3068.
56. Schumaker B.L., Caves C.M. // *Phys. Rev. A*. 1985. **31**. P. 3093.
57. Gardiner C.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. **56**. P. 1917.
58. Carmichael A.S., Lane A.S., Walls D.F. // *J. Mod. Opt.* 1987. **34**. P. 821.
59. Carmichael A.S., Lane A.S., Walls D.F. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. **58**. P. 2539.
60. Gea-Banacloc He J., Scully M.O., Zubairy M.S. // *Phys. Scr.*, 1988. T. 21. P. 81.
61. Courty J.M., Reynaud S. // *Opt. Com.* 1989. **72**. P. 93.
62. Palma G.M., Knight P.L. // *Phys. Rev. A*. 1989. **39**. P. 1962.
63. Ekert A.K., Palma G.M., Knight P.L., Barnett S.M. // *Phys. Rev. A*. 1989. **39**. P. 6026.
64. Agarwal G.S., Puri R.R. // *Opt. Com.* 1989. **69**. P. 267.
65. Buzek V., Knight P.L., Kudryavtsev I.K. // *Phys. Rev. A*. 1991. **41**. P. 1931.
66. Ekert A.K., Knight P.L. // *Am. J. Phys.* 1989. **57**. P. 692.
67. Barnett S.M., Phoenix S.J.D. // *Phys. Rev. A*. 1989. **40**. P. 2404.
68. Mann A., Revzen M., Umezawa M. // *Phys. Lett. A*. 1989. **139**. P. 197.
69. Drummond P.D. // *Quantum Opt.* 1990. **2**. P. 209.
70. Milonni P.W. // *Phys. Rep.* 1976. **25**. P. 1.
71. Dalton B.J., Knight P.L. // *J. Phys. B*. 1982. **15**. P. 3997.
72. Fizek Z. // *Opt. Commun.* 1991. **82**. P. 130.
73. Kudryavtsev I.K., Knight P.L. // *J. Mod. Opt.* 1993. **40**. P. 1673.
74. Bard A. Integrated Chemical Systems: a Chemical Approach to Nanotechnology. N.Y., 1994.
75. Чибисов К.В. Химия фотографических эмульсий. М., 1975.
76. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М., 1980.
77. Захаров В.Н., Кудрявцев И.К. // *ЖПФ*. 2003. **48**. №2. С. 14.
78. Захаров В.Н., Кудрявцев И.К. // *ЖПФ*. 2003. **48**. №3. С. 61.
79. Sahyun M.R.V., Goertz M., Moritz E.D., Rassbach A., Thorgaard S. // *Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology*. 2004 (in press).
80. Tani T. // *Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology*. 2004 (in press).
81. Moizar E., Granzer F., Dautrich D., Palm E. // *J. Photogr. Sci.* 1977. **25**. P. 207.
82. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л., 1980.
83. Галашин Е.А. // *ДАН СССР*. 1966. **171**. С. 366.
84. Mitchell J.W. // *Photogr. Sci. Eng.* 1983. **27**. P. 96.
85. Mitchell J.W. // *J. Imag. Sci.* 2000. **44**. P. 169.
86. Mitchell J.W. // *J. Photogr. Sci.* 1957. **5**. P. 49.
87. Mitchell J.W. // *Photogr. Sci. Eng.* 1978. **22**. P. 249.
88. Mitchell J.W. // *J. Imag. Sci.* 1987. **31**. P. 1.
89. Галашин Е.А. // *ДАН СССР*. 1971. 198. С. 1360.
90. Галашин Е.А., Фесенко А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1973. №3. С. 319.
91. Безуглый Б.А., Галашин Е.А., Дудкин Г.Я. // *Письма в ЖЭТФ*. 1975. **22**. С. 76.
92. Данков. П.Д. // *ДАН СССР*. 1939. **24**. С. 773.
93. Galashin E.A., Zakharov V.N. // *J. Inf. Rec. Mater.* 1990. **18**. P. 465.
94. Zakharov V.N., Kudryavtsev I.K., Aslanov L.A. // *Proceedings of International Symposium on Silver Halide Technology*. 2004 (in press).
95. Займан Дж. // *Модели беспорядка*. М., 1982.
96. Briggs T.S., Raucher W.C. // *J. Chem. Educ.* 1973. **50**. P. 496.
97. Noyes R.M., Furrow S.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. **104**. P. 45.
98. De Kepper P., Epstein J.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. **104**. P. 49.
99. Де Кеннер П., Буассонад Ж. // *Колебания и бегущие волны в химических системах*. М., 1988. С. 249.
100. Vanag V.K., Alfimov M.V. // *J. Phys. Chem.* 1993. **97**. P. 1878.
101. Ваняг В.К., Шеляпин А.А., Алфимов М.В. // *ДАН СССР* 1991. **316**. С. 388.
102. Dulos E., De Kepper P. // *Biophys. Chem.* 1983. **18**. P. 211.
103. Ваняг В.К., Айт А.О. // *ЖФХ*. 1993. **67**. С. 2246.
104. Vanag V.K., Alfimov M.V. // *J. Phys. Chem.* 1993. **97**. P. 1884.

Поступила в редакцию 15.06.04

## SOME ASPECTS OF OCCURRENCE OF ORDERING IN INTERACTION OF LIGHT WITH ATOMS AND SUBSTANCE

I.K. Kudryavtsev

(Division of General Chemistry)

Some examples of micro-, nano- and macrosystems interacting with light are discussed to illustrate ordering appearing in them. We consider two-level atoms in the cavity interacting with single mode of electromagnetic field and three-level atom relaxing in broadband correlated reservoir. In the case of silver bromide nanocrystals under the powerful flash of actinic light we propose as a hypothesis a percolation mechanism of silver cluster aggregation. In the case of Briggs–Rauscher oscillatory reaction we consider non-equilibrium phase transition appearing under action of light.