

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

К 45-летию Института спектроскопии РАН

*Научная сессия Отделения физических наук
Российской академии наук, 23 октября 2013 г.*

PACS number: 01.10.Fv

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406f.0653

23 октября 2013 г. в Институте спектроскопии Российской академии наук (РАН) состоялась научная сессия Отделения физических наук (ОФН) РАН, посвящённая 45-летию Института спектроскопии РАН (ИСАН).

Объявленная на web-сайте ОФН РАН www.gpad.ac.ru повестка заседания содержала следующие доклады:

1. **Виноградов Е.А.** (ИСАН, Троицк, Москва). *Основные достижения ИСАН в 2009–2013 гг.*

2. **Балыкин В.И.** (ИСАН, Троицк, Москва). *Атомная и фотонная нанооптика.*

3. **Лозовик Ю.Е.** (ИСАН, Троицк, Москва). *Электронные и коллективные свойства топологических изолаторов.*

4. **Евдокимов Ю.М.** (Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва), **Компанец О.Н.** (ИСАН, Троицк, Москва). *Структурная нанотехнология ДНК (жидкокристаллический подход) и её применения.*

5. **Чекалин С.В.** (ИСАН, Троицк, Москва). *Фемтосекундная спектроскопия перспективных материалов.*

Статьи, написанные на основе докладов 1, 2, 4 и 5, публикуются ниже.

информации. Для исследования физических свойств таких образцов до сих пор нет спектрометров с необходимой фотометрической точностью, поскольку слабый спектр поглощения тонкой плёнки не виден на фоне спектра подложки. В ряде случаев для определения физических параметров наноплёнок полезно использовать спектроскопию поверхностных поляритонов. Поверхностные поляритоны (ПП) являются нерадиационными электромагнитными возбуждениями, распространяющимися вдоль границы раздела сред, причём поле ПП сосредоточивается непосредственно у этой границы и экспоненциально убывает при удалении от неё [1–4].

Поле ПП вблизи поверхности (границы раздела) является ближним полем, и его напряжённость значительно превышает напряжённость флуктуационного теплового дальнего поля [1–3]. В силу этого свойства спектры ПП могут оказаться очень чувствительными к характеристикам границы раздела. Это особенно важно, поскольку в большинстве случаев свойства плёнок сильно отличаются от свойств объёмных материалов, из которых они изготовлены, и, кроме того, в процессе осаждения (роста) плёнок может изменяться структура приповерхностного слоя подложки [5].

Аналитические возможности спектроскопии ПП резко возрастают, если частоты оптических фононов плёнки попадают в частотную область существования ПП подложки. Вследствие резонанса возникает расщепление и сдвиг спектров ПП подложки. В этом случае экспериментальные данные позволяют определить диэлектрические проницаемости и плёнки, и подложки, а также толщину плёнки и охарактеризовать структуру. Возникающая при этом щель в дисперсионных кривых ПП подложки пропорциональна корню квадратному из толщины плёнки, что позволяет оценивать толщину очень тонких плёнок [4, 6].

В настоящей статье обсуждается, как спектроскопия поверхностных фононных поляритонов становится уникальным источником информации о физических свойствах сверхтонких плёнок на поверхностях монокристаллов.

2. Экспериментальные результаты

В качестве примера рассмотрим экспериментальные результаты исследования оптических свойств плёнок

Е.А. Виноградов, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев

1. Введение

Для использования тонких плёнок широкозонных полупроводников в различных приложениях, в том числе в оптоэлектронике, требуется знать их физические свойства. Однако традиционные спектры отражения, пропускания и отражения–поглощения (спектры в дальнем поле) структур с тонкими плёнками не дают желаемой

Е.А. Виноградов, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, РФ
E-mail: evinogr@isan.troitsk.ru

MgO (толщиной 10, 30, 100 и 300 нм) [7] и плёнок AlN (толщиной 2, 40 и 400 нм) [8, 9] на сапфире (оптическая ось подложки перпендикулярна поверхности). Спектры внешнего (в дальнем поле) отражения измерялись инфракрасным (ИК) фурье-спектрометром IFS66v (фирмы "Брукер") при углах, близких к нормальному падению.

Поверхностные поляритоны — электромагнитные возбуждения ближнего поля — являются нерадиационными возбуждениями, обладающими волновым вектором, большим волнового вектора света в вакууме, и поэтому ПП не взаимодействуют с внешним электромагнитным полем в обычных условиях [10, 11]. Призма нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), установленная с некоторым зазором над образцом, позволяет согласовать волновые векторы ПП и возбуждающего его света и тем самым обеспечить резонансное поглощение света поверхностным поляритоном. При этом происходит возмущение поля ПП призмой и электромагнитное поле ПП, являющееся в отсутствие призмы ближним полем, преобразуется призмой в дальнее поле, которое и регистрируется стандартным способом ИК-спектроскопии [1, 2, 4]. Спектры ПП были получены с помощью призмы НПВО из монокристалла галогенидов таллия (КРС-5), устанавливаемой над плёнкой на сапфире с разными зазорами, а также ИК-фурье-спектрометра IFS66v при различных (больших критического) углах падения света в призме [1, 2, 4].

В спектрах отражения в дальнем поле плёнок MgO на сапфире (рис. 1) слои MgO толщиной 10 и 30 нм не видны, а при толщинах 100 и 300 нм спектр изменяется только в низкочастотной области (вблизи частоты 400 cm^{-1}) вследствие резонанса поперечного (ТО) фонона оксида магния и низкочастотного ТО-фонона сапфира. Даже для относительно толстых плёнок MgO этих экспериментальных данных недостаточно для корректного определения диэлектрической проницаемости плёнки.

На рисунке 2 представлены спектры НПВО (ближнего поля) при различных углах падения света внутри призмы для исходного сапфира и сапфира с плёнкой MgO толщиной 100 нм. Следует отметить, что оптимальная толщина зазора между призмой НПВО и поверхностью образца должна быть порядка длины волны ПП, которая обратно пропорциональна величине волнового век-

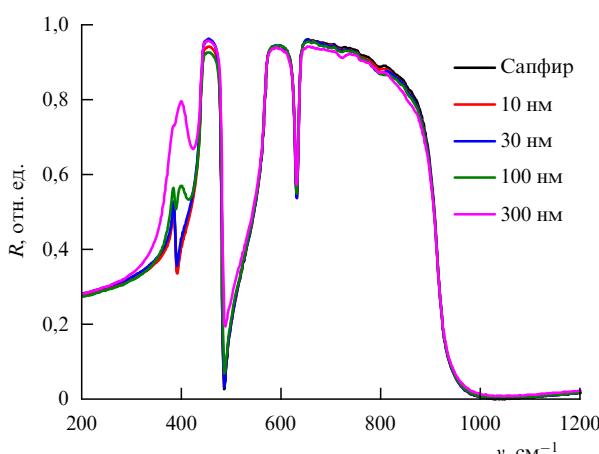


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Спектры отражения плёнок MgO толщиной 10, 30, 100 и 300 нм на сапфире при нормальном падении света в дальнем поле [7].

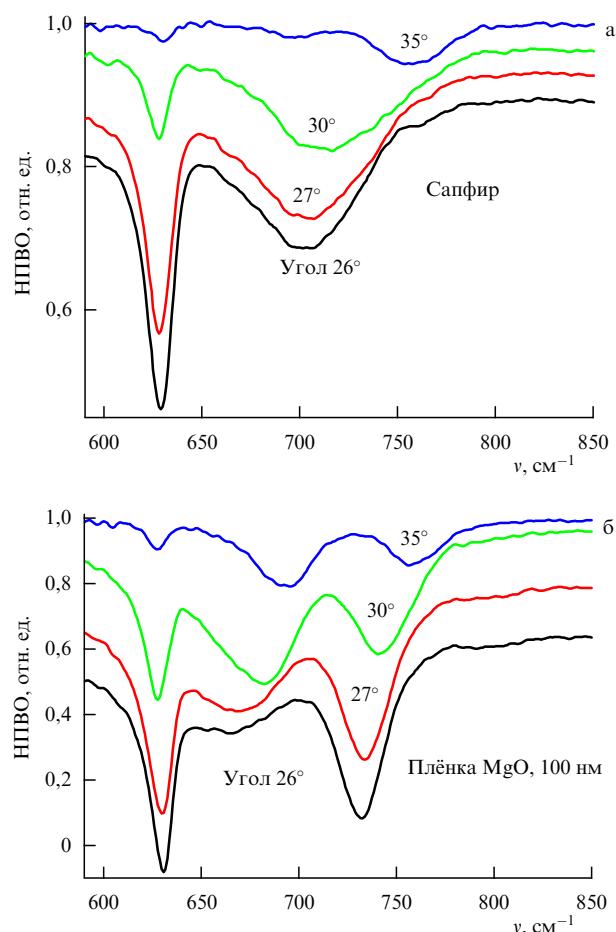


Рис. 2. Спектры НПВО (а) сапфира, (б) плёнки MgO толщиной 100 нм на сапфире для четырёх углов падения света в призме из КРС-5. (Спектры сдвинуты вдоль оси ординат, чтобы избежать их перекрытия).

тора ПП, параллельного границе раздела. Волновой вектор ПП в свою очередь пропорционален как коэффициенту преломления материала призмы, так и синусу угла падения света в призме.

Полосы поглощения в спектрах НПВО сапфира обусловлены ПП границы раздела сапфир–вакуум. Зависимости частот этих полос от угла падения света в призме дают дисперсию ПП, т.е. зависимость частоты от волнового вектора [7–11].

Как видно из рис. 2б, плёнка MgO радикально изменяет спектр ПП сапфира вследствие резонанса частот ПП сапфира и продольного оптического фонона плёнки MgO . Это взаимодействие приводит к расщеплению высокочастотной ветви ПП сапфира при частотах, близких к 700 cm^{-1} .

Спектры НПВО, как известно, очень чувствительны к величине зазора между образцом и призмой, поскольку призма возмущает поле ПП. Для корректного измерения частоты и полуширины полосы поглощения ПП при разных углах падения света в призме (разных волновых векторах ПП) необходимо экспериментально подобрать такой зазор, при котором интенсивность измеряемой полосы находилась бы на уровне нескольких процентов. В этом случае возмущение ПП призмой невелико.

Частотно-угловая зависимость ПП определяет его дисперсию. Дисперсия ПП хорошо описывается теорети-

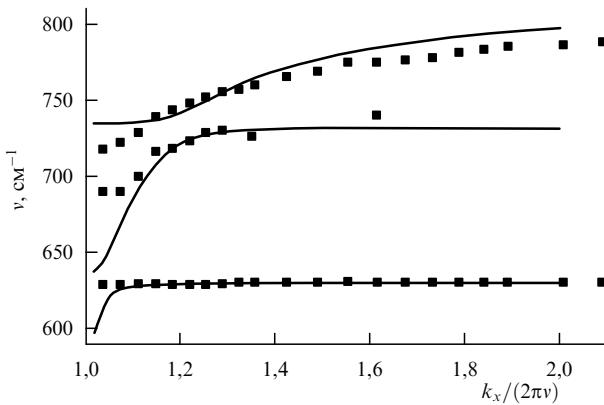


Рис. 3. Дисперсия поверхностных поляритонов структуры "плёнка MgO толщиной 10 нм на сапфире". Тёмными квадратами показаны экспериментальные данные, сплошными кривыми — результаты расчёта с использованием оптических констант объёмных MgO и сапфира.

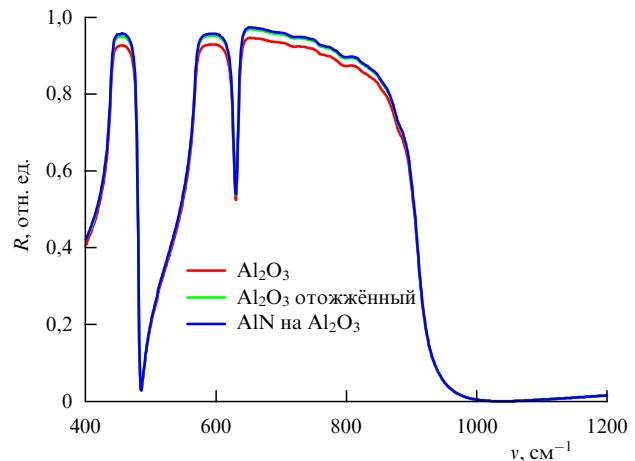


Рис. 4. Спектры внешнего отражения монокристаллов сапфира до и после отжига, а также после нитридизации сапфира [8].

чески, если известны диэлектрические проницаемости и плёнки, и подложки, а также толщина плёнки. Из угловой зависимости спектров НПВО восстанавливалась дисперсия ПП сапфира с плёнкой. Эта дисперсия сравнивалась с дисперсией ПП, рассчитанной [4] с использованием диэлектрической проницаемости сапфира (полученной из дисперсионного анализа спектров внешнего отражения сапфира без плёнки (см. рис. 1, а также рис. 4 ниже)), константы которой в пределах погрешности совпадают с таковыми в работе [12]. В этих расчётах параметры диэлектрической проницаемости плёнки варьировались с целью получения наилучшего согласования рассчитанной дисперсии ПП с экспериментальными частотно-угловыми спектрами. На рисунке 3 представлены дисперсионные кривые ПП плёнки MgO толщиной 10 нм на сапфире, которую в спектрах дальнего поля совсем не было видно.

3. Обсуждение

Кривые дисперсии поверхностных поляритонов, аналогичные представленным на рис. 3, были получены и для плёнок MgO толщиной 30, 100 и 300 нм [7]. Наилучшее согласие рассчитанных дисперсионных кривых при варьировании в расчётах частот оптических фононов плёнок, их сил осцилляторов и постоянных затухания позволяет восстановить оптические постоянные (диэлектрические проницаемости) плёнок на сапфире.

Отметим, что оптические константы плёнок MgO толщиной 10 нм оказались очень близкими к таковым для объёмного MgO, в отличие от оптических констант более толстых плёнок. Известно, что плёнки хорошего качества растут без больших напряжений, если постоянные кристаллических решёток плёнки и подложки близки между собой. В противном случае в процессе роста плёнок возникают сильные напряжения, из-за которых частоты оптических фононов сдвигаются, изменяются их силы осцилляторов и постоянные затухания. Кроме того, эти напряжения приводят к образованию так называемых дислокаций несоответствия, уменьшающих напряжения в плёнках, но ухудшающих некоторые важные для приложений характеристики материала плёнки.

Следует также отметить, что при корректном измерении спектров при большом числе углов падения света

внутри призмы спектроскопия НПВО фактически становится и количественным методом измерения диэлектрической проницаемости сверхтонких плёнок, в том числе и монослоевых плёнок, к которым, казалось бы, концепция макроскопической диэлектрической проницаемости не применима. Тем не менее, как видно из приведённых выше результатов, диэлектрическая проницаемость плёнки MgO толщиной 10 нм хорошо описывается стандартной моделью диэлектрической проницаемости объёмного MgO.

Интересный результат получен также при исследовании монослоевых плёнок AlN на сапфире [8]. При отжиге кристаллов сапфира в потоке азота при температуре более 900 °C происходит замещение кислорода в сапфире азотом и рождаются монослои за монослоем AlN [8, 9]. На рисунке 4 представлены спектры внешнего отражения сапфира до и после отжига, а также в процессе нитридизации. Эти спектры практически не отличаются друг от друга.

В спектрах "ближнего поля" в режиме НПВО (рис. 5) в области частоты 700 см⁻¹ (вблизи частоты поперечного оптического фонона AlN), так же как и в случае плёнок MgO на сапфире (рис. 2б), наблюдалось расщепление дисперсионной кривой ПП сапфира [8, 9] (рис. 6). Из

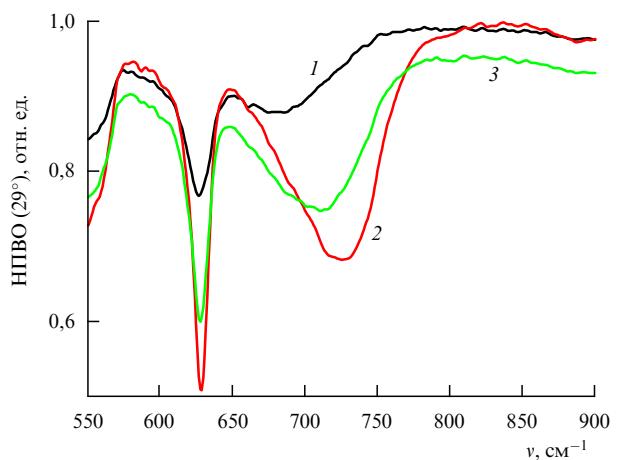


Рис. 5. Спектры НПВО для неотожжёного (кривая 1), отожжённого (кривая 2) и нитридированного (кривая 3) сапфира.

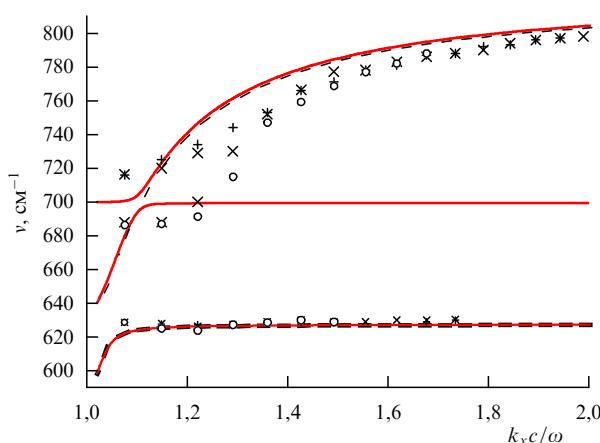


Рис. 6. (в цвете онлайн.) Дисперсия поверхностных поляритонов неотожжённого (кружки), отожжённого (прямые кресты) и нитридизированного сапфира (косые кресты). Расчётные кривые получены для сапфира без плёнки (чёрные штриховые кривые) и сапфира с плёнкой AlN толщиной 2 нм (сплошные красные кривые).

этих экспериментальных данных получены частоты по-переочных фонов AlN (700 cm^{-1}) и продольных колебаний (890 cm^{-1}), а также их силы осцилляторов для плёнок AlN толщиной 1 и 2 нм [8], а в работе [9] — для плёнок AlN на сапфире толщиной 25 и 400 нм.

Последовательное изучение оптических характеристик AlN в процессе наращивания монослоя за монослоем позволит, по-видимому, ответить на очень важные вопросы, а именно: как формируются слои AlN, как изменяются их характеристики в результате огромных напряжений в них вследствие большого рассогласования постоянных кристаллической решётки, как трансформируются поверхностные слои сапфира.

К сожалению, в настоящее время нет прямых, не возмущающих поверхность кристалла, способов измерения флюктуационных полей поверхностных электромагнитных возбуждений и спектроскопия ближнего поля (в режиме НПВО), по-видимому, является наиболее "нежным" методом исследования поверхности кристаллов и тонких плёнок на их поверхности.

4. Заключение

При корректном измерении спектров НПВО при большом числе углов падения света внутри призмы спектроскопия НПВО фактически становится количественным методом измерения диэлектрической проницаемости сверхтонких плёнок, в том числе монослоевых, к которым, казалось бы, неприменима концепция макроскопической диэлектрической проницаемости. Тем не менее, как видно из приведённых выше результатов, плёнка MgO толщиной 10 нм и плёнка AlN толщиной 1 и 2 нм довольно хорошо описываются стандартной моделью диэлектрической проницаемости массивных MgO и AlN соответственно.

В настоящей статье продемонстрированы результаты исследований резонансного взаимодействия ПП подложки с оптическими фонами плёнок и измерений расщепления дисперсионных кривых ПП. Подтверждено, что это расщепление пропорционально корню квадратному из толщины плёнки. Показано, что методом спектроскопии НПВО можно определять ди-

электрические проницаемости тонких и сверхтонких плёнок.

Авторы благодарны G. Rossetto, A. Sartori, M. Bolzan (Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Padova, Italy) за приготовление образцов с плёнками MgO на сапфире, К.С. Журавлёву, В.Г. Мансурову и Т.В. Малину из Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, а также S.S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan (School of Physics, University Sains Malaysia) за приготовление образцов с плёнками AlN на сапфире. Работа поддержана грантом Программы фундаментальных исследований ОФН РАН "Физика новых материалов и структур" и грантом РФФИ 11-02-00325а.

Список литературы

1. Виноградов Е А, Дорофеев И А УФН **179** 449 (2009); Vinogradov E A, Dorofeyev I A *Phys. Usp.* **52** 425 (2009)
2. Dorofeyev I A, Vinogradov E A *Phys. Rep.* **504** 75 (2011)
3. Dorofeyev I A, Vinogradov E A *Laser Phys.* **23** 065903 (2013)
4. Zhizhin G N et al. *Appl. Spectrosc. Rev.* **18** (2) 171 (1982)
5. Oura K et al. *Surface Science. An Introduction* (Berlin: Springer-Verlag, 2003)
6. Agranovich V M, Malshukov A G *Opt. Commun.* **11** 169 (1974)
7. Yakovlev V A et al. *J. Nanopart. Res.* **13** 5841 (2011)
8. Novikova N N et al. *Surf. Coat. Technol.* **227** 58 (2013)
9. Yakovlev V A et al. *Phys. Lett. A* **373** 2382 (2009)
10. Виноградов Е А УФН **172** 1371 (2002); Vinogradov E A *Phys. Usp.* **45** 1213 (2002)
11. Виноградов Е А, Дорофеев И А *Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел* (М.: Физматлит, 2010)
12. Barker A S (Jr.). *Phys. Rev.* **132** 1474 (1963)

PACS numbers: 42.50.Ex, **42.81.-i, 78.67.-n**
DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406h.0656

Квантовое управление атомами и фотонами с помощью оптических нановолноводов

В.И. Балыкин

1. Введение

Исследования взаимодействия света и вещества на уровне единичных атомов и фотонов позволяют достичь не только более глубокого понимания квантовомеханического взаимодействия света и вещества, но и открывают перспективы новых квантовых технологий. На протяжении последних двух десятилетий развиты подходы, позволяющие реализовать взаимодействие на уровне единичных атомов и фотонов. Возможность реализации взаимодействия на одночастичном уровне лежит в основе концепции обработки и передачи квантовой информации [1, 2]: атомы рассматриваются как физические объекты, которые могут хранить и обрабатывать информацию, фотоны — как объекты для передачи информации на большие расстояния по квантовой информационной сети. Квантовая информационная сеть [1] может состоять, например, из единичных атомов (ионов, молекул или квантовых точек), представляющих собой адресуемые точки квантовой информационной

В.И. Балыкин. Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, РФ
E-mail: balykin@isan.troitsk.ru

сети, и оптических (или иных) волноводов, обеспечивающих посредством фотонов эффективную связь между узлами квантовой информационной сети.

В настоящее время эффективная связь единичных фотонов с атомной средой реализуется на основе следующих физических подходов: 1) микролокализация единичных атомов и достижение режима "сильного взаимодействия" [3, 4]; 2) использование лазерных полей, сфокусированных до размеров, сравнимых с размером сечения поглощения единичного атома [5–8]; 3) использование когерентной связи с оптически плотными атомными ансамблями [2]. Несмотря на выдающиеся достижения, полученные на основе этих подходов, отсутствовала простая, надёжная и масштабируемая техника объединения простых квантовых систем с фотонными системами.

В данной статье мы представляем краткий обзор работ по детерминированному управлению единичными атомами и единичными фотонами и созданию условий их эффективного взаимодействия. Такое управление, основывающееся на использовании *ультрахолодных атомных ансамблей вблизи оптического нановолновода*, впервые было предложено в работе Балыкина с соавторами [9]. Последующие экспериментальные реализации гибридной системы атом + нановолновод [10–12] показали перспективность её использования для широкого класса разнообразных приложений. Гибридная система атом + нановолновод имеет три следующих главных преимущества перед другими системами:

1) значительная доля фотонов, испущенных атомом, захватывается модой нановолновода и затем канализируется вдоль волновода [13]. Это в свою очередь открывает возможность эффективного (и, что существенно с экспериментальной точки зрения, свободного от паразитного фона) детектирования излучения от *единичного атома*;

2) в гибридной системе атом и фотон находятся в области, поперечный размер которой меньше диаметра сечения поглощения атома, т.е. реализуется оптически плотная среда с одним или несколькими атомами [14]. Последнее в свою очередь открывает возможность реализации параметрических процессов с веществом на уровне *нескольких атомов* и светом на уровне *нескольких фотонов* [15];

3) гибридная система атом + нановолновод позволяет реализовать эффективный радиационный обмен между единичными атомами, находящимися на *большом расстоянии* друг от друга, через моду нановолновода [13, 16, 17]. Такая система рассматривается в качестве элементарного строительного блока квантовой информационной сети.

2. Локализация света в диэлектрическом нановолноводе

Впервые оптические нановолноводы (диаметром до 50 нм) были изготовлены и исследованы группой Мазура (Mazur) [18]. Были продемонстрированы уникальные физические и оптические свойства этих нановолноводов и отмечен широкий спектр их возможных применений. На рисунке 1 схематично изображён нановолновод — диэлектрический цилиндр с нанометровым радиусом.

Оптические характеристики нановолновода зависят от его радиуса a и длины волны света. При выполнении

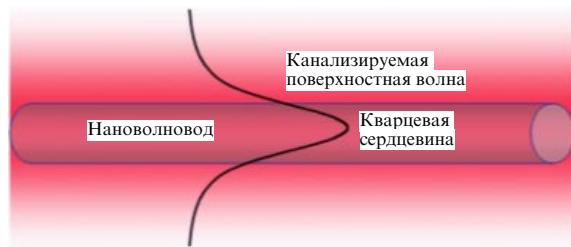


Рис. 1. Диэлектрический нановолновод и световое поле основной моды волновода.

условия $V = ka(n_1^2 - n_2^2)^{1/2} < V_c = 2,405$, где n_1 — коэффициент преломления материала волновода, n_2 — коэффициент преломления окружающего материала, нановолновод поддерживает только одну основную моду — моду НЕ₁₁ [19] ($k = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны излучения). Электромагнитное поле основной моды сильно ограничено в пространстве: та часть светового поля, которая находится вне нановолновода, быстро затухает в направлении от поверхности волновода. Пространственная зависимость амплитуды поля вне нановолновода описывается модифицированной функцией Бесселя $K_0(qr)$. Поле вне нановолновода спадает на характерной длине $l = 1/q$, параметр q определяется из решения уравнения для собственных значений волновода.

На рисунке 2а показано распределение интенсивности поля основной моды нановолновода в зависимости от расстояния от центра волновода для случая квазилинейной поляризации света (радиус нановолновода $a = 0,2$ мкм, длина волны $\lambda = 1,3$ мкм, $n_1 = 1,4469$ и $n_2 = 1$).

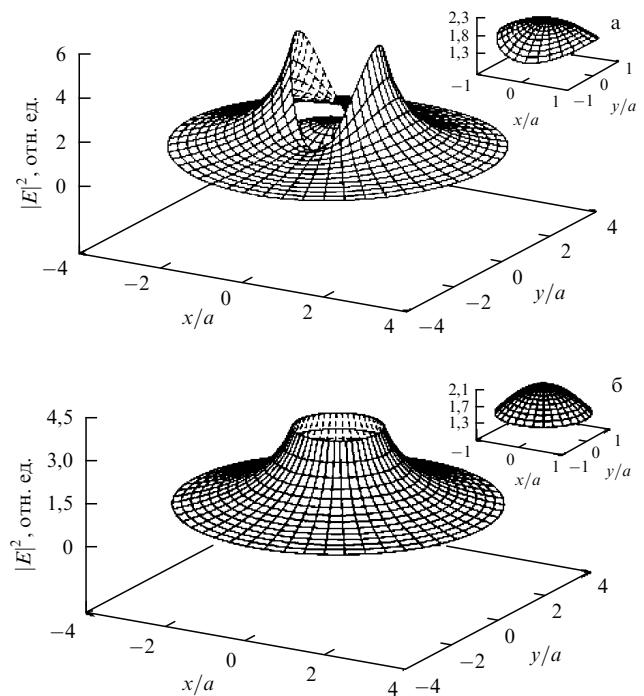


Рис. 2. (а) Профиль распределения интенсивности поля фундаментальной моды НЕ₁₁ нановолновода для случая линейной поляризации [19]. На вставке показано распределение поля внутри нановолновода. Параметры нановолновода: радиус $a = 0,2$ мкм, длина волны $\lambda = 1,3$ мкм, $n_1 = 1,4469$, $n_2 = 1$. (б) Профиль интенсивности поля фундаментальной моды нановолновода с круговой поляризацией [20]. На вставке — распределение поля внутри нановолновода.

При указанных типичных параметрах нановолновода характерный пространственный размер светового поля вне волновода существенно меньше длины волны света.

Как видно из рис. 2, распределение светового поля внутри и вне нановолновода различно. Во-первых, наблюдается разрывность значения поля на поверхности волновода, во-вторых, в случае линейной поляризации пространственное распределение поля не обладает цилиндрической симметрией. В случае круговой поляризации распределение поля основной моды уже обладает цилиндрической симметрией, но разрывность поля на поверхности волновода сохраняется (рис. 2б).

Световое поле нановолновода сосредоточено в окрестности его поверхности, на расстояниях, меньших длины волны. Поперечное сжатие поля достигает максимума при отношении радиуса к длине волны $a/\lambda = 0,23$. Эффективная площадь моды поля сравнима с сечением поглощения атома $\sigma \approx 3\lambda^2/(2\pi)$, что означает возможность реализации эффективной связи атома со световым полем волновода. Такое сильное поперечное сжатие поля вблизи волновода обеспечивает высокую интенсивность поля даже при малой мощности вводимого в волновод излучения.

В случае круговой поляризации [20] вектор электрического поля вне волновода имеет три компоненты: радиальную, E_r , азимутальную, E_ϕ , и продольную, E_z . Каждой из компонент вектора электрического поля соответствует компонента вектора Пойнтинга: радиальная, S_r , азимутальная, S_ϕ , или продольная, S_z , ответственные за перенос энергии, линейного и углового моментов количества движения электромагнитного поля.

Как показано в работе [20], электромагнитное поле нановолновода обладает, в отличие от света в свободном пространстве, как орбитальной, так и спиновой компонентами углового момента. Для электромагнитного поля в свободном пространстве плотность линейного момента определяется выражением $\mathbf{p}_{\text{local}} = \mathbf{S}/c^2$. Для поля в диэлектрической среде существует несколько определений плотности линейного момента. В формулировке Абрахама плотность линейного момента выражается как $\mathbf{p}_{\text{local}} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}/c^2$, а в формулировке Минковского — $\mathbf{p}_{\text{local}} = \mathbf{D} \times \mathbf{B}$. Хотя данный вопрос не является окончательно решённым, как правило, формулировка Абрахама считается предпочтительной [21, 22].

В нановолноводе световое поле распространяется как в диэлектрике, так и в свободном пространстве. Это открывает возможность постановки эксперимента по выяснению вопроса, какое из определений плотности линейного момента является правильным.

В работе [20] проведено вычисление углового момента фотона, распространяющегося в нановолноводе, в зависимости от его радиуса. Показано, что, согласно формулировке Абрахама, значения всех составляющих углового момента не превосходят постоянной Планка \hbar : $j_{\text{orb}} \leq \hbar$. Если радиус нановолновода мал, то две компоненты, j_z и j_{sp} , стремятся к своим максимальным значениям, равным \hbar , а компонента j_{orb} стремится к нулю.

Согласно формулировке Минковского угловой момент фотона в диэлектрике и вакууме одинаков и равен \hbar . Для нановолновода, в соответствии с формулировкой Минковского, полный угловой момент не зависит от радиуса волновода: $j = \hbar$, а спиновая и орбитальная компоненты углового момента фотона j_{sp} и j_{orb} зависят от радиуса волновода. Максимальное значение орби-

тальной компоненты углового момента равно $0,18\hbar$. Орбитальная компонента максимальна для нановолновода с диаметром порядка половины длины волны. В случае произвольного радиуса волновода спиновая составляющая углового момента доминирует для нановолноводов с малым и большим, по сравнению с длиной волны света, радиусами.

Как известно [23, 24], угловой момент света может быть передан атому при его взаимодействии с излучением. Такая передача углового момента не только изменяет внутреннее состояние атома (оптическая накачка, ориентация), но и может вызывать вращательное движение атома [25].

3. Локализация атома в световом поле нановолновода

К настоящему времени предложено две схемы локализации атома световым полем нановолновода [9, 26, 27], получившие названия "одночастотная" и "двучастотная".

3.1. Локализация атома одночастотным световым полем

На рисунке 3 показана геометрия локализации атома одночастотным световым полем основной моды НЕ₁₁ нановолновода [9]. Световое поле вне волновода создаёт для атома оптический потенциал вблизи поверхности волновода. В случае отрицательной по отношению к частоте атомного перехода частотной отстройки светового поля потенциал является отрицательным и атом втягивается в область высокой интенсивности поля, которая в данном случае находится на поверхности волновода. Для обеспечения стабильной локализации атома вне поверхности волновода необходимо удерживать атом на некотором расстоянии от поверхности волновода. Этого можно достичь с помощью центробежной силы вращательного движения атома вокруг нановолновода. Известно, что центробежный потенциал может компенсировать притягивающий потенциал, убывающий с увеличением расстояния быстрее, чем r^{-2} .

Световое поле вне волновода экспоненциально убывает, поэтому и потенциал (в случае значительной

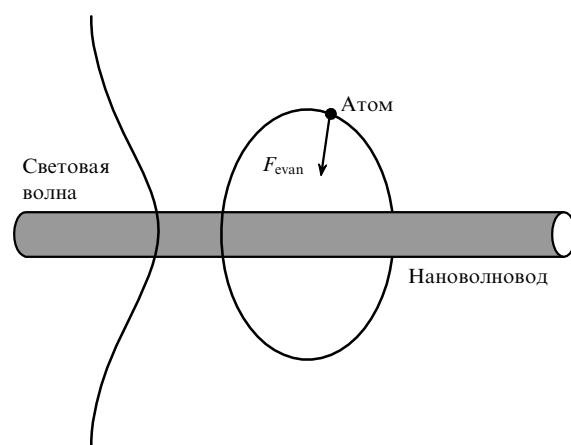


Рис. 3. Схема локализации атома одночастотным световым полем основной моды нановолновода. F_{evan} — сила светового давления на атом в поле поверхностной волны.

отстройки частоты поля от частоты атомного перехода) имеет такой же закон изменения. Это означает, что центробежный потенциал может использоваться для стабильной локализации атома возле нановолновода.

При предположении, что оптический потенциал U имеет цилиндрическую симметрию, U зависит только от расстояния r атома от оси симметрии волновода z . В силу такой симметрии компонента L_z углового момента атома сохраняется и она может быть записана как $L_z = -\hbar m$, где m — целое число, называемое вращательным квантовым числом. Центробежный потенциал является отталкивающим, и он может быть представлен в виде

$$U_{\text{cf}} = \frac{\hbar^2(m^2 - 1/4)}{2Mr^2}, \quad (1)$$

где M — масса атома. Радиальное движение атома можно рассматривать как одномерное движение частицы в эффективном потенциале $U_{\text{eff}} = U_{\text{cf}} + U$. Для волновода, поддерживающего только одну фундаментальную моду HE_{11} , световое поле вне волновода описывается модифицированной функцией Бесселя $K_0(qr)$ и оптический потенциал может быть выражен как

$$U = -GK_0^2(qr), \quad (2)$$

где $G = -\hbar\Omega_a^2/\Delta K_0^2(qa)$ — константа связи между атомом и световым полем, Ω_a — частота Раби на поверхности нановолновода, Δ — частотная отстройка светового поля.

Эффективный потенциал для радиального движения может быть записан в виде

$$U_{\text{eff}}(r) = R_{\text{rec}} \left(\frac{m^2 - 1/4}{k^2 r^2} - gK_0^2(qr) \right), \quad (3)$$

где $R_{\text{rec}} = (\hbar k)^2/(2M)$ — энергия отдачи, $g = G/R_{\text{rec}}$ — нормированный параметр связи, m — целое число. Стабильные связанные состояния атома возле волновода возможны для определенного диапазона значений квантового числа m : $m_{\min} \leq m \leq m_{\max}$. Вне этого диапазона движение неустойчиво.

Следует отметить, что цилиндрическая симметрия оптического потенциала возможна только при круговой поляризации поля. В случае линейной поляризации поля все три компоненты электрического вектора отличны от нуля и оптический потенциал не обладает цилиндрической симметрией [19].

Когда атом находится вблизи поверхности волновода, необходимо учитывать также влияние сил Вандер-Ваальса. Силы Вандер-Ваальса уменьшают воздействие центробежной силы, и это приводит к уменьшению эффективного потенциала и, как следствие, положение минимума эффективного потенциала смещается в сторону больших значений m . На рисунке 4 показана зависимость эффективного потенциала с учётом силы Вандер-Ваальса [9].

3.2. Локализация атома

двухчастотным световым полем

На рисунке 5 показана геометрия локализации атома двухчастотным световым полем [26]. Световое поле образовано двумя световыми полями (оба в основной моде HE_{11} нановолновода). Одно поле имеет отрица-

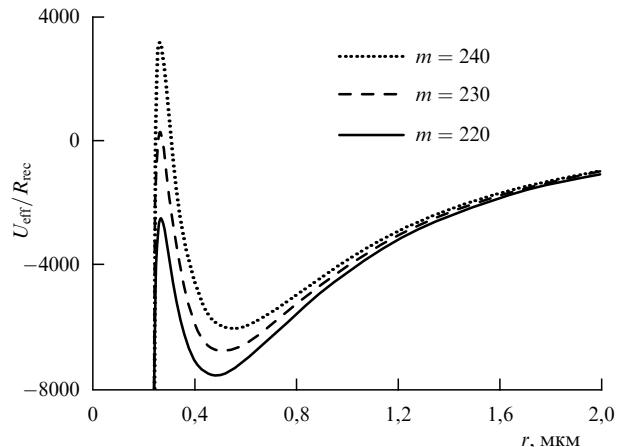


Рис. 4. Зависимость эффективного потенциала вблизи нановолновода с учётом силы Вандер-Ваальса для трёх значений квантового числа m , указанных на рисунке [9]. Минимум потенциала находится на расстоянии, равном половине радиуса волновода. Материал волновода — кварц, длина волны 1,3 мкм, радиус волновода 0,2 мкм.

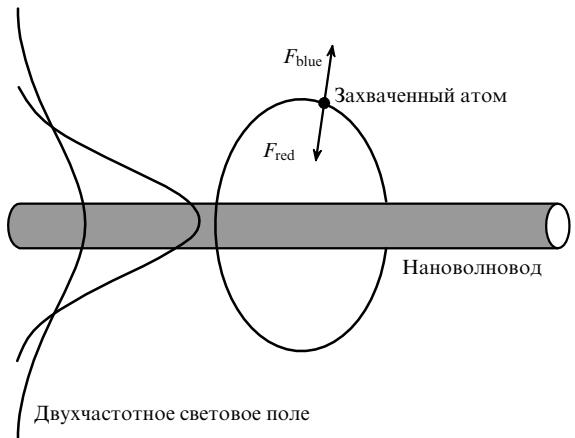


Рис. 5. Схема локализации атома двухчастотным световым полем. F_{blue} и F_{red} — силы светового давления на атом в поле поверхностных волн с голубой и красной отстройками.

тельную по отношению к частоте атомного перехода частотную отстройку, другое — положительную. Для поля с отрицательной отстройкой потенциал поля отрицателен и, как следствие, в таком потенциале атом втягивается в область высокой интенсивности поля (поверхность волновода). Для поля с положительной частотной отстройкой потенциал положителен и атом втягивается в область малой интенсивности поля. Выбором параметров световых полей и нановолновода можно реализовать суммарный потенциал, который имеет минимум потенциальной энергии вне волновода. Атом может быть локализован вблизи такого минимума суммарного потенциала.

Впервые идея использования двухчастотного светового поля для локализации атомов была предложена для плоского волновода на границе диэлектрик – вакуум [28]. В данной схеме на границе раздела эманесцентная волна с голубой отстройкой, $\delta_b > 0$, создаёт для атома отталкивающий потенциал, а эманесцентная волна с красной отстройкой, $\delta_r < 0$, — притягивающий. В результате между двумя волнами образуется потенциальная яма, ограничивающая движение атомов в направлении, перпендикулярном поверхности раздела. Для пло-

ского волновода эванесцентная волна с красной отстройкой должна иметь длину проникновения в вакуум $l_r = \alpha_r^{-1}$, превышающую длину проникновения волны с голубой отстройкой $l_b = \alpha_b^{-1}$, $\alpha_r^{-1} > \alpha_b^{-1}$. Это условие реализуется, если угол падения волны с красной отстройкой лишь ненамного превышает угол полного внутреннего отражения, а угол падения лазерной волны с голубой отстройкой значительно больше угла полного внутреннего отражения. При выполнении данного условия и при больших расстройках, когда влиянием силы светового давления можно пренебречь, полный потенциал для атомов в направлении оси z , перпендикулярной поверхности раздела, является суммой двух потенциалов:

$$U(\mathbf{r}) = U_{\text{gr}}^b - U_{\text{gr}}^r = \hbar \left[\frac{g_{0b}^2}{\delta_b} \exp(-2\alpha_b z) - \frac{g_{0r}^2}{|\delta_r|} \exp(-2\alpha_r z) \right], \quad (4)$$

где g_{0b} и g_{0r} — константы взаимодействия на границе раздела диэлектрик — вакуум для волн с голубой и красной отстройками.

Данный атомный волновод обеспечивает локализацию холодных атомов в плоскости, параллельной плоскости раздела диэлектрик — вакуум. При использовании лазерных лучей с гауссовым профилем интенсивности рассматриваемый атомный волновод может быть преобразован в трёхмерную ловушку, поскольку доминирующая градиентная сила, создаваемая гауссовым лучом с красной отстройкой, может втягивать атомы внутрь области пленения.

В случае нановолновода возникает вопрос о возможности реализовать аналогичную ситуацию с минимумом суммарного потенциала вблизи поверхности волновода. Если вводимые световые поля циркулярно поляризованы (это обеспечивает цилиндрическую симметрию задачи) и частоты полей отстроены далеко от частоты поглощения атома, то оптический потенциал каждой из двух мод можно представить в виде

$$U_i = \frac{\hbar \Omega_i^2}{\Delta_i}, \quad (5)$$

где Ω_i — частота Раби i -й моды, $i = 1, 2$.

При достаточно большой интенсивности поля с голубой отстройкой суммарный потенциал является отталкивающим вблизи поверхности волновода и притягивающим на больших расстояниях от поверхности. Если характерное время движения атома существенно больше периода биений двух световых полей, то тогда полный потенциал атома равен сумме двух потенциалов:

$$U = U_1 + U_2 \approx G_2 K_0^2(q_2 r) - G_1 K_0^2(q_1 r). \quad (6)$$

Параметры поверхностного потенциала (его глубину, положение его минимума) можно изменять, варьируя параметры лазерных полей ($G_1, G_2, \omega_1, \omega_2$) и параметры волновода (q_1, q_2, n). Если фиксировать G_1 и q_1 и увеличивать G_2 и q_2 , то это приведёт к возрастанию глубины потенциальной ямы (уменьшению величины U_{\min}). При этом дно потенциальной ямы смещается к поверхности волновода.

Когда радиус волокна достаточно мал, длина затухания волны является быстро возрастающей функцией

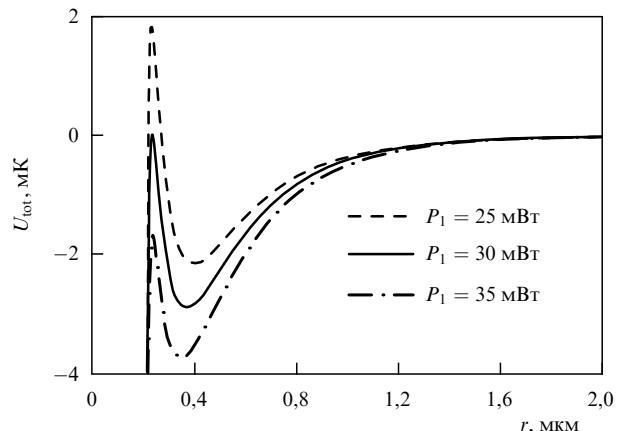


Рис. 6. Зависимость оптического потенциала атома в двухчастотном световом поле с учётом силы Ван-дер-Ваальса [26].

длины волны света. Следовательно, используя волновод с малым диаметром, можно добиться большого отношения q_2 к q_1 , выбирая малую длину волны λ_2 и большую длину волны λ_1 . Таким образом, уменьшением длины голубой волны или увеличением длины красной волны можно значительно увеличить глубину потенциальной ямы (при необходимой мощности лазерных полей). При этом длина волны λ_2 не должна быть слишком малой ввиду ограничений на одномодовость режима распространения света в волноводе. Кроме того, длина волны λ_1 не должна быть слишком велика, поскольку большая длина этой волны приводит к большой длине затухания поля $l_1 = 1/q_1$ и, следовательно, к меньшей величине потенциала при той же мощности света.

Когда атом находится вблизи поверхности волновода, необходимо также учитывать влияние сил Ван-дер-Ваальса. На рисунке 6 показана зависимость эффективного потенциала с учётом силы Ван-дер-Ваальса. Параметры кварцевого нановолновода следующие: $\lambda_1 = 1,06$ мкм, $\lambda_2 = 700$ нм, радиус $a = 0,2$ мкм. Мощность голубого лазера $P_2 = 29$ мВт; значения мощности P_1 красного лазера указаны на рисунке. Минимум потенциала находится на расстоянии порядка $0,3a$.

Параметры световых полей также влияют на такой важный параметр, как время когерентности атома в ловушке. Основным фактором, ограничивающим время когерентности атома, является спонтанное рассеяние атомом фотонов локализующих полей. При глубине потенциальной ямы U_D время жизни атома определяется величиной

$$\tau_{\text{trap}} = \frac{U_D}{2 \sum_i R_i^{\text{rec}} \Gamma_i^{\text{sc}}(r_m)}, \quad (7)$$

где Γ_i^{sc} — скорость испускания спонтанных фотонов светового поля E_i , r_m — расстояние, на котором потенциал U_D принимает минимальное значение.

3.3. Экспериментальная реализация локализации атомов двухчастотным световым полем

Впервые локализация атомов вблизи нановолновода была продемонстрирована группой Раушенбойтеля (Rauschenbeutel) [29, 30, 46] в двухчастотной схеме. Для создания оптического потенциала (для атомов Cs) ис-

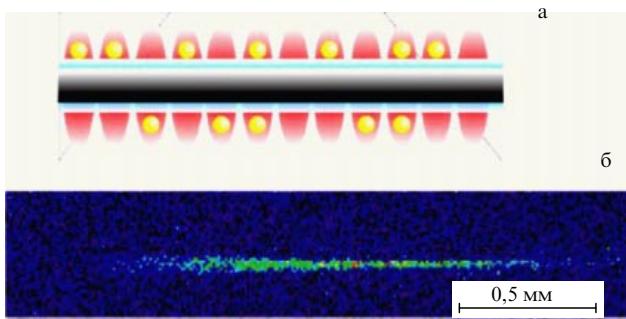


Рис. 7. (а) Нановолновод с локализованными вокруг него атомами. (б) Изображение облака атомов Cs, локализованных вокруг нановолновода, полученное с помощью ПЗС-камеры (ПЗС — прибор с зарядовой связью) [29].

пользовались два лазерных излучения с длинами волн 1064 нм (втягивающий потенциал) и 780 нм (отталкивающий потенциал). Глубина оптического потенциала составляла около 100 мК. Для диагностики захваченных потенциалом атомов использовался третий лазерный луч, резонансный атомному переходу. На рисунке 7а схематично представлен нановолновод с локализованными вокруг него атомами, на рис. 7б приведено изображение облака атомов, локализованных вокруг нановолновода. Число локализованных атомов порядка 2000, среднее расстояние от поверхности около 200 нм.

Следующим важным шагом в развитии методов управления движением атомов на наномасштабной шкале является эксперимент группы Кимбла (Kimbler) (California Institute of Technology) [31]. Была продемонстрирована не зависящая от внутреннего состояния локализация *единичных* атомов Cs вблизи поверхности нановолновода. В наиболее общем случае световой потенциал, локализующий атом, имеет вид [32]

$$H = V_{\text{hfs}} + V_{\text{EE}} + V_B, \quad (8)$$

где члены в правой части V_{hfs} , V_{EE} и V_B зависят от сверхтонкого взаимодействия, штарковского взаимодействия (светового сдвига) и взаимодействия с внешним магнитным полем соответственно. Световой сдвиг V_{EE} атомного уровня $|n, J\rangle$ выражается в следующем виде [32]:

$$V_{\text{EE}} = -\frac{1}{4} \left\{ \alpha_{nJ}^s - i\alpha_{nJ}^v \frac{[\mathbf{u}^* \times \mathbf{u}] \mathbf{J}}{2J} + \right. \\ \left. + \alpha_{nJ}^t \frac{3[(\mathbf{u}^* \mathbf{J})(\mathbf{u} \mathbf{J}) + (\mathbf{u} \mathbf{J})(\mathbf{u}^* \mathbf{J})] - 2\mathbf{J}^2}{2J(2J-1)} \right\} E^2, \quad (9)$$

где коэффициенты α_{nJ}^s , α_{nJ}^v , α_{nJ}^t — скалярная, векторная и тензорная поляризуемости атома соответственно, J — полный электронный угловой момент, E — амплитуда светового поля. Первый член в правой части (9) представляет собой скалярный световой сдвиг, который одинаков для всех зеемановских подуровней атома. Вклады от векторного и тензорного световых сдвигов зависят от атомного уровня, и вследствие вырождения атомных уровней возможно смешивание уровней с последующей потерей атомов из ловушки.

В эксперименте [31] продемонстрировано устранение разностного скалярного светового сдвига между основным и возбуждённым уровнями посредством выбора так называемых магических длин волн [33]. Для атома Cs

"магические" длины волн для положительно и отрицательно отстроенных локализующих лазерных полей составляют $\lambda_{\text{red}} = 937$ нм и $\lambda_{\text{blue}} = 686$ нм соответственно [31, 34]. В указанных работах продемонстрировано также подавление векторного сдвига в 250 раз. В такой ловушке атомы испытывают малое возмущение на дипольно-разрешённом переходе атома. Это позволило наблюдать неуширенный резонансный оптический переход от локализованных атомов [34].

4. Локализация атома потенциалом Ван-дер-Ваальса

В рассмотренных в разделе 3 схемах *оптической* локализации атомов вблизи поверхности локализация осуществлялась на расстояниях, значительно больших характерных размеров поверхностных потенциалов. Аналогичная ситуация возникает и в схемах локализации атомов с помощью *магнитных* полей [35]. В обоих подходах ван-дер-ваальсовым взаимодействием атома с поверхностью либо полностью пренебрегают, либо учитывают его как незначительное дополнительное воздействие на движение локализованных атомов.

В работе [36] предложено и теоретически исследовано использование сил Ван-дер-Ваальса для локализации нейтральных атомов. Такая локализация, ввиду характерных параметров потенциала, является локализацией атомов на нанометровой пространственной шкале. Кроме того, ловушки на основе потенциала Ван-дер-Ваальса являются более глубокими, чем оптические и магнитные ловушки. Это означает наличие больших энергетических расстояний между уровнями атома в ловушке и возможность реализации одномодового режима атомного движения в одномерном и двумерном ловушках-волноводах [37].

Было показано, что лазерная техника манипулирования атомами (охлаждение, локализация) может использоваться для эффективной загрузки атомов в поверхностный потенциал. Предложено два физических механизма загрузки атомов в поверхностный потенциал. Первый механизм основан на эффекте *фотоассоциации* атомов с поверхностью [38], а второй — на эффекте *столкновительного переноса энергии на высоковозбуждённые уровни* ("the energy-pooling collision") [39].

Помимо того что процесс локализации атома (молекулы) на поверхности представляет общефизический интерес [40], этот процесс лежит в основе всей современной промышленной микро- и наноэлектроники, построенной на основе методов молекулярно-лучевой или газофазовой эпитаксии [41, 42]. Поэтому исследование элементарных процессов захвата частиц на поверхности и осуществление контроля над этими процессами имеют как фундаментальное, так и большое прикладное значение.

Простейший случай поверхности — это поверхность диэлектрика. Выбор поверхности диэлектрика позволяет исключить многочисленные осложняющие эффекты, связанные с зарядами, токами и химическим взаимодействием. Кроме того, прозрачные диэлектрические поверхности дают возможность осуществлять оптическое возбуждение атомов и контроль над ними вблизи поверхности.

На атом вблизи поверхности диэлектрика воздействует потенциал $V_0(z)$, который образован короткодей-

ствующим отталкивающим и дальнодействующим притягивающим взаимодействиями:

$$V_j(z) = A_j \exp(-\alpha_j z) - \frac{C_{3j}}{z^3}. \quad (10)$$

Три константы взаимодействия, A_j , α_j , C_{3j} , зависят от материала диэлектрика и параметров атома, а также являются функциями внутреннего состояния атома: $i = e, g$. Посредством решения стационарного уравнения Шрёдингера находятся волновые функции $\varphi_a(z)$, $\varphi_b(z)$ и собственные значения энергии атома E_a , E_b центра масс движения атома в поверхностном потенциале [43, 44]:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_e(z) \right) \varphi_a(z) &= E_a \varphi_a(z), \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_g(z) \right) \varphi_b(z) &= E_b \varphi_b(z). \end{aligned} \quad (11)$$

Собственные значения энергии E_a и E_b характеризуют энергию трансляционного движения атома в основном и возбуждённом состояниях. Полные значения энергии выражаются соответственно как $\hbar\omega_a = \hbar\omega_g + E_a$ и $\hbar\omega_b = \hbar\omega_e + E_b$, где $\hbar\omega_g$ и $\hbar\omega_e$ — энергии внутреннего состояния атома. Состояния a и b при отрицательных значениях энергий, $E_a < 0$ и $E_b < 0$, являются локализованными состояниями атома.

На рисунке 8 показаны рассчитанные собственные значения энергий и волновые функции центра масс движения атома Cs в поверхностном потенциале [43, 44]. Максимальные квантовые числа колебательного движения для основного и возбуждённого состояний составляют соответственно $v_g = 311$ и $v_e = 437$. Для малых значений колебательного квантового числа движение центра масс атома сильно локализовано вблизи поверх-

ности и сдвиг оптической частоты поглощения атома является значительным, достигая для атома Cs величины $\omega_0 = \omega_e - \omega_g \approx 353$ ТГц.

4.1. Загрузка атомов в поверхностный потенциал

Для захвата свободного атома потенциальной ямой необходим некий диссипативный механизм уменьшения кинетической энергии атома. К настоящему времени предложено два механизма захвата поверхностным потенциалом на основе процессов: 1) фотоассоциации атомов [36, 38]; 2) столкновительного переноса энергии [39].

4.1.1. Загрузка на основе процесса фотоассоциации. Процесс фотоассоциации атома с поверхностью аналогичен процессу фотоассоциации двух атомов. Фотоассоциация атомов заключается в образовании ими молекулы при поглощении фотона в момент их столкновения. Эффективное "спаривание" атомов светом стало возможным только после развития методов лазерного охлаждения атомов, позволивших значительно увеличить фазовую плотность атомных ансамблей (вероятность тройного столкновения атом–атом–фотон пропорциональна фазовой плотности атомов $\rho\lambda_B^3$, где ρ — плотность атомов, λ_B — длина волны де Броиля).

Вероятность процесса фотоассоциации может быть значительно увеличена, если один из партнёров в тройном столкновении имеет макроскопический размер. Такая ситуация возникает при столкновении атома с поверхностью. Скорость фотоассоциации атома с поверхностью на много порядков выше соответствующей скорости фотоассоциации атомов (в S/λ_B^2 раз, где $S/\lambda_B^2 \gg 1$, S — площадь поверхности, облучаемой светом). Тем не менее для эффективной загрузки атомов в поверхностную потенциальную яму на основе эффекта фотоассоциации также требуются ультрахолодные атомы [36, 38].

Захват атома потенциалом на основе эффекта фотоассоциации происходит, когда свободный атом вблизи поверхности поглощает лазерный фотон и переходит в связанное состояние первого возбуждённого электронного состояния. Вслед за поглощением лазерного фотона происходит или спонтанный распад в непрерывный спектр, или переход в связанное состояние основного электронного состояния. При реализации второго случая атом оказывается локализованным в поверхностном потенциале. Использование дополнительного лазерного излучения позволяет реализовать двухфотонный рамановский переход, который приводит к селективному заселению выделенного колебательного уровня основного электронного состояния.

Экспериментальное исследование локализации атомов в поверхностном потенциале проводилось с использованием нановолновода [10]. Нановолновод помещался в облако холодных атомов (плотность $0,7 \times 10^{10}$ атомов на 1 см^3 , температура 400 мК), поддерживаемых в магнитно-оптической ловушке (МОТ). Для исследования процесса взаимодействия атомов с поверхностью нановолновода световые и магнитные поля МОТ выключались и включалось пробное лазерное излучение. Как показано теоретически [16] и подтверждено экспериментально [10, 29, 31], эффективность захвата фотонов, испущенных атомом, модой нановолновода может быть чрезвычайно высокой ($\sim 10\%$), что и обеспечивает детектирование единичных атомов возле нановолновода. Поэтому

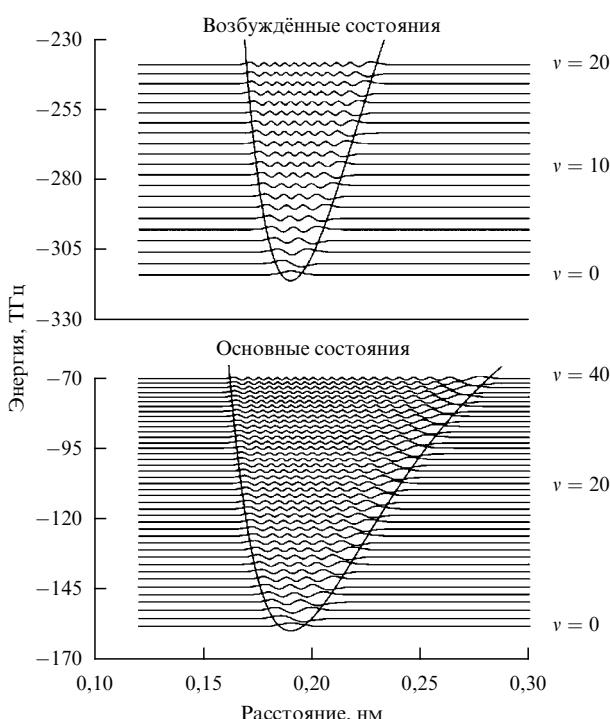


Рис. 8. Энергии и волновые функции центра масс движения атома Cs в поверхностном потенциале [43].

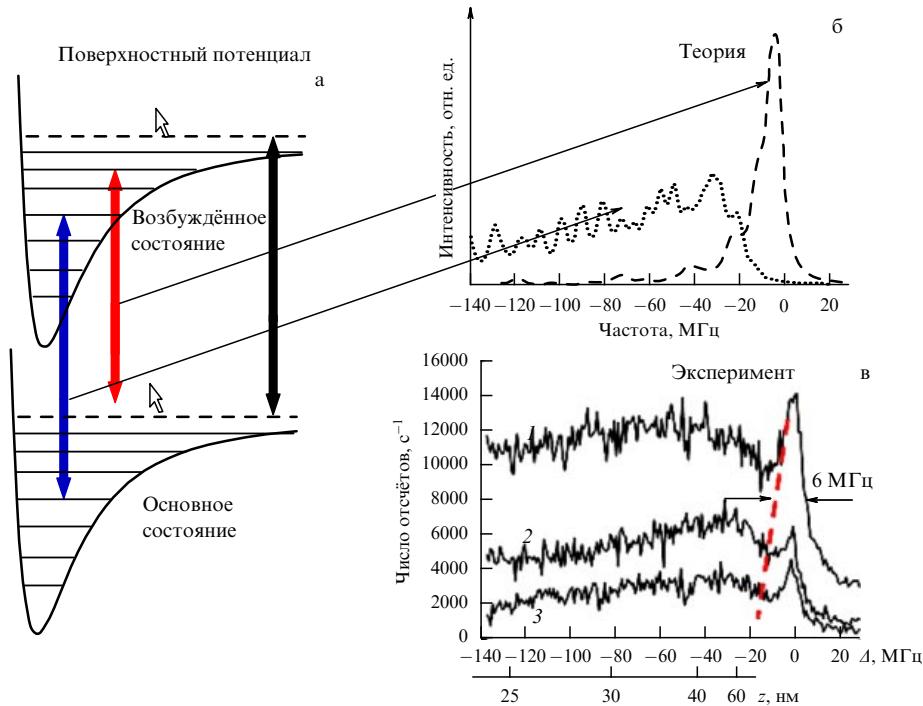


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Локализация атома в поверхностном потенциале [10]. (а) Схема возможных оптических переходов в атоме между основным и возбуждённым электронными состояниями: между непрерывными состояниями (зелёная стрелка); между непрерывным и связанным состояниями (красная стрелка) и между связанными состояниями (синяя стрелка). (б, в) Рассчитанные и измеренные спектры возбуждения атома вблизи нановолновода в зависимости от частоты пробного излучения при различных значениях его мощности.

возбуждённая пробным лучом флуоресценция атомов могла регистрироваться тем же нановолноводом: испущенные光子 захватывались нановолноводом и регистрировались фотодетектором на одном из концов волновода. В эксперименте измерялся сигнал флуоресценции от атомов, находящихся вблизи нановолновода, в зависимости от частоты пробного излучения.

На рисунке 9а приведены возможные схемы поглощения атомом фотона пробного поля: 1) поглощение фотона атомом, при котором происходит переход между уровнями, принадлежащими непрерывному спектру (как в основном, так и возбуждённом электронных состояниях); 2) поглощение фотона, при котором происходит переход между свободным (в основном электронном состоянии) и связанным (возбуждённым электронным) состоянием атома; 3) поглощение между связанными состояниями. Последний случай реализуется только при возникновении локализации атома в поверхностном потенциале.

На рисунке 9б, в показаны рассчитанные и измеренные спектры возбуждения для трёх перечисленных выше случаев. Расчёты показывают, что только в случае локализации атома в поверхностном потенциале возникает смещённый по частоте широкий спектр возбуждения. Именно такой спектр и наблюдался в эксперименте. Смещение по частоте возникает из-за локализации атомов в поверхностном потенциале. Уширение обусловлено заселением многих колебательных подуровней потенциала. Таким образом, из сравнения форм линий поглощения следует, что в эксперименте достигнута локализация атомов в поверхностном потенциале.

4.1.2. Загрузка на основе процесса "столкновительного переноса энергии". Другой механизм загрузки атома в

поверхностную потенциальную яму основан на эффекте столкновительного переноса энергии на высоковозбуждённые уровни (the energy-pooling collision), который заключается в неупругом столкновении двух возбуждённых атомов с последующим переходом одного атома в основное состояние, а другого — в высоковозбуждённое [39]. Дефект энергии атома компенсируется за счёт его кинетической энергии. Если столкновение атомов происходит вблизи поверхности на расстоянии порядка размера потенциальной ямы и дефект энергии отрицателен, то это может приводить к локализации атома внутри ямы.

Эксперимент [39] проводился с атомами Rb. При воздействии лазерным светом на атомы Rb на длине волны 780 нм заселяется уровень $5^2P_{3/2}$. Уровень 5d близок по энергии к энергетической асимптоте $5p + 5p$ молекулы Rb_2 , и, следовательно, он может заселяться при столкновении возбуждённых атомов в результате переноса энергии на высоковозбуждённые уровни: $Rb(5p) + Rb(5p) + \Delta E \rightarrow Rb(5d) + Rb(5s)$, где $\Delta E = -93$ К — разница между значениями полной кинетической энергии до и после столкновения атомов (дефект энергии). В результате столкновения двух возбуждённых атомов один из них переходит в основное состояние 5s, а другой — в высоковозбуждённое состояние 5d. Дефект энергии компенсируется за счёт поступательного движения атомов. Таким образом, в данном процессе кинетическая энергия двух атомов после столкновения уменьшается на 93 К. Эффективность процесса оценивается по интенсивности голубой флуоресценции, возникающей при переходе атома из состояния 5d в состояние 5s, из которого атом переходит в основное состояние 5s с испусканием фотонов на длинах волн 420,2 и 421,6 нм. Если столкновение двух возбуждённых атомов происходит вблизи дна



Рис. 10. Процесс загрузки атомов Rb в поверхностный потенциал в зависимости от времени t воздействия на атомы лазерного излучения [39].

поверхностной потенциальной ямы, то потеря кинетической энергии при атомном столкновении может приводить к локализации атома в поверхностном потенциале.

В работе [39] исследовалась локализация атома Rb вблизи поверхности кристалла алюмо-иттриевого граната (YAG — Yttrium Aluminium Garnet). Лазерное излучение настраивалось таким образом, чтобы оно было близко к резонансу с переходом $5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$. Столкновительный процесс переноса энергии (the energy-pooling process) наблюдался по голубому свечению атомов Rb. Индуцированный лазерным светом захват атомов Rb сопровождался появлением атомов на поверхности.

Диагностика локализации атомов производилась по рассеянию света поверхностными атомами. Рисунок 10 показывает процесс загрузки атомов в поверхностный потенциал в зависимости от времени облучения поверхности. По оси ординат отложен сигнал рассеянного света на поверхности, который пропорционален числу локализованных атомов в поверхностном потенциале. Видно, что после выключения лазерного излучения (в момент $t = 10^4$ с) число атомов в ловушке начинает уменьшаться вследствие тепловой десорбции атомов с поверхности с характерным временем $t_d = 10^3$ с.

5. Заключение

В завершение отметим ряд возможных применений гибридной системы атом + нановолновод. Одним из наиболее интересных представляется её применение в схемах передачи и обработки квантовой информации. Как было показано теоретически [14, 43] и продемонстрировано экспериментально [10, 46, 48], спонтанное излучение атома (вблизи нановолновода) эффективно связано с модой нановолновода. Это в свою очередь означает, что посредством нановолновода осуществляется эффективное на больших длинах волн (по сравнению с длиной волны света) диполь-дипольное взаимодействие между двумя атомами [45, 47, 49]. В рассматриваемом случае элементом квантовой информационной сети являются система из двух атомов (два узла квантовой информационной сети) и фотоны нановолновода, обеспечивающие эффективную связь между узлами квантовой информационной сети.

В любом информационном устройстве переключатель представляет собой один из основных элементов. Переключатели в оптических волноводах осуществляют переключение оптических сигналов между различными волноводами в оптических коммуникационных устройствах. Масштабирование таких переключателей для области квантовых технологий означает возможность

управления оптическими сигналами (на уровне единичных фотонов) с помощью единичных квантовых систем (атомов, молекул, квантовых точек). Оптические нановолноводы и атомы вблизи их поверхности могут играть роль таких переключателей в квантовой информационной сети.

В работе [50] продемонстрировано функционирование квантового переключателя. Ключевой элемент в этом устройстве — нановолновод-резонатор, который связан с единственным атомом, расположенным вблизи его поверхности. Нановолновод-резонатор связан также через поверхностную волну с двумя другими нановолноводами. Свет от одного нановолновода передаётся через нановолновод-резонатор в другой нановолновод. В данном устройстве единичный атом осуществляет контроль над световым потоком между нановолноводами, поскольку присутствие атома возле резонатора смешает его резонансную частоту, что и изменяет связь между нановолноводом и резонатором.

Список литературы

1. Kimble H J *Nature* **453** 1023 (2008)
2. Hammerer K, Sørensen A S, Polzik E S *Rev. Mod. Phys.* **82** 1041 (2010)
3. Miller R et al. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38** S551 (2005)
4. Haroche S, Raimond J-M *Exploring the Quantum: Atoms, Cavities and Photons* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2006)
5. Darquié B et al. *Science* **309** 454 (2005)
6. Wrigge G et al. *Nature Phys.* **4** 60 (2008)
7. Akimov A V et al. *Nature* **450** 402 (2007)
8. Tey M K et al. *Nature Phys.* **4** 924 (2008)
9. Balykin V I et al. *Phys. Rev. A* **70** 011401(R) (2004)
10. Nayak K P et al. *Opt. Express* **15** 5431 (2007)
11. Vetsch E et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 203603 (2010)
12. Goban A et al., arXiv:1203.5108
13. Kien F L, Dutta Gupta S, Balykin V I, Hakuta K *Phys. Rev. A* **72** 032509 (2005)
14. Kien F L, Balykin V I, Hakuta K *Phys. Rev. A* **73** 013819 (2006)
15. Liebermeister L et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 031101 (2014); arXiv: 1309.0421
16. Kien F L et al. *Phys. Rev. A* **72** 063815 (2005)
17. Chang D E et al. *New J. Phys.* **14** 063003 (2012)
18. Tong L et al. *Nature* **426** 816 (2003)
19. Kien F L, Liang J Q, Hakuta K, Balykin V I *Opt. Commun.* **242** 445 (2004)
20. Kien F L, Balykin V I, Hakuta K *Phys. Rev. A* **73** 053823 (2006)
21. Jackson J D *Classical Electrodynamics* 3 rd ed. (New York: Wiley, 1999)
22. Padgett M, Barnett S M, Loudon R *J. Mod. Opt.* **50** 1555 (2003)
23. Allen L, Padgett M J, Babiker M *Prog. Opt.* **39** 291 (1999)
24. Allen L, Rubinsztein-Dunlop H, Ertmer W (Eds) "Special issue: Atoms and angular momentum of light" *J. Opt. B Quantum Semiclass. Opt.* **4** S1 (2002)
25. Kien F L, Balykin V I, Hakuta K *Phys. Rev. A* **74** 033412 (2006)
26. Kien F L, Balykin V I, Hakuta K *Phys. Rev. A* **70** 063403 (2004)
27. Sagüé G, Baade A, Rauschenbeutel A *New J. Phys.* **10** 113008 (2008)
28. Ovchinnikov Y B, Shul'ga S V, Balykin V I *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **24** 3173 (1991)
29. Vetsch E et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 203603 (2010)
30. Dawkins S T et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 243601 (2011)
31. Goban A et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 033603 (2012)
32. Kien F L, Schneeweiss P, Rauschenbeutel A *Phys. Rev. A* **88** 033840 (2013)
33. Kien F L, Balykin V I, Hakuta K *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 910 (2005)
34. Lacroute C et al. *New J. Phys.* **14** 023056 (2012)
35. Fortagh J, Zimmermann C *Rev. Mod. Phys.* **79** 235 (2007)
36. Lima E G et al. *Phys. Rev. A* **62** 013410 (2000)

37. Dowling J P, Gea-Banacloche J *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **37** 1 (1996)
38. Passerat de Silans T et al. *Appl. Phys. B* **82** 367 (2006)
39. Афанасьев А Е, Мелентьев П Н, Балыкин В И *Письма в ЖЭТФ* **86** 198 (2007); Afanasiev A E, Melentiev P N, Balykin V I *JETP Lett.* **86** 172 (2007)
40. Zhang Z, Lagally M G *Science* **276** 377 (1997)
41. Capasso F (Ed.) "Special issue: Nanoscale and ultrafast devices" *Phys. Today* **43** (2) (1990)
42. Асеев А Л *Российские нанотехнологии* **1** (1–2) 97 (2006)
43. Kien F L, Hakuta K *Phys. Rev. A* **75** 013423 (2007)
44. Kien F L, Dutta Gupta S, Hakuta K *Phys. Rev. A* **75** 062904 (2007)
45. Nayak K et al., in *Quantum Electronics and Laser Science Conf., Long Beach, Calif., USA, May 21, 2006. Technical Digest*, paper QTbC3
46. Junge C et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 213604 (2013)
47. Chang D E et al. *New J. Phys.* **14** 063003 (2012)
48. Chang D E, Cirac J I, Kimble H J *Phys. Rev. Lett.* **110** 113606 (2013)
49. Kien F L et al. *Phys. Rev. A* **72** 063815 (2005)
50. O'Shea D et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 193601 (2013)

PACS numbers: 87.64.-t, 87.85.Qr, 87.85.Rs
DOI: 10.3367/UFNr.0184.201406i.0665

Структурная нанотехнология нуклеиновых кислот: жидкокристаллический подход

Ю.М. Евдокимов, О.Н. Компанец

1. Введение

Бионанотехнология — раздел нанотехнологии, задачей которого является создание пространственных, характеризующихся размерными свойствами, наноконструкций (nanoобъектов), "строительными блоками" которых являются молекулы биологического происхождения [1]. Несмотря на многообразие биологических молекул, реальные практические результаты получены пока только в одном направлении бионанотехнологии, а именно в области **нанотехнологии нуклеиновых кислот**. Нанотехнология нуклеиновых кислот — это создание пространственных объектов (nanoструктур, наноконструкций) с регулируемыми свойствами, строительными блоками которых являются молекулы нуклеиновых кислот (НК) или их комплексы. Это направление бионанотехнологии называют также *структурной нанотехнологией нуклеиновых кислот* [2].

В настоящей статье рассмотрены основные принципы жидкокристаллического подхода к созданию пространственных нанообъектов на основе двухцепочечных (дц) молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) (deoxyribonucleic acid, DNA), обладающих разными свойствами. При этом физическая химия полимеров, в том числе нуклеиновых кислот и их комплексов, свидетельствует о том, что возможно несколько вариантов создания таких нанообъектов с учётом представления об

Ю.М. Евдокимов. Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, РФ
E-mail: yevdokim@eimb.ru
О.Н. Компанец. Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, РФ
E-mail: onkomp@isan.troitsk.ru

упорядочении соседних молекул двухцепочечных НК в частицах жидкокристаллических дисперсий¹.

2. "Жидкие" частицы жидкокристаллических дисперсий на основе двухцепочечных молекул ДНК

Известно, что фазовое исключение жёстких, линейных, двухцепочечных молекул НК [3], имеющих молекулярную массу менее 1×10^6 Да, из водно-солевых растворов некоторых полимеров, например полиэтиленгликоля (ПЭГ), сопровождается образованием дисперсий НК. Эффективность фазового исключения зависит от целого ряда указанных на рис. 1 факторов. Необходимо отметить особое значение двух факторов: молекулярной массы и растворимости молекул дц-ДНК. Чем выше молекулярная масса ДНК, тем ниже совместимость этой молекулы с раствором ПЭГ и тем выше эффективность фазового исключения. Чем ниже растворимость молекул ДНК, тем выше как их несмешиваемость с раствором ПЭГ, так и эффективность фазового исключения [3].

Теоретические оценки, основанные на применении разных методов (седиментационный анализ, рассеяние ультрафиолетового (УФ) излучения, динамическое светорассеяние и др.), показали, что для дц-ДНК с молекулярной массой $(0,6\text{--}0,8) \times 10^6$ Да средний диаметр частиц дисперсии близок к 500 нм. Молекулярная масса одной частицы дисперсии $\sim 10^{10}$ Да, частица содержит в себе примерно 10^4 молекул ДНК [3].

У частиц дисперсии есть несколько характерных особенностей. Во-первых, полимер не входит в состав частиц дисперсии. Во-вторых, соседние молекулы ДНК располагаются на расстоянии 2,5–5,0 нм, т.е. частицы обладают свойством, характерным для кристаллов; кроме того, соседние молекулы ДНК подвижны, т.е. частицам присущее свойство, характерное для жидкости. Указанные факты позволяют использовать для описания таких частиц термины *жидкокристаллические дисперсии* (ЖКД) или даже *жидкая частица* ДНК. В-третьих, взаимодействие между соседними молекулами ДНК благодаря их хиральности приводит к формированию пространственно-закрученной структуры частиц дисперсии.

Все отмеченные выше свойства частиц ЖКД ДНК, включая их ламеллярную (слоистую) структуру [4], учитывались при создании феноменологической теории кругового дихроизма (КД) таких частиц [5, 6]. Эта теория позволила описать и предсказать многие особенности спектров КД частиц ЖКД ДНК. Поскольку в составе молекул ДНК есть хромофоры (азотистые основания), поглощающие УФ-излучение, теория предсказывает появление очень интенсивной (аномальной) полосы в спектре КД частиц ЖКД ДНК в области поглощения азотистых оснований. Наличие этой полосы, регистрируемое спектрометром КД, является однозначным сви-

¹ Дисперсные системы — это микрогетерогенные системы с сильно развитой внутренней поверхностью раздела между фазами, состоящие из двух или большего числа фаз, причём по крайней мере одна из фаз (дисперсная фаза) распределена в окружающей сплошной дисперсионной среде — газе, жидкости или твёрдом теле — в виде мелких частиц (кристалликов, капелек, пузырьков). Часто вместо термина "дисперсная фаза" употребляют просто слово "дисперсия", общепринятыми в химии являются также выражения "полимерные дисперсии" или "жидкокристаллические дисперсии".

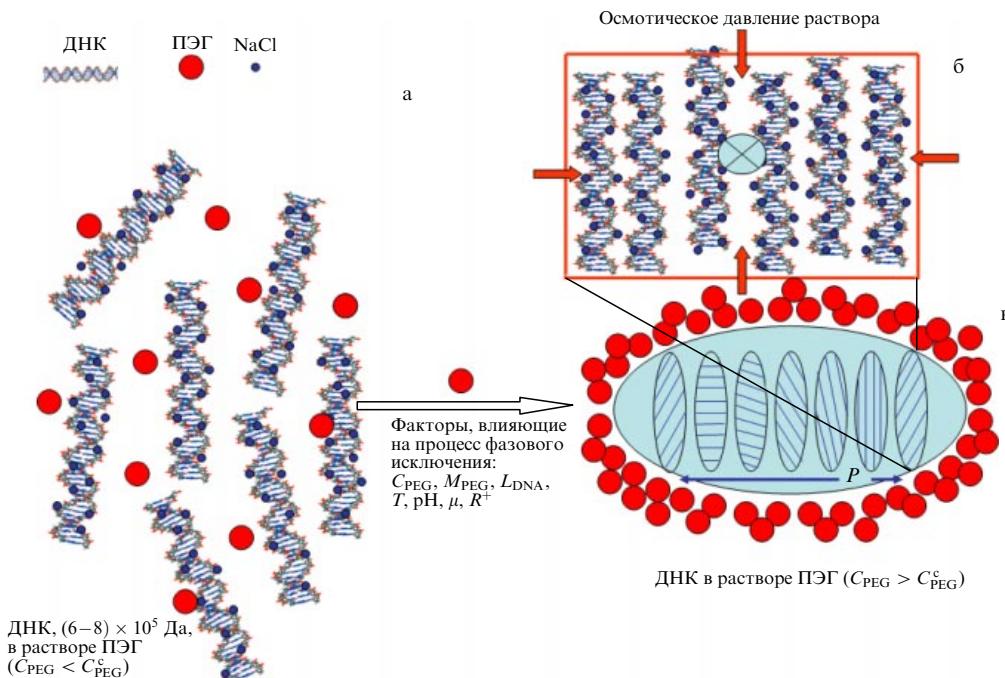


Рис. 1. Принципиальная схема формирования частиц ЖКД ДНК в результате фазового исключения жёстких двухцепочечных молекул ДНК из водно-солевого ПЭГ-содержащего раствора. C_{PEG} — концентрация ПЭГ в растворе, M_{PEG} — молекулярная масса ПЭГ, L_{DNA} — длина молекулы ДНК, T — температура (обычно диапазон изменения от 4 °C до ≈ 96 °C), μ — ионная сила раствора (обусловленная концентрацией соли, необходимой для нейтрализации отрицательных зарядов фосфатных групп ДНК), R^+ — однозарядный катион соли, используемый для создания ионной силы раствора. (а) Двухцепочные молекулы ДНК в ПЭГ-содержащем растворе при C_{PEG} ниже критического значения C_{PEG}^c (молекулы ПЭГ показаны кружками). (б) Квазинематический слой, образованный двухцепочечными молекулами ДНК (кружок в центре означает ось вращения холестерической структуры). Прямоугольная рамка и стрелки соответствуют осмотическому давлению ПЭГ-содержащего раствора. (в) Обладающая специфическими оптическими свойствами частица с пространственно-закрученной (холестерической) структурой, сформированная при концентрации ПЭГ, превышающей C_{PEG}^c (P — шаг спиральной структуры).

дательством макроскопической (холестерической) закрутки соседних квазинематических слоёв, образованных молекулами ДНК. Чтобы подчеркнуть эту особенность, для обозначения таких дисперсных систем используют термины *холестерическая жидкокристаллическая дисперсия* (ХЖКД) или *холестерик ДНК* [6, 7].

Таким образом, при исследовании физико-химических свойств частиц ХЖКД ДНК получена достаточно подробная информация об условиях их формирования и факторах, позволяющих управлять их свойствами. Эта информация положена в основу подходов к превращению "жидких" частиц ХЖКД ДНК в "твёрдые" бионанообъекты.

3. Создание "твёрдых" частиц жидкокристаллических дисперсий ДНК

3.1. Физико-химический подход

Оценивая свойства "жидких" частиц ДНК с учётом химии полимеров, можно отметить, что имеются всего лишь два варианта физико-химического подхода к созданию "твёрдых" частиц ЖКД ДНК: 1) "сшивание" соседних молекул ДНК внутри частиц ХЖКД ДНК; 2) высыпывание молекул ДНК внутри частиц ХЖКД ДНК.

3.1.1. Сшивание соседних молекул ДНК внутри частиц ХЖКД. На рисунке 2а представлена гипотетическая структура "жидкой" частицы дц-ДНК. Исходя из общих соображений физики полимеров [8], можно предполо-

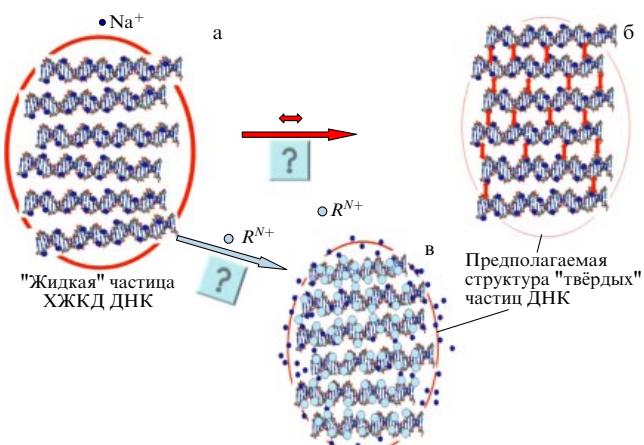


Рис. 2. Гипотетическая структура "жидкой" частицы дц-ДНК (а) и возможные варианты её трансформации в "твёрдую" частицу: в результате сшивания соседних молекул ДНК (б) или вследствие высыпывания молекул ДНК в квазинематических слоях, приводящего к локальной деформации молекул в слоях (в). R^{N+} — многозарядный катион соли, используемой для нейтрализации отрицательных зарядов фосфатных групп ДНК; стрелками на рис. б показаны наномостики, "сшивающие" молекулы ДНК в квазинематических слоях.

жить, что переход частицы из "жидкого" состояния в "твёрдое" может произойти в результате образования "мостиков" между соседними молекулами дц-ДНК (рис. 2б, в). Учитывая расстояние между молекулами (2,5–5,0 нм, в зависимости от осмотического давления раствора), такие "мостики" можно назвать *наномости-*

ками, возникающую при этом конструкцию — *наноконструкцией на основе молекул дЦ-ДНК* или *бионанообъектом*, а сам подход — *наноконструированием на основе ДНК*.

Основную идею этого варианта создания "твёрдых" частиц ДНК можно сформулировать следующим образом. *Молекулы ДНК в квазинематических слоях частиц ХЖКД находятся в "растворимом" состоянии и между этими молекулами имеется "свободное" пространство. Молекулы химических или биологически активных соединений ("гостей"), оказавшиеся за счёт диффузии в свободном пространстве, могут "шить" соседние молекулы ДНК. В результате такого сшивания может сформироваться интегрированная структура, содержащая все молекулы ДНК, упорядоченные в квазинематических слоях частицы ХЖКД.*

Интегрированная структура, имеющая очень высокую молекулярную массу, будет несовместима с полимерсодержащим раствором. Это означает, что сшивание соседних молекул ДНК приведёт к переходу частиц ХЖКД из жидкого состояния в твёрдое.

С физико-химической точки зрения предложенный вариант аналогичен, по существу, гелеобразованию в результате образования химических "сшивок" между соседними молекулами дЦ-ДНК (при этом следует иметь в виду, что при классическом гелеобразовании наномостики между молекулами полимеров могут иметь разную длину и располагаться в пространстве произвольным образом [8].) В рассматриваемом случае гелеобразование должно быть реализовано таким образом, чтобы фиксированное расстояние между соседними молекулами дЦ-ДНК в квазинематических слоях одной частицы ХЖКД не изменялось, а пространственная спиральная структура частиц ХЖКД ДНК сохранялась. Следовательно, мы имеем дело с достаточно специфическим процессом гелеобразования "внутри частицы", имеющей нанометрические параметры.

Предложенный подход был реализован экспериментально [1]. Было показано, что наномостики, состоящие из чередующихся молекул антрациклинового антибиотика дауномицина и ионов двухвалентной меди, соединяют молекулы ДНК, расположенные как в одном, так и в соседних квазинематических слоях. Такой способ гелеобразования существенно меняет свойства жидких частиц ХЖКД ДНК и позволяет формировать твёрдые частицы. Образование твёрдых частиц резко увеличивает амплитуду аномальной полосы в спектре КД в области поглощения хромофоров ДНК ($\lambda \sim 270$ нм), а также индуцирует появление аномальной полосы в области поглощения хромофоров дауномицина ($\lambda \sim 510$ нм), входящих в состав наномостиков (рис. 3).

Стабильность твёрдых частиц ДНК зависит от числа и свойств наномостиков, а не от осмотического давления раствора. В этом случае появляется возможность для иммобилизации твёрдых частиц на поверхности мембранных фильтров и определения их формы и размера (жидкостной характер упаковки молекул ДНК в исходных частицах ХЖКД не позволял это делать). Изображения твёрдых частиц в атомно-силовом микроскопе (АСМ) приведены на рис. 4. Форма частиц близка к сфероцилиндрической, и, хотя их размеры изменяются от 100–200 нм до 800–1000 нм, средний диаметр частиц лежит в пределах 400–500 нм, т.е. совпадает с размерами исходных частиц ХЖКД ДНК, оцениваемыми теорети-

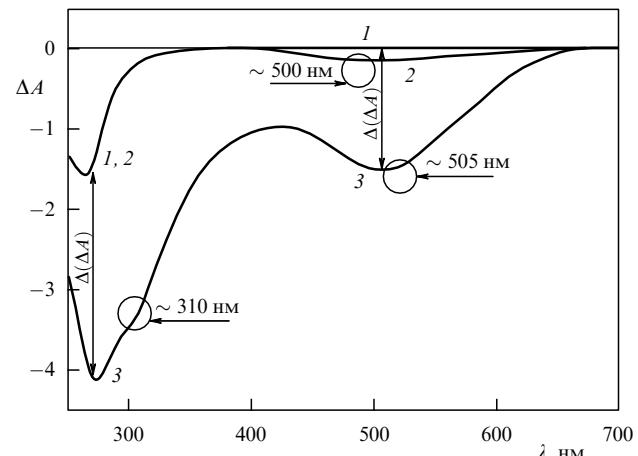


Рис. 3. Спектры кругового дихроизма ХЖКД ДНК до и после её обработки: 1 — спектр КД исходной ХЖКД ДНК, 2 — спектр КД той же ХЖКД ДНК после её обработки противоопухолевым антрациклиновым антибиотиком (дауномицином), 3 — спектр КД ХЖКД-комплекса (ДНК-дауномицин) после обработки CuCl_2 . $\Delta A = (A_L - A_R) \times 10^{-3}$ (в оптических единицах) — разность в поглощении излучения, циркулярно поляризованного влево (A_L) и вправо (A_R), длина оптического пути $l = 1$ см. $\Delta(\Delta A)$ — приращение полос в результате образования наномостиков.

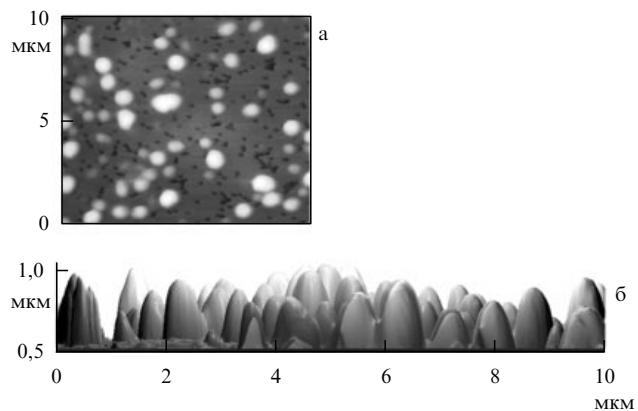


Рис. 4. Вид "твёрдых" частиц, сформированных в результате образования искусственных наномостиков между двухцепочечными ДНК в квазинематических слоях частиц ХЖКД и иммобилизованных на ядерном мембранным фильтре: (а) вид сверху, (б) вид сбоку. Изображения получены с помощью АСМ.

чески для случая растворов, имеющих фиксированное осмотическое давление (см. выше).

Результаты, полученные с помощью АСМ, позволяют оценить несколько параметров твёрдых частиц ДНК [2]. Было показано, что одна твёрдая частица ДНК содержит примерно $1,6 \times 10^4$ молекул ДНК, молекулярная масса одной твёрдой частицы $\approx (1,0-1,2) \times 10^{10}$ Да, т.е. достаточно близка к молекулярной массе исходных частиц ХЖКД ДНК, образующихся при фазовом исключении ($4,76 \times 10^{10}$ Да). Наконец, плотность упаковки азотистых оснований (хромофоров) ДНК составляет около 1 хромофора на 1 нм³. Эта оценка также важна, поскольку она показывает, что теоретические требования [6] для появления аномальной полосы в спектре КД сохраняются и в случае твёрдых частиц ДНК.

Таким образом, первый вариант позволяет создавать твёрдые частицы ДНК, пригодные для манипулирования ими.

3.1.2. Высаливание молекул ДНК внутри частиц ХЖКД.

Результат второго подхода к созданию твёрдых частиц ДНК иллюстрирует рис. 2.

Идея этого подхода может быть сформулирована следующим образом. *Соседние молекулы ДНК в квазинематических слоях частиц ХЖКД находятся в "растворимом" состоянии. Многозарядные катионы, диффундирующие в частицы дисперсии, могут вытеснять ионы натрия и эффективно нейтрализовать отрицательные заряды фосфатных групп молекул ДНК, резко понижая растворимость этих молекул (вплоть до выпадения ДНК в осадок — так называемого высаливания ДНК [3]. Взаимодействие даже между отдельными фрагментами соседних комплексов дц-ДНК—многозарядный катион может привести к формированию интегрированной (твёрдой) структуры, содержащей все молекулы ДНК, упорядоченные в квазинематических слоях частицы ХЖКД. Созданная структура будет существовать в отсутствие осмотического давления полимерсодержащего раствора.*

С физико-химической точки зрения, предлагаемый подход отличается от подхода, описанного в разделе 3.1.1, поскольку он основан не на химическом сшивании дц-молекул ДНК, а на инициировании гелеобразования в результате физического сшивания ДНК. Такое гелеобразование внутри частицы ХЖКД осуществляется в результате понижения растворимости молекул дц-ДНК (высаливания ДНК).

Для случая высаливания молекул ДНК особый интерес представляют катионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Во-первых, катионы РЗЭ нейтрализуют отрицательные заряды фосфатных групп ДНК, причём комплексы этих катионов с фосфатными группами практически нерастворимы (например, константа растворимости фосфата гадолиния составляет около 10^{-12} М). Во-вторых, взаимодействуя с парами оснований линейной дц-ДНК, эти катионы вызывают локальные нарушения её вторичной структуры, аналогичные известному В → Z-переходу [9], т.е. превращению правоспиральной формы молекулы ДНК (В-формы) в левоспиральную форму (Z-форму).

При разработке основ второго подхода к получению "твёрдых" частиц ДНК использовались соли гадолиния. Было показано [10, 11], что при определённой концентрации катионов гадолиния (Gd) в ПЭГ-содержащих ХЖКД ДНК-растворах происходит усиление отрицательной аномальной полосы в их КД-спектре. При этом неоднородная химическая природа пар оснований в молекулах ДНК такова, что взаимодействие катионов Gd с дц-ДНК в составе частиц ХЖКД приводит к локальным нарушениям вторичной структуры ДНК, которые проявляются в уменьшении (вплоть до полного исчезновения) характеристического пика на кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на фазах, сформированных из частиц ХЖКД ДНК, обработанных раствором соли Gd [12]. (Несмотря на исчезновение упорядоченного расположения соседних двухцепочных молекул ДНК в квазинематических слоях, хромофоры не выходят из плоскостей этих слоёв.)

Следует подчеркнуть, что увеличение амплитуды полосы КД происходит при высокой концентрации гадолиния в ПЭГ-содержащем растворе, при которой имеет место не только замещение ионов натрия ионами гадолиния в ближайшем окружении молекул дц-ДНК, но и сами молекулы дц-ДНК, фосфатные группы которых

образуют комплексы с ионами Gd, утрачивают свою растворимость (происходит высаливание молекул ДНК в частицах ХЖКД [10]). В этих условиях взаимодействие между соседними молекулами (фрагментами) ДНК в квазинематических слоях усиливается и приводит к формированию интегрированной структуры частицы ХЖКД. Высокая молекулярная масса такой частицы в сочетании с эффектом высаливания дц-ДНК делает интегрированную структуру несовместимой с ПЭГ-содержащим раствором и происходит превращение "жидких" частиц ХЖКД ДНК в "твёрдые" [1].

Такие частицы могут существовать в отсутствие осмотического давления ПЭГ-содержащего раствора, что и подтверждает их иммобилизация на поверхности ядерного мембранных фильтра. Из рисунка 5 видно, что частицы существуют как независимые объекты, что указывает на наличие у них некомпенсированного поверхностного заряда, предотвращающего их агрегацию. Средний размер "твёрдых" частиц, который лежит в пределах 400–500 нм (совпадает с размером исходных частиц ХЖКД ДНК), указывает на сохранение высокой плотности упаковки пар оснований (хромофоров) молекул ДНК в "твёрдых" частицах, образованных комплексами (ДНК–Gd).

Таким образом, второй вариант позволяет создавать "твёрдые" частицы ДНК, также пригодные для манипулирования ими. Отметим, что рассмотренные выше варианты охватывают практически все подходы к созданию "твёрдых" частиц ДНК, возможные с точки зрения физической химии полимеров.

3.2. Нанотехнологический подход

Развитие нанотехнологии открыло возможность ещё одного варианта создания "твёрдых" частиц ДНК.

В последние годы появился ряд обзоров [13–16], посвящённых исследованиям свойств жидких кристаллов низкомолекулярных соединений в присутствии наночастиц разного происхождения. В этих обзорах показано, что наночастицы разной природы не только являются совместимыми с жидкокристаллическими фазами низкомолекулярных соединений, но и при определённых условиях вызывают изменение структуры этих фаз. Такие исследования формируют новое, ещё не имеющее собственного названия, направление в нанотехнологии, которое открывает возможность направленного изменения оптических и электрооптических характеристик жидких кристаллов под действием наночастиц как "управляющих" добавок и создания на их основе материалов, обладающих новыми свойствами.

Появление этого направления (рис. 6) позволяет сформулировать идею нанотехнологического подхода к созданию "твёрдых" частиц ДНК следующим образом. *Молекулы дц-ДНК в квазинематических слоях частиц ХЖКД находятся в "растворимом" состоянии, и между этими молекулами имеется "свободное" пространство. Наночастицы, имеющие размер, сопоставимый с расстоянием между соседними молекулами дц-ДНК, могут заполнять свободное пространство, играя роль гомогенной среды, через которую осуществляется взаимодействие между дц-молекулами ДНК в квазинематических слоях. В этих условиях может сформироваться интегрированная структура, содержащая все молекулы ДНК, упорядоченные в квазинематических слоях частицы ХЖКД, и несовместимая с водно-полимерным раствором.*

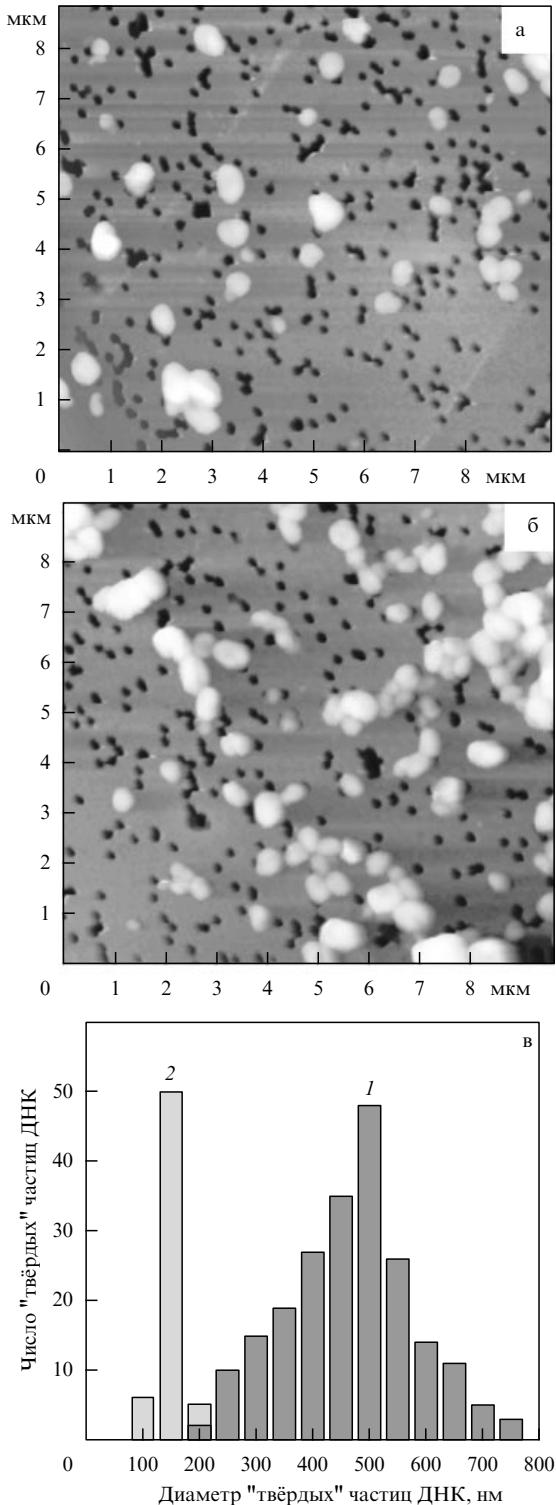


Рис. 5. (а, б) Двумерные ACM-изображения "твёрдых" частиц ДНК (при разных концентрациях), образованных при обработке частиц ХЖКД ДНК ионами Gd и иммобилизованных на ядерном мембранным фильтре. Небольшие тёмные области — отверстия в ядерном мембранным фильтре из полиэтиленфталата (ПЭТФ). (в) Распределение по размерам "твёрдых" частиц ДНК (1) и пор в ядерном мембранным фильтре (2).

С нанотехнологической точки зрения наибольший интерес вызывают наночастицы золота (nano-Au). Во-первых, nano-Au обладают уникальными химическими и физическими свойствами, зависящими от размера, фор-

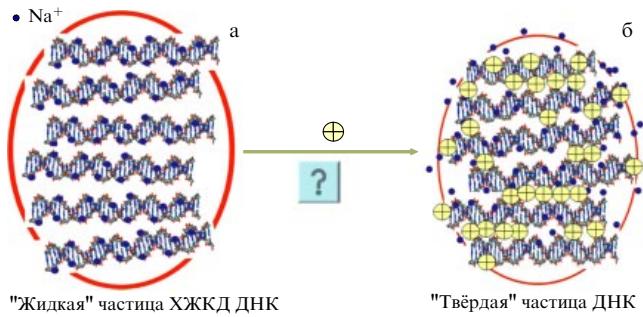


Рис. 6. Наночастицы (показанные кружками с крестом) с размером, сопоставимым с расстоянием между соседними молекулами дц-ДНК в жидкой частице ХЖКД ДНК (а), могут заполнять "свободное" пространство, играя роль гомогенной среды, через которую осуществляется взаимодействие между молекулами дц-ДНК в кванзинематических слоях частиц ХЖКД (б).

мы, структуры и их диэлектрического окружения [17]. Во-вторых, известно, что nano-Au могут образовывать ансамбли (агрегаты) вблизи поверхности линейных однокепочечных молекул ДНК. Показано, что образование ансамблей из nano-Au сопровождается формированием суперструктур, состоящих из чередующихся дц-молекул ДНК и nano-Au. Эти результаты свидетельствуют о том, что молекулы ДНК после взаимодействия с nano-Au могут образовывать планарные структуры, несмотря на наличие анизотропных свойств у исходных молекул ДНК. В-третьих, процесс сближения соседних nano-Au и образование агрегатов из таких наночастиц вблизи однокепочечных молекул ДНК приводит к усилению так называемой полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой области спектра поглощения и к взаимодействию между соседними "плазмонами" ("перекрытию плазмонов"), сопровождающемуся смещением полосы ППР в красную или синюю спектральные области в зависимости от ряда параметров (расстояния между частицами, размера и формы образующихся агрегатов, диэлектрической постоянной среды, наличия прослоек между соседними nano-Au и т.д.) [17].

Следует добавить, что ответ на вопрос о причинах, определяющих образование агрегатов из соседних nano-Au вблизи молекул ДНК, особенно nano-Au малого размера (5 нм и менее), в настоящее время отсутствует [13, 18]. Наконец, исследования действия nano-Au на свойства жидкких кристаллов или ЖКД дц-молекул ДНК находятся в начальной стадии [24], хотя результаты таких исследований интересны как с биологической [25], так и нанотехнологической точек зрения.

Спектры кругового дихроизма холестерических жидкокристаллических дисперсий, образованных из двух типов НК и обработанных nano-Au, показаны на рис. 7. Видно, что амплитуды аномальных полос резко уменьшаются при увеличении концентрации nano-Au в полимерсодержащем растворе (дзета-потенциал (электрокинетический потенциал) nano-Au лежит в пределах $-(30-40)$ мВ, т.е. наночастицы несут отрицательный заряд). Уменьшение амплитуды аномальной полосы начинается с критической концентрации nano-Au, составляющей приблизительно 1000 nano-Au на одну частицу ХЖКД ДНК, и зависит от размера наночастиц. Такое уменьшение оптической активности свидетельствует, со-

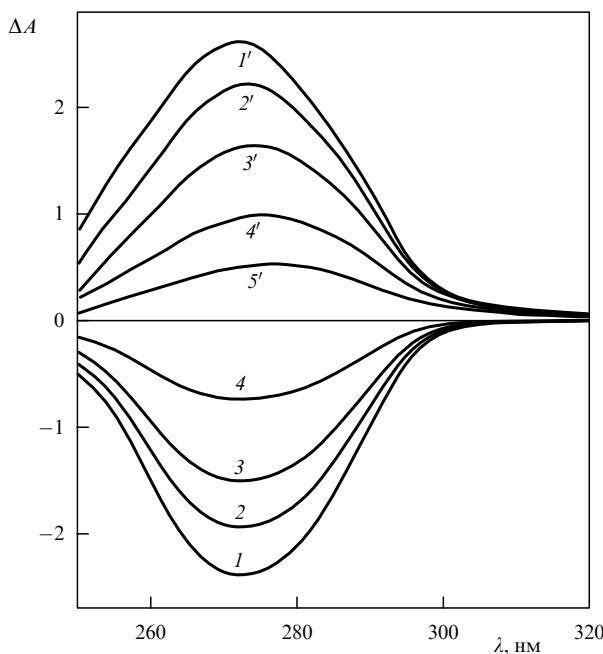


Рис. 7. Спектры кругового дихроизма ХЖКД двухцепочечной ДНК (кривые 1–4) и ХЖКД двухцепочечных молекул полиривонуклеотида ($\text{poly}(\text{I}) \times \text{poly}(\text{C})$) (кривые 1'–5'), обработанных наночастицами Au (2 нм) в разной концентрации; $C_{\text{DNA}} = C_{\text{poly}(\text{I}) \times \text{poly}(\text{C})} = 9 \text{ мкг мл}^{-1}$; $C_{\text{PEG}} = 150 \text{ мг мл}^{-1}$; $\Delta A = (A_L - A_R) \times 10^{-6}$ (оптические единицы), $l = 1 \text{ см}$.

гласно теории [6], о раскрутке пространственной спиральной структуры частиц ХЖКД, т.е. о нематизации их структуры, независимо от особенностей вторичной структуры нуклеиновых кислот. Таким образом, частицы ХЖКД ДНК, обработанные нано-Au, в отличие от "твёрдых" частиц ХЖКД ДНК другого происхождения, не обладают аномальной оптической активностью.

Отмеченный эффект уменьшения аномальной оптической активности является уникальным, поскольку ни одно из химически значимых веществ или биологически активных соединений, взаимодействующих с молекулами ДНК, упорядоченными в структуре частиц ХЖКД, не вызывает нематизации пространственной структуры этих частиц при комнатной температуре.

С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния был проведён структурный анализ фаз, сформированных из частиц ХЖКД ДНК и нано-Au. Этот анализ показал: а) рентгенографическая упорядоченность соседних молекул дц-ДНК в таких частицах не нарушается, и расстояние между молекулами, если и увеличивается, то незначительно [12]; б) в свободном пространстве между молекулами двухцепочечной ДНК, упорядоченными в квазинематических слоях частиц ХЖКД, присутствуют кластеры золота, линейный размер которых достигает 40–50 нм [21].

Образование кластеров золота между молекулами ДНК может сопровождаться, во-первых, нарушением пространственного расположения соседних квазинематических слоёв — в этих условиях спиральная закрутка слоёв в частице ХЖКД ДНК должна изменяться. Во-вторых, фиксация единичных нано-Au между соседними молекулами ДНК и формирование между ними протяжённых кластеров золота означает, что в результате действия нано-Au на частицы ХЖКД ДНК происходит

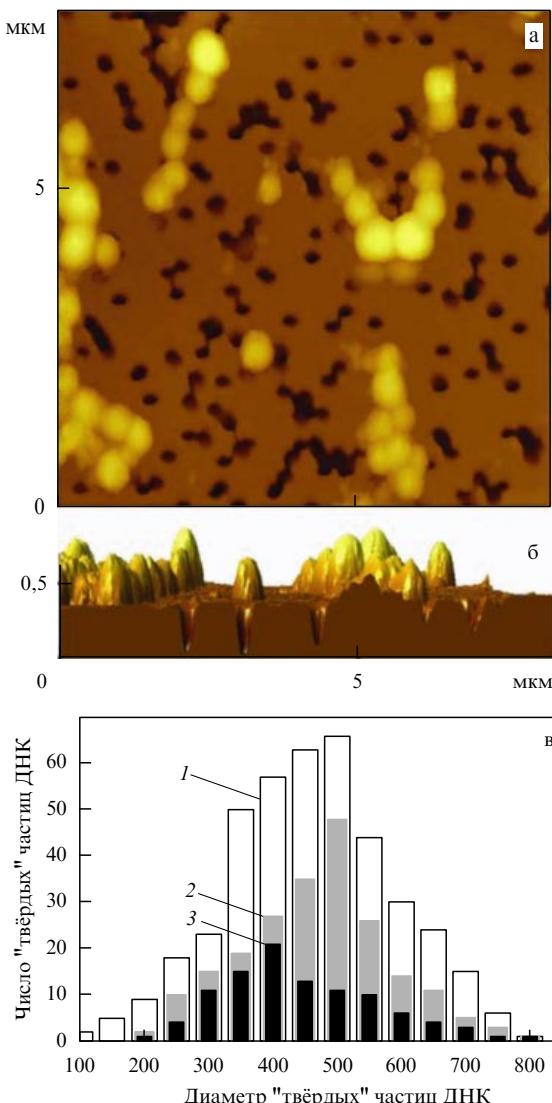


Рис. 8. В свободном пространстве между молекулами дц-ДНК, упорядоченными в квазинематических слоях частиц ХЖКД, присутствуют кластеры золота, размер которых может достигать 40–50 нм. (а) Двумерное АСМ-изображение "твёрдых" частиц ДНК, образованных при обработке частиц ХЖКД ДНК наночастицами золота и иммобилизованных на ядерном мембранным фильтре. (б) Вид тех же частиц сбоку. (в) Распределение по величине (диаметру) "твёрдых" частиц ДНК, полученных в результате: 1 — спинование молекул ХЖКД ДНК наномостиками, 2 — обработка частиц ХЖКД ДНК солями гадолиния, 3 — обработка частиц ХЖКД ДНК наночастицами золота.

их "металлизация". В-третьих, образование кластеров золота в свободном пространстве между молекулами ДНК, фиксированными в квазинематических слоях частиц ХЖКД ДНК, приводит к тому, что взаимодействие между этими молекулами, реализуемое как через единичные наночастицы, так и особенно через кластеры золота, усиливается и происходит физическое сшивание соседних молекул ДНК в квазинематических слоях. В этих условиях образуется интегрированная структура, которая включает в себя практически все молекулы ДНК одной частицы. Растворимость этой структуры, имеющей высокую молекулярную массу, уменьшается, и она становится несовместимой с ПЭГ-содержащим раствором. Стабильность интегрированной структуры

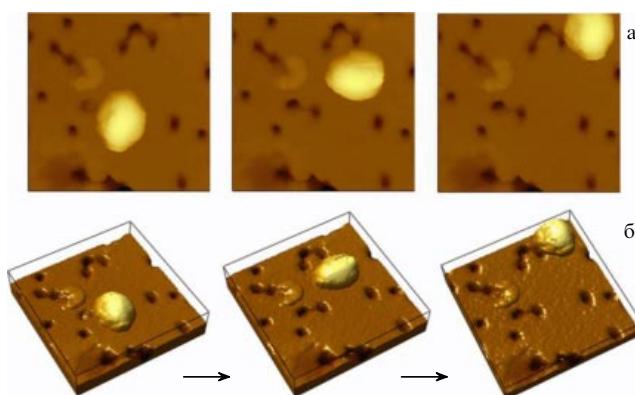


Рис. 9. Металлизированные частицы ХЖКД ДНК перемещаются по поверхности мембранныго фильтра при приближении кантилевера АСМ, и их можно фиксировать в определённых местах на фильтре: (а) двухмерное АСМ-изображение, (б) трёхмерное АСМ-изображение.

определяется не свойствами исходного раствора ПЭГ, а числом и свойствами единичных нано-Au и кластеров золота в её составе. Это означает, что происходит переход частиц ХЖКД ДНК из "жидкого" состояния в "твёрдое". "Твёрдая" (нерасторимая) структура может существовать даже в отсутствие высокого осмотического давления раствора (рис. 8).

"Твёрдые" металлизированные частицы комплексов (ДНК – нано-Au), в отличие от "твёрдых" частиц, сформированных в результате гелеобразования внутри частиц (см. раздел 3.1), слабо связаны с поверхностью ядерного мембранныго фильтра. Вследствие этого металлизированные частицы ХЖКД ДНК перемещаются по поверхности мембранныго фильтра при приближении кантилевера АСМ и их можно фиксировать в определённых местах на фильтре (рис. 9). Перемещение металлизированных частиц ХЖКД ДНК может представлять дополнительный интерес с нанотехнологической точки зрения, поскольку открывает возможность создания матриц, обладающих специфическими свойствами.

Таким образом, нанотехнологический вариант позволяет создавать "твёрдые" частицы ДНК, также пригодные для эффективного манипулирования ими.

4. Области применения жидких и твёрдых наноконструкций на основе двухцепочечных молекул нуклеиновых кислот и их комплексов

Уже сейчас можно говорить о следующих применениях наноконструкций на основе двухцепочечных молекул ДНК (РНК):

1. "Жидкие" наноконструкции на основе двухцепочечных молекул ДНК (РНК) (или их комплексов) представляют собой полифункциональные сенсорные элементы (биодатчики) для оптических аналитических систем (биосенсоров), позволяющих определять биологически активные соединения (БАС): антибиотики, генотоксики, наночастицы и т.д. — в лабораторных и физиологических жидкостях в задачах медицины (диагностика, фармакокинетика), экологии, биотехнологии.

2. "Твёрдые" наноконструкции, в которых концентрация ДНК (РНК) или "гостевых" молекул (БАС) превышает несколько сотен миллиграммов на 1 мл, могут быть

использованы в качестве носителей БАС, вводимых в состав этих структур, в *медицине (терапия), биотехнологии*, например в качестве носителей гадолиния при нейтрон-захватной терапии злокачественных новообразований.

3. "Твёрдые" наноконструкции с управляемыми физико-химическими свойствами, включённые в состав полимерных плёнок (гидрогелей), могут быть использованы в технике (*оптике, электронике*), в частности, в качестве вторичных стандартов оптической активности или фильтров, молекулярных сит и т.д.

Другие примеры практического применения "жидких" и "твёрдых" частиц ДНК, созданных на основе разных вариантов жидкокристаллического подхода, приведены в работах [1–3].

5. Заключение

Результаты изучения свойств жидкокристаллических дисперсий открывают дорогу для нового направления структурной нанотехнологии ДНК. Рассматривая разные варианты подхода к формированию "твёрдых" частиц ХЖКД ДНК с точки зрения структурной нанотехнологии, подчеркнём ещё раз ряд принципиальных моментов.

Во-первых, во всех вариантах в качестве "строительных" наноразмерных блоков выбирались молекулы ДНК, образующие квазинематические слои в частицах ХЖКД, причём молекулы ДНК рассматриваются просто как химические соединения, обладающие специфической пространственной структурой.

Во-вторых, во всех случаях использован процесс, который реализуется на нанометровых расстояниях между молекулами ДНК в квазинематических слоях (этот процесс можно условно назвать *гелеобразованием внутри частиц ХЖКД ДНК*).

В-третьих, все варианты жидкокристаллического подхода приводят к формированию интегрированной структуры ДНК, которая несовместима с ПЭГ-содержащим раствором.

Наконец, создаваемые интегрированные структуры ДНК, несмотря на постоянство их пространственных параметров, различаются не только по содержанию в них химически значимых веществ или биологически активных соединений, но и по своим специфическим свойствам.

Таким образом, жидкокристаллический подход к структурной нанотехнологии позволяет формировать "твёрдые" частицы ХЖКД ДНК (наноконструкции ДНК) с разными свойствами [2], которые могут найти самые разнообразные (иногда неожиданные) применения.

Благодарности. Представленные в данной статье результаты получены при финансовой поддержке Президиума РАН в рамках программы фундаментальных исследований "Фундаментальные науки — медицине" и Министерства образования и науки РФ (государственный контракт 14.527.12.0012).

Список литературы

- Yevdokimov Yu M, Salyanov V I, Skuridin S G *Nanostructures and Nanoconstructions Based on DNA* (Boca Raton, Fl.: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2012)

2. Yevdokimov Yu M et al. *Structural DNA Nanotechnology: Liquid-Crystalline Approach* (Kerala, India: Transworld Research Network, 2012); http://www.trnres.com/ebook/uploads/yuric/T_1358250432Yuri%20e-book.pdf
3. Yevdokimov Yu M et al. *DNA Liquid-Crystalline Dispersions and Nanoconstructions* (Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2011)
4. Dogic Z, Frenkel D, Fraden S *Phys. Rev. E* **62** 3925 (2000)
5. Belyakov V A et al. *Liquid Cryst.* **20** 777 (1996)
6. Yevdokimov Yu M et al. *The CD Spectra of Double-Stranded DNA Liquid-Crystalline Dispersions* (New York: Nova Science, 2011)
7. Goldar A, Thomson H, Seddon J M *J. Phys. Condens. Matter* **20** 035102 (2008)
8. Tager A A *Физикохимия полимеров* (М.: Химия, 1978); Tager A *Physical Chemistry of Polymers* (Moscow: Mir Publ., 1978)
9. Gersanovski D et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA Gene Struct. Express.* **824** 313 (1985)
10. Yevdokimov Yu M et al. *Int. J. Biol. Macromol.* **37** 165 (2005)
11. Yevdokimov Yu M et al. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2** (3) 281 (2011)
12. Shtykova E V et al. *Eur. Biophys. J.* **39** 1313 (2010)
13. Louis C, Pluchery O *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology* (London: Imperial College Press, 2012)
14. Hegmann T, Qi H, Marx V M *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **17** 483 (2007)
15. Nealon G L et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **8** 349 (2012)
16. Stamatoiu O et al. *Topics Current Chem.* **318** 331 (2012)
17. Дыкман Л А и др. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (М.: Наука, 2008)
18. Jin R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125** 1643 (2003)
19. Скуридин С Г и др. *Биол. мембрany* **28** (3) 191 (2011); Skuridin S G et al. *Biochemistry A Membrane Cell Biol.* **5** 191 (2011)
20. Захидов С Т и др. *Изв. РАН. Сер. биол.* (6) 645 (2013); Zakhidov S T et al. *Biol. Bull.* **40** 493 (2013)
21. Евдокимов Ю М и др. *Биофизика* **58** 210 (2013); Yevdokimov Yu M et al. *Biophysics* **58** 148 (2013)

PACS numbers: 42.62.Bc, 42.62.If, 42.65.Re,
63.20.kd, **63.20.-e**, 78.47.J-, 78.47.jg
DOI: 10.3367/UFN.0184.201406j.0672

Фемтосекундная спектроскопия перспективных материалов

С.В. Чекалин

1. Введение

Одним из наиболее мощных инструментов для исследования динамики и структуры различных материалов являются неразрушающие оптические методы, позволяющие сохранить в ходе исследования все функциональные свойства исследуемого образца. Очевидно, что в свойствах перспективных наноструктурированных материалов определяющую роль играет пространственное распределение компонентов наноструктур, их взаимная упаковка, а также их взаимодействие. В свою очередь информацию об этом можно получить, исследуя релаксационные свойства вещества. Нанометровые размеры субъединиц предполагают, что минимальные времена релаксации возбуждений лежат в фемтосекундном диапазоне. Поэтому фемтосекундная спектроскопия может использоваться для исследования и сертификации таких

С.В. Чекалин. Институт спектроскопии РАН,
Троицк, Москва, РФ
Email: chekalin@isan.troitsk.ru

материалов. Это было продемонстрировано в экспериментах по сверхбыстрой спектроскопии фотоиндуцированных процессов в наноструктурах фуллерен–металл различных типов [1, 2], где обнаружена сильная зависимость наблюдавшейся релаксации не только от соотношения количеств металла и фуллерена, но и от их взаимной упаковки в образцах.

Почти четыре последних десятилетия из сорока пяти летней истории Института спектроскопии РАН (ИСАН) связано со сверхбыстрой спектроскопией с помощью ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) [1]. Работы по применению УКИ в научных исследованиях начались в 1973 г. с пикосекундными лазерами (см. [3] и приведённые там ссылки). Тогда же был понят механизм генерации фемтосекундных импульсов при самофокусировке излучения в активном элементе [4], используемый в твердотельных лазерах "третьего поколения" [5], получивших в настоящее время наибольшее распространение. Первый в СССР фемтосекундный генератор УКИ на красителе был запущен в ИСАН [6] в 1979 г., однако потребовалось ещё несколько лет для создания аппаратуры, позволившей провести первый эксперимент по исследованию сверхскоростной динамики с фемтосекундным временным разрешением [7]. В начале 2004 г. современная, использующая лазеры третьего поколения, фемтосекундная техника, появившаяся в ИСАН благодаря поддержке РАН и других организаций, была собрана в единый уникальный спектрометрический комплекс в Центре коллективного пользования (ЦКП) [1]. Это позволило начать совместные эксперименты со многими российскими институтами, круг которых в настоящее время непрерывно расширяется, как и экспериментальные возможности комплекса.

2. Фемтосекундный лазерный комплекс Центра коллективного пользования Института спектроскопии РАН

Лазерный комплекс ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАН подробно описан в [1], поэтому упомянем только о расширении его возможностей за прошедшие восемь лет.

1. Выходная энергия лазерного импульса на длине волны 800 нм увеличилась до 4 мДж, а длительность импульса сократилась до 30 фс.

2. Запущен терагерцевый канал (см. раздел 4.2).

3. Запущена схема возбуждения–зондирования на основе фотоионизационного времязадерживающего масс-спектрометра, сопряжённого с импульсным сверхзвуковым соплом для исследования динамики кластеров (см. раздел 3.1.3).

4. Разработаны одноканальные системы регистрации для видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов с чувствительностью до 10^{-5} .

5. Созданы нанолокализованные источники электронов, ионов и рентгеновского излучения на основе микрокапилляров с возможностью перемещения в пространстве с нанометровой точностью (см. разделы 3.3, 4.1).

3. Эксперименты на оборудовании Центра коллективного пользования

В основных начатых и планируемых в ближайшем будущем экспериментах можно выделить два главных

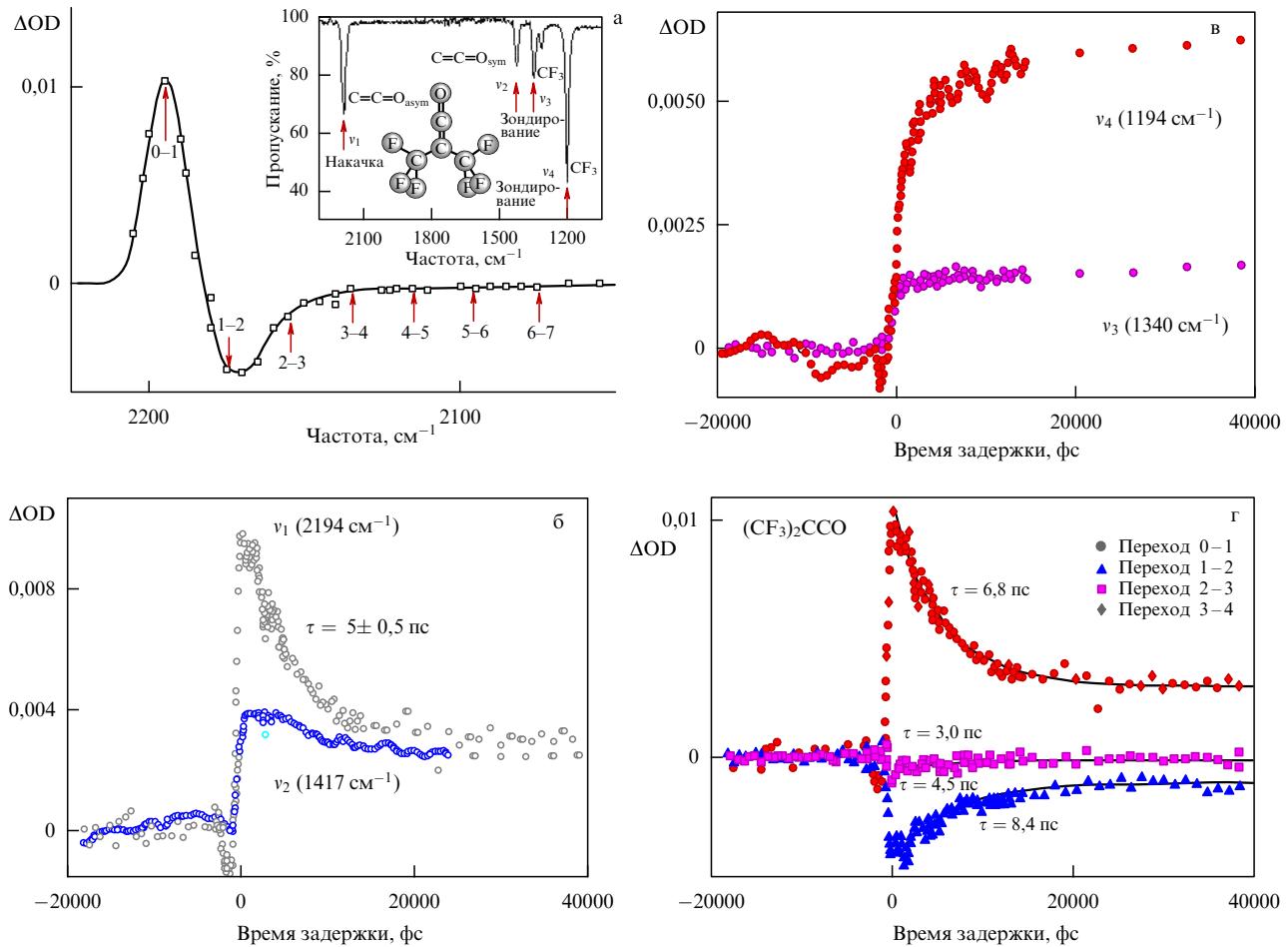


Рис. 1. Молекула $(CF_3)_2CCO$: (а) разностный спектр наведённого поглощения ΔOD для задержки между импульсами накачки и зондирования $\tau_d = 1$ пс при возбуждении и зондировании различных переходов моды v_1 , обозначенных на рисунке (OD — от англ. optical density — оптическая плотность); на вставке: линейный спектр поглощения. (б, в) Динамика ΔOD при возбуждении моды v_1 и зондировании на колебательном переходе 0–1 различных колебательных мод. (г) Динамика ΔOD на различных колебательных переходах моды v_1 молекулы $ICF_2C = OF$, сплошные кривые — однокомпонентная аппроксимация.

направления. Первое связано с исследованием фемтосекундной динамики разнообразных объектов и перспективных материалов методами возбуждения – зондирования. Аппаратура ЦКП позволяет проводить такого рода эксперименты с использованием как ультракоротких оптических и инфракрасных (200–10000 нм), так и терагерцевых (0,5–10 ТГц) импульсов, а также нанолокализованных электронных и ионных сгустков и импульсов мягкого рентгеновского (МР) диапазона. Второе направление связано с исследованиями, в результате которых можно существенно расширить возможности лазерного комплекса ЦКП. Это получение ультракоротких электронных, ионных и рентгеновских пучков, эффективное преобразование в терагерцевый диапазон, дифракционное деление импульсов, поиск оптимальных режимов преобразования в суперконтинуум и генерация "световых пуль". В последнее время ведётся также интенсивная работа по созданию четырёхмерного (4D) микроскопа.

3.1. Исследование фемтосекундной динамики в свободных молекулах и молекулярных комплексах

3.1.1. Динамика распада при селективном возбуждении молекул на частотах фундаментальных колебаний основных связей ИК-излучением фемтосекундной длительности

в газовой фазе. Возбуждение одного из фундаментальных колебаний за времена, меньшие характерных времён для внутримолекулярного колебательного перераспределения (Intramolecular Vibrational energy Redistribution, IVR), позволяет рассчитывать на инициацию фотохимических реакций, селективных по связи или группе связей. В наших предыдущих экспериментах [8] не удалось реализовать селективное многофотонное (МФ) возбуждение обертонных переходов моды v_1 С–Н-связей в CF_2HCl , так как при требуемой для этого интенсивности ≈ 100 ТВт cm^{-2} основным механизмом возбуждения молекулы оказалась полевая ионизация. Расширение ИК-спектрального диапазона комплекса позволило селективно возбуждать фундаментальные колебания основных связей молекул и исследовать динамику внутримолекулярных процессов после ИКМФ-возбуждения. В экспериментах [9–13], проведённых совместно с группой Е.А. Рябова, методом ИК-накачки и ИК-зондирования исследована колебательная динамика в группе молекул с хромофорной связью $C=O$, возбуждаемой фемтосекундным излучением с длиной волны 4,6–5,8 мкм.

Наблюдалось селективное МФ-возбуждение моды $v_1 = 2194$ cm^{-1} молекулы $(CF_3)_2CCO$ вплоть до уровня $v = 7$ (≈ 15000 cm^{-1}) (рис. 1а) с характерным временем

Таблица. Характерные времена внутримолекулярной релаксации τ_{IVR} на колебательном переходе 0–1 для исследованных молекул при возбуждении в них колебания связи C=O

Молекула	$\nu_{\text{C=O}}, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{IVR}}, \text{пс}$
C ₄ F ₉ COI	1793	$2,4 \pm 0,3$
(CF ₃) ₂ CO	1804	$3,5 \pm 0,5$
(CF ₃) ₂ CCO	2194	$5,0 \pm 0,3$
ICF ₂ COF	1880	$6,8 \pm 0,2$
H ₃ C–COOC ₂ H ₅	1756	$8,0 \pm 0,3$
H ₂ C=CH–COOC ₂ H ₅	1751	$8 \pm 1,5$ 80 ± 15
HCOOC ₂ H ₅	1750	20 ± 1
Fe(CO) ₅	2014	1000 ± 300
Cr(CO) ₆	2000	1500 ± 500

релаксации $\tau_{\text{IVR}} = 5 \pm 0,3$ пс (рис. 1б). "Мгновенный" ($\tau \ll \tau_{\text{IVR}}$) сигнал наведённого поглощения АOD появлялся и в нерезонансных модах v_2 , v_3 и v_4 (рис. 1б, в), но соответствующие времена релаксации, а также знак изменения оказались различными для разных мод, что связано с различием путей и характера миграции колебательной энергии.

Для карбонилов железа и хрома характерные τ_{IVR} на колебательном переходе 0–1 на 2–3 порядка отличаются от времён внутримолекулярной релаксации остальных исследованных молекул (см. таблицу). Анализ полученных результатов обнаружил корреляцию между τ_{IVR} и плотностью четырёхчастотных резонансов Ферми в окрестности 1-го возбуждённого колебательного уровня [13]. Наблюдавшееся для ICF₂COF уменьшение τ_{IVR} при увеличении уровня колебательного возбуждения молекулы (рис. 1г) также связано с возрастанием плотности состояний.

3.1.2. Образование микроструктурированных поверхностных плёнок при воздействии ИК-лазерного фемтосекундного излучения на многоатомные молекулы. В ходе экспериментов в газовой фазе обнаружен эффект образования на поверхности диэлектрических подложек из BaF₂ и LiF микроструктур, возникающих в результате распада молекул под действием ИК-лазерного фемтосекундного излучения. В молекулах карбонилов металлов Fe(CO)₅ и Cr(CO)₆ образование таких плёнок начиналось с ИКМФ-диссоциации молекул в газовой фазе [12, 14, 15]. Однако в аналогичных экспериментах с молекулой (CF₃)₂CCO и рядом других молекул, в том числе кремнийодержащих, при резонансном воздействии ИК-лазерного фемтосекундного излучения с интенсивностью вплоть до $I \approx 2,5 \text{ ТВт см}^{-2}$ на колебание связи C=C=O распада молекул в газовой фазе обнаружено не было. Тем не менее рост микроструктур наблюдался при меньшей на порядок интенсивности излучения, $\sim 10^{11} \text{ Вт см}^{-2}$ [12, 16], причём не только при резонансном воздействии, но и при воздействии на длинах волн из всего исследованного диапазона 3,3–5,4 мкм. Анализ экспериментальных данных показывает, что разложение молекул происходит в физически адсорбированном слое, предположительно в результате ионизации электронами, ускоренным электрическим полем лазерного излучения в приповерхностном слое диэлектрической подложки. Это согласуется с наблюдаемым падением эффективности роста микроструктур при увеличении потенциала ионизации исследуемых молекул [12, 16].

3.1.3. Распад молекулярных нанокластеров при их МФ-возбуждении фемтосекундным лазерным импульсом.

Внутрикластерные реакции с образованием I₂ и I₂⁺ наблюдались при наносекундном ультрафиолетовом (УФ) возбуждении кластеров алкилов йодидов [17], однако их скорости удалось измерить только при возбуждении (CF₃I)_N УФ-фемтосекундными импульсами [18, 19]. В качестве источника кластерных пучков использовалось импульсное сверхзвуковое сопло. Образующиеся свободные молекулы ионизировались зондирующим импульсом на длине волны 266 нм с регулируемой задержкой t_d и детектировались фотоионизационным времязпрётным масс-спектрометром.

В результате обнаружено, что при ионизации кластеров фемтосекундным излучением наблюдаются гораздо более широкий набор ионных продуктов и существенно более крутые зависимости их выхода от интенсивности излучения, чем при ионизации наносекундными импульсами с той же длиной волны.

Прямое наблюдение кинетики образования молекулярного иона I₂⁺ в процессе фемтосекундной ионизации кластеров (CF₃I)_n обнаружило два характерных времени, соответствующих двум возможным каналам реакции. Первый канал с характерным временем $\tau_1 \approx 1$ пс реализуется непосредственно в исходном кластере для специфических "димероподобных" конфигураций, в которых два атома йода соседних молекул CF₃I находятся на наименьшем расстоянии. Во втором канале структуры, благоприятные для образования I₂⁺, формируются за время $\tau_2 \approx 7$ пс в результате внутрикластерной структурной перестройки, инициированной импульсом наакчи.

В той же схеме впервые были получены данные по внутримолекулярной и внутрикластерной динамике при возбуждении колебательных степеней свободы фемтосекундными импульсами ИК-диапазона [20].

3.2. Исследование фемтосекундной динамики в конденсированных средах при возбуждении и зондировании в широком спектральном диапазоне

Фотоиндуцированный отклик при возбуждении и зондировании на одной и той же длине волны ("вырожденная" схема) не позволяет однозначно определить эволюцию неравновесного состояния. В экспериментах, проводимых в ИСАН, используется широкополосное зондирование импульсами суперконтинуума или параметрически преобразованными импульсами. Кроме того, оборудование ЦКП ИСАН позволяет проводить исследования при разных длинах волн возбуждающего импульса, что существенно обогащает получаемую информацию.

3.2.1. Исследование сверхбыстрой динамики электронов и когерентных фононов в монокристалле висмута. Поглощение энергии фемтосекундных лазерных импульсов электронами вещества за промежуток времени, малый по сравнению с характерным периодом движения атомов, сильно изменяет межатомный потенциал. Это приводит к таким эффектам, как нетепловое плавление, сверхбыстрые структурные переходы в твёрдой фазе, а также к генерации когерентных фононов (КФ) — интенсивных согласованных колебаний атомов с частотой фононной моды. Необходимым условием возбуждения КФ является наличие комбинационно-активных переходов на соответствующих частотах и возбуждающего

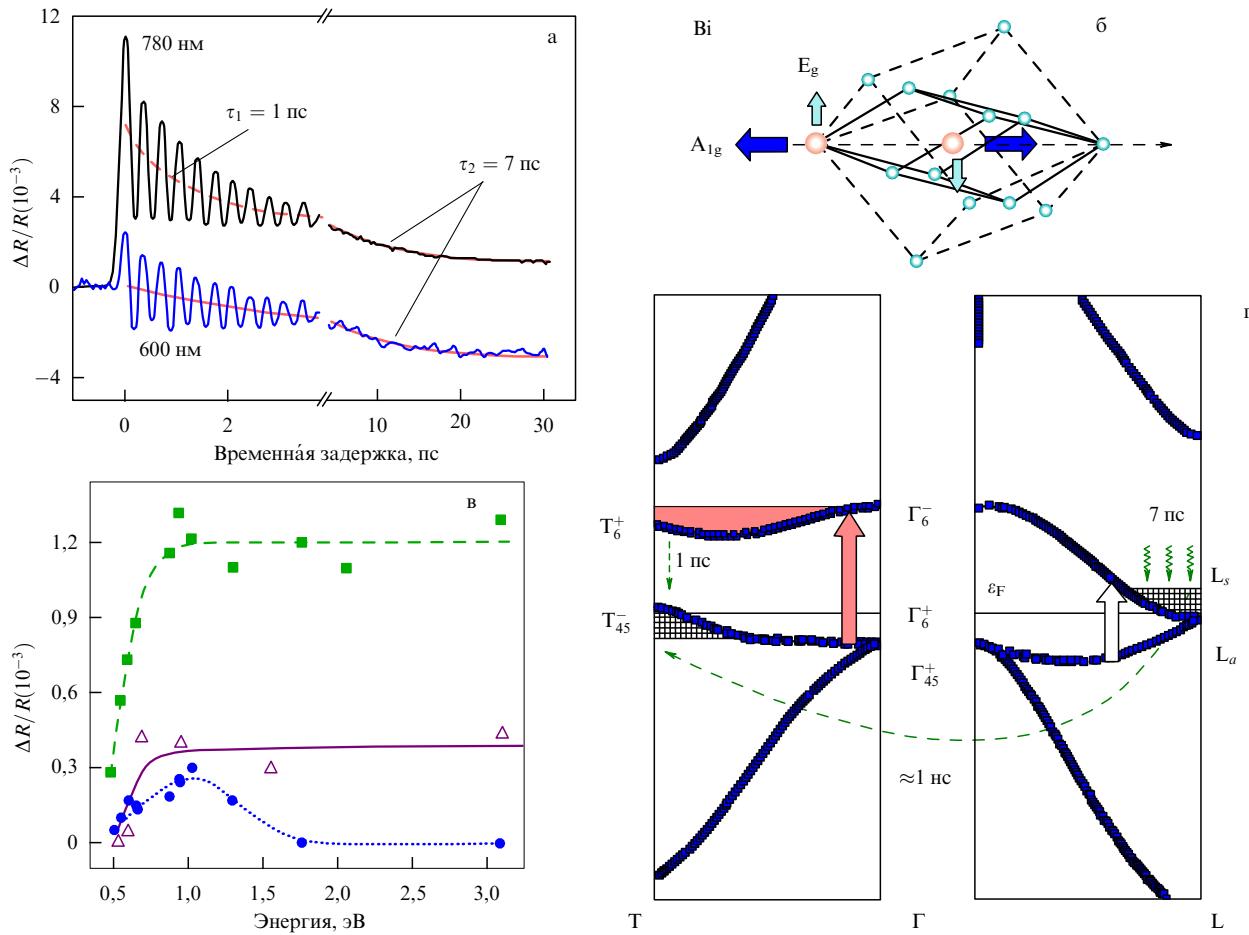


Рис. 2. (а) Фотоиндукционный отклик висмута на длинах волн 600 и 780 нм (возбуждение на длине волн 400 нм, 1,3 мДж см⁻²). Сплошная кривая соответствует медленной компоненте $(\Delta R/R)_{\text{mon}}$, штриховая — быстрой. (б) Кристаллическая структура монокристалла висмута. Стрелками показаны направления движения атомов элементарной ячейки (изображены большими шарами) при колебаниях в полносимметричной A_{1g} -моде и дважды вырожденной E_g -моде. (в) Амплитуды КФ A_{1g} (квадраты), E_g (кружки) и 1-пикосекундной компоненты $A_{\sigma 1}$ (треугольники) как функции энергии кванта возбуждения. (г) Фрагмент зонной структуры висмута с идентификацией различных групп электронов. Тёмная жирная стрелка показывает резонансное возбуждение электронов, приводящее к появлению 1-пикосекундной компоненты и генерации A_{1g} -фононов. Светлая жирная стрелка иллюстрирует "внутризонные" переходы, вызывающие только накопление зарядов вблизи уровня Ферми. Заштрихованные области обозначают возбуждённые электроны (L -точка) и дырки (T -точка) с наносекундным временем жизни.

импульса с длительностью, меньшей периода осцилляций. Детектирование КФ позволяет получать ценную информацию о сверхбыстрых процессах в конденсированных средах, недоступную для стационарной спектроскопии.

Висмут оказался, благодаря большой величине деформационного потенциала, одним из первых непрозрачных твёрдых тел, в которых возбуждались КФ-моды A_{1g} (противофазные смещения атомов вдоль тригональной оси) (рис. 2). Хотя все предыдущие эксперименты проводились по "вырожденной" схеме, при достаточно высоких интенсивностях возбуждения наблюдался ряд интересных эффектов, в частности возникающее в момент возбуждения "смягчение" частоты осцилляций.

В наших экспериментах [21–25] фотоиндукционный отклик висмута $\Delta R/R(t)$ (относительное изменение коэффициента отражения) впервые был исследован в диапазоне длин волн возбуждения и зондирования от видимого до ближнего инфракрасного. Сигнал (рис. 2а) состоял из совокупности затухающих со скоростью γ осцилляций, вызванных КФ с частотой v_A , и монотонного отклика $(\Delta R/R)_{\text{mon}}$, отражающего релаксацию фо-

товозбуждённых носителей заряда и некогерентные (нетепловые) решёточные процессы:

$$\frac{\Delta R}{R} = A \exp(-\gamma t) \cos(v_A(t)t) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{mon}}, \quad (1)$$

здесь A — амплитуда осцилляций. Оказалось, что $(\Delta R/R)_{\text{mon}}$ затухает с тремя характерными временами: $\tau_1 = 1,0 \pm 0,3$ пс, $\tau_2 = 7,0 \pm 0,5$ пс и существенно большим (1,5 нс по нашим измерениям) временем, которое для $(\Delta R/R)_{\text{mon}}$ считается бесконечным,

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{mon}} = \sigma_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \sigma_3. \quad (2)$$

Это означало, что в результате возбуждения лазерным импульсом в висмуте возникает три группы неравновесных электронов с существенно различными скоростями релаксации. Так как при оптическом зондировании динамика КФ и их затухание измеряется только через электронный компонент, обладающий собственной сложной динамикой, полученные данные сравнива-

лись с результатами работ по зондированию фотовозбуждённого висмута рентгеновским излучением ультракороткой длительности, позволяющим непосредственно детектировать положение атомов. Аналогичность характерных времён релаксации величины затухания и сдвига частоты когерентных осцилляций, измеренных при эквивалентных условиях возбуждения [22], доказывает, что зондирование фемтосекундными лазерными импульсами оптического диапазона даёт ту же информацию о КФ в висмуте, что и рентгеновские измерения, но с лучшими времененным разрешением и чувствительностью.

Было обнаружено, что характерное время релаксации мгновенной частоты A_{1g} -колебаний от 2,7 ТГц в момент возбуждения на длине волн 800 нм (при мощности 1,2 мДж см^{-2}) к равновесному значению 2,93 ТГц, полученному в экспериментах по комбинационному рассеянию, совпадает с характерным временем релаксации быстрой компоненты τ_1 монотонного отклика (2). Это свидетельствует о сильной связи между фононной модой A_{1g} и группой электронов с 1-пикосекундной динамикой, так как эффект "смягчения частоты" связан с влиянием возбуждённых электронов на межатомный потенциал кристалла висмута. Данное предположение подтвердилось в экспериментах по исследованию динамики релаксации КФ в висмуте при возбуждении в спектральном диапазоне 400–2300 нм [24, 25], продемонстрировавших одинаковую спектральную зависимость амплитуды A КФ A_{1g} и σ_1 . Значительный спад эффективности генерации КФ при энергии кванта $< 0,7$ эВ (рис. 2в) связан с возбуждением в этом случае неравновесных электронов и дырок соответственно в точках L и T вблизи уровня Ферми (рис. 2г), слабо связанных с решёткой. При этом релаксация с характерным временем ≈ 1 нс представляет собой их непрямую рекомбинацию, а некогерентная динамика с характерным временем ≈ 7 пс связана с нагревом кристаллической решётки.

При переходе к более низким плотностям энергии возбуждения (порядка 0,1 мДж см^{-2}) наряду с полносимметричной A_{1g} -модой наблюдалась и дважды вырожденная фононная мода E_g . Спектральная зависимость эффективности генерации A_{1g} -моды осталась такой же, как и в предыдущих экспериментах. Однако начиная с $\lambda \sim 800$ нм амплитуда E_g -моды начинает возрастать, достигая максимума вблизи $\lambda = 1300$ нм (≈ 1 эВ) (рис. 2в), что соответствует спектральной зависимости сечения комбинационного рассеяния. Сравнение спектральных зависимостей амплитуды КФ E_g и A_{1g} и сечений комбинационного рассеяния показало, что механизмы генерации КФ разной симметрии различны. Установлено, что при генерации КФ A_{1g} механизм смещения положения равновесия является основным и он не может быть сведён к резонансному комбинационному рассеянию, ответственному за когерентное возбуждение низкосимметричных фононных мод.

3.2.2. Динамика релаксации фотовозбуждения в проводящих полимерах. Методом широкополосного фемтосекундного возбуждения – зондирования исследованы особенности релаксации первично дипированной полуокисленной формы полианилина — эмеральдина, являющейся, согласно [26], металлическим состоянием с наполовину заполненной зоной проводимости. Главной задачей эксперимента было выяснение вопроса о природе первичных фотовозбуждений в этом полимерном мате-

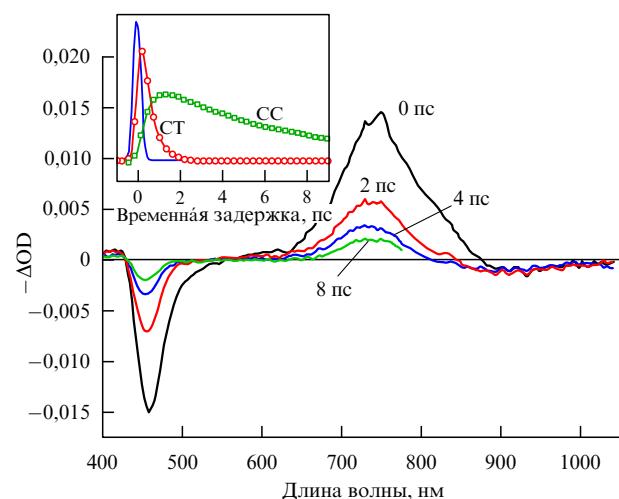


Рис. 3. Разностные спектры пропускания первично дипированного полианилина, измеренные при указанных на рисунке значениях задержек, при возбуждении фемтосекундными импульсами с длинами волн 400 и 800 нм. На вставке: результаты обработки данных эксперимента методом *Global Analysis*. Сплошная кривая — корреляционная функция возбуждающего и зондирующего импульсов, две другие зависимости характеризуют динамику образования и распада экситонов с переносом заряда (СТ) и свободных носителей (СС).

риале при возбуждении в полосах 400 и 800 нм. В разностных спектрах наблюдались три ярко выраженных особенности: выцветание полосы 750 нм, фотоиндированное поглощение с центром около длины волн 460 нм и на длинах волн в интервале 850–1050 нм [27] (рис. 3). Обработка результатов эксперимента (см. вставку на рис. 3) показала, что динамика полосы 750 нм связана с экситонами, более длинноволновая часть отражает появление носителей заряда, но основные изменения в разностном спектре связаны с электрическими полями [28]. Вблизи нулевого времени задержки это электрическое поле возбуждающего импульса (эффект Штарка в переменном поле), при больших задержках источником электрического поля являются свободные электрические заряды, возникающие при диссоциации экситонов с характерным временем ≈ 1 пс и рекомбинирующие за 7 пс. Установлено, что не более 1% экситонов, возникших в результате лазерного возбуждения, распадается на отдельные заряженные квазичастицы, остальные быстро рекомбинируют.

В результате показано, что первичным фотопродуктом являются не носители заряда, а нейтральные экситоны с переносом заряда, что делает предпочтительным использование концепции молекулярного кристалла вместо зонной модели.

3.3. Эксперименты с фотоэлектронами

3.3.1. Лазерный проекционный микроскоп (ЛПМ). Идея замены в схеме микроскопа Мюллера полевой эмиссии, непригодной для исследования сложных органических молекул из-за искажения их структуры вплоть до разрушения в сильных электрических полях, гораздо более "мягкой" фотоэмиссией электронов (ионов) лазерным излучением, была выдвинута В.С. Летоховым [29] в 1975 г. Предложенный метод, наряду с пространственным разрешением, позволял получить спектральную селективность, так как электроны (или ионы), форми-

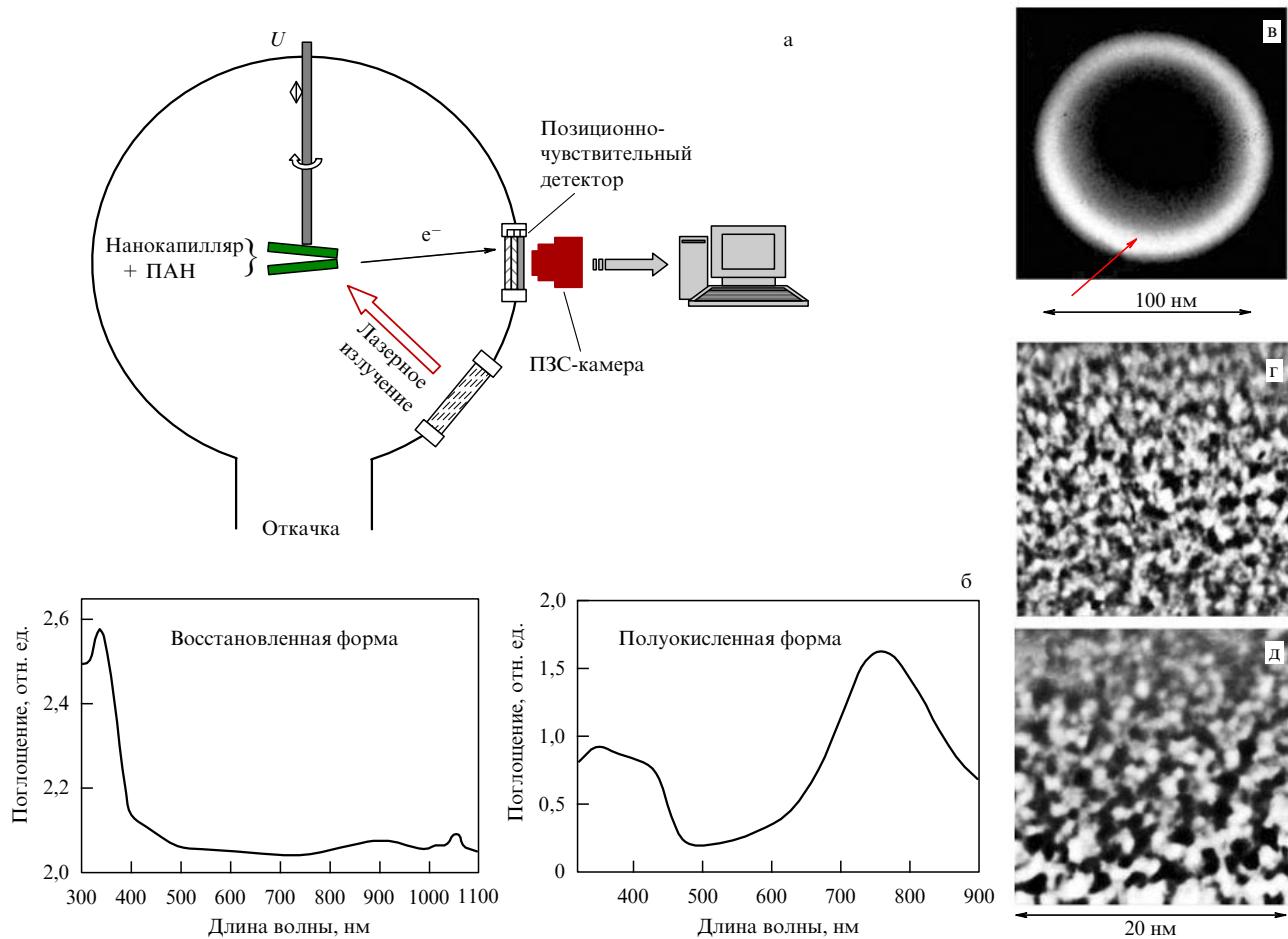


Рис. 4. (а) Схема эксперимента по обнаружению наномасштаба редокс-гетерогенности ПАН на проекционном наноапертурном микроскопе. (ПЗС — прибор с зарядовой связью.) (б) Характерные спектры поглощения восстановленной и полуокисленной форм ПАН. (в) Фотоэмиссионное изображение апертуры капилляра. (г, д) Увеличенные фрагменты изображения, приведённого на рис. в, при облучении на длинах волн 400 и 800 нм соответственно.

ирующие изображение, могут образовываться при селективном лазерном возбуждении с последующей ионизацией участка молекулы с определённой молекулярной связью. При этом радиальное статическое электрическое поле в ЛПМ выполняет лишь "транспортную" функцию. Использование ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) могло обеспечить и сверхвысокое временное разрешение. Кроме того, высокая интенсивность УКИ при сравнительно малой энергии даёт возможность осуществить лазерно-индукцию многофотонную эмиссию при минимальном тепловом нагреве образца.

Фотоионные изображения с увеличением $\approx 10^3$ при селективном возбуждении молекул красителя с помощью УКИ были получены экспериментально [30, 31]. Однако довольно низкое пространственное разрешение, определяемое разбросом кинетической энергии десорбированных с поверхности молекулярных фотоионов (на уровне 10 эВ), а также разрушающий характер исследования серьёзно ограничивают возможности такого метода. Поэтому предпочтительным оказался фотоэлектронный режим ЛПМ.

В 2004 г. было предложено использовать вместо классической иглы кварцевый нанокапилляр. После нанесения на такой капилляр проводящего слоя к нему можно подвести электростатический потенциал и исследовать образец методом фотоэлектронной наноапертурной ЛПМ [32, 33]. Кроме того, удалось приготовить

посредством пропускания через нанокапилляр пространственно сжатые электронные и ионные сгустки [34–36], а также сконцентрировать рентгеновское излучение [37]. Это позволяет создать нанолокализованный источник электронов, ионов или МР-излучения, пригодный для прецизионного перемещения вдоль поверхности с помощью вакуумного пьезотранслятора (сканирующая вакуумная микроскопия) [38].

Воздействие интенсивного острофокусированного лазерного излучения ультракороткой длительности на фотоэлектронный пучок приводит к импульсному рассеянию пролетающих в световом поле электронов под действием на них силы Гапонова–Миллера [39]. Это вместе с использованием проекционного принципа позволяет совмещать пространственное и временное разрешение в одном эксперименте [40].

3.3.2. Проекционная наноапертурная микроскопия органического проводящего полимера полianiлина. Известно, что редокс-гетерогенные структуры (контактирующие между собой участки с различной степенью окисления) оказывают сильное влияние на величину электропроводности полianiлина (ПАН) — наиболее перспективного представителя электропроводящих полимеров (см. раздел 3.2.2). Редокс-гетерогенность полуокисленной формы ПАН на макроскопическом уровне обнаружена с помощью кельвин-микроскопии [41]. В экспериментах с

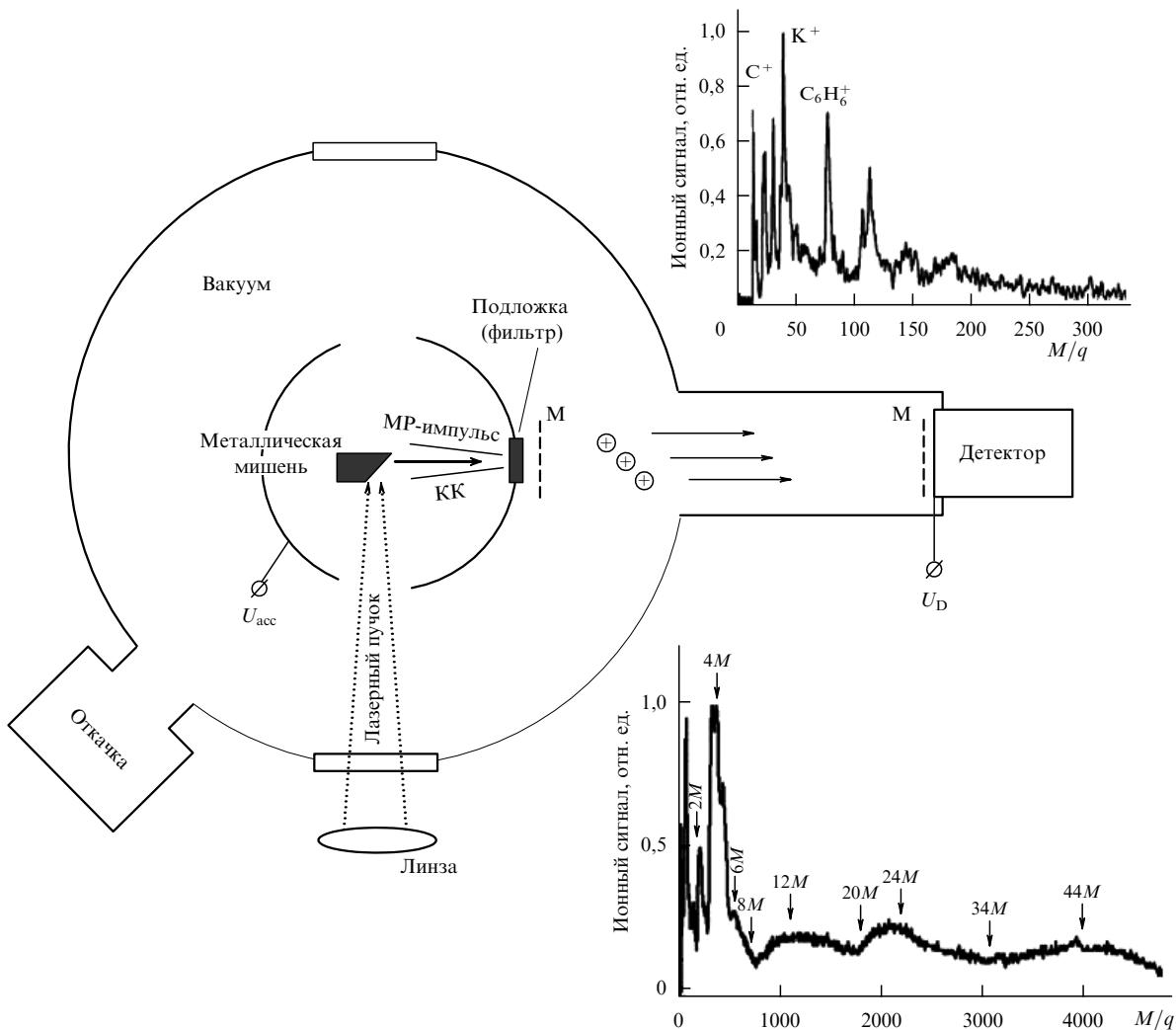


Рис. 5. Схема эксперимента. Органический полимер ПАН нанесён на майларовую подложку толщиной 3 мкм со 120-нанометровым золотым напылением, играющим роль фильтра МР-излучения (200–250 эВ): КК — кварцевый капилляр с выходной апертурой 100 нм; М — заземлённые металлические сетки, U_{acc} — ускоряющее напряжение, U_d — напряжение на детекторе. Масс-спектр в верхней части рисунка получен при десорбции 800-нанометровым импульсом (нет тяжёлых масс), M/q — отношение массы иона (в атомных единицах массы) к кратности его заряда, масс-спектр в нижней части рисунка получен при десорбции МР-импульсом, здесь M — масса молекулярного иона ПАН (масштабы по горизонтальным осям существенно различаются).

nanoапертурным ЛПМ визуализирована структура ПАН и обнаружена его редокс-гетерогенность в нанометровом масштабе, что представляет значительный теоретический и практический интерес [42].

В качестве остряя в микроскопе использован коммерчески доступный 100-нанометровый кварцевый капилляр с нанесённым на него слоем полимера, к которому подводится электрический потенциал $U = -3500$ В (рис. 4а). В камере поддерживается безмасляный вакуум на уровне 10^{-7} мм рт. ст. Кончик капилляра облучается лазерными импульсами длительностью менее 100 фс с длинами волн $\lambda_1 \approx 400$ нм или $\lambda_2 \approx 800$ нм. Фотоэмиссионное изображение апертуры капилляра (рис. 4в), зарегистрированное с помощью позиционно-чувствительного детектора, позволяет определить коэффициент пространственного увеличения микроскопа: $\approx 2 \times 10^5$.

Изображения ПАН, полученные при облучении на длинах волн 400 и 800 нм, представлены на рис. 4г и д соответственно. Светлые области соответствуют высокой плотности фотоэмиссионного сигнала, тёмные — его низкой плотности. Исследуемая пленка ПАН состоит преимущественно из восстановленной формы с максимумом

поглощения в области длины волны 350 нм и полуокисленной формы, эффективно поглощающей излучение с длиной волны как 400 нм, так и 800 нм (рис. 4г, д) [43]. Следовательно, при облучении на длине волны 400 нм фотоэмиссионные центры на полученном изображении должны быть более плотно упакованными, чем при использовании $\lambda_2 \approx 800$ нм, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4г, д). Это экспериментально подтверждает существование редокс-гетерогенности ПАН в диапазонах длин волн от нанометрового до макроскопического.

4. Исследования, позволяющие расширить возможности комплекса

4.1. Нанолокальная десорбция

сложных молекулярных комплексов с помощью компактного импульсного рентгеновского источника на основе фемтосекундного лазера

В настоящее время десорбция излучением в МР-области исследуется только с помощью синхротрона. В [44, 45]

впервые была экспериментально продемонстрирована возможность десорбции сложных молекулярных комплексов МР-импульсом, сформированным при облучении металлической мишени фемтосекундным лазерным импульсом интенсивностью $\approx 10^{16}$ Вт см⁻² и коллимированным в кварцевом 100-нанометровом капилляре (рис. 5). Наличие тяжёлых масс во времяяпролётных масс-спектрах проводящего органического полимера ПАН при рентгеновской десорбции демонстрирует отличие этого "мягкого" режима от "плазменного" характера фотодесорбции интенсивным лазерным излучением видимого диапазона, приводящим к более глубокой фрагментации полиамилина (см. рис. 5). Эти результаты открывают возможность для исследования поверхности с пространственным наноразрешением в сочетании с высокой элементной (химической) селективностью, а также для наблюдения процесса фотодесорбции с высоким временным разрешением.

4.2. Расширение рабочего спектрального диапазона лазерного комплекса в терагерцевую область

Обнаружено изменение спектра фемтосекундного лазерного импульса с наклонным фронтом в результате эффективной генерации терагерцевого излучения в LiNbO₃ методом оптического выпрямления [46]. Получены ультракороткие терагерцевые импульсы при коэффициенте преобразования по энергии до 0,25 %, что соответствует 250%-ному преобразованию по числу фотонов [47].

4.3. Преобразование временного профиля ультракороткого импульса в одномерном фотонном кристалле

Экспериментально обнаружено дифракционно-индуцированное расщепление (ДИР) импульса в условиях динамической брэгговской дифракции в геометрии Лауз в линейных одномерных фотонных кристаллах на два [48] и более [49] импульсов вследствие различия групповых скоростей мод, распространяющихся в областях с разными показателями преломления. Изменение параметров ФК и входного импульса даёт возможность управления временной структурой выходящей последовательности, а также селективного сжатия или фокусировки одного из этих импульсов при одновременном уширении или дефокусировке другого.

4.4. Световые пули

При филаментации 70-фемтосекундного импульса в образце плавленого кварца толщиной 2 см в области аномальной дисперсии (1800 нм) [50] сформированы и зарегистрированы с помощью автокорреляционной методики ИК-световые пули с высокой локализацией энергии в пространстве и времени [51, 52]. Минимальная длительность световой пули, выделенной на выходе из образца из приосевой части филамента 50-микрометровой диафрагмой, при энергии 2,7 мДж не превышала 11 фс, т.е. примерно двух световых периодов. Результаты численного моделирования для заданных параметров эксперимента согласуются с результатами измерений.

5. Заключение

Уникальное сочетание возможностей фемтосекундного лазерного комплекса ЦКП "Оптико-спектральные иссле-

дований" ИСАН далеко не ограничено изложенным выше. Активно ведётся также исследование динамики экситонов и носителей заряда в новых биосовместимых композитных материалах на основе нанокристаллического кремния, нелинейного отклика квантовых ям полупроводников, нелинейных свойств электронного газа кристаллических иnanoструктурированных полуметаллов. С использованием схемы "возбуждение – зондирование" в терагерцевой области начато исследование релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений в новых низкоразмерных системах с дираковским линейным законом дисперсии. Разработан и запущен первый в России 4D-микроскоп, основанный на сочетании просвечивающего электронного микроскопа и современной импульсной лазерной техники, формирующей ультракороткие электронные пучки. На 4D-микроскопе будут продолжены исследования быстропротекающих процессов, инициируемых ультракороткими лазерными импульсами, в новых перспективных материалах и структурах с высоким пространственно-временным разрешением.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить Е.А. Рябова, С.А. Асеева, А.А. Мельникова, В.О. Компанца, В.П. Кандидова, В.Б. Лаптева, В.Н. Лохмана, Б.Н. Миронова, Ю.Е. Лозовика, В.О. Мисочко, А.А. Макарова, Б.И. Манцизова, С.В. Пигульского, Д.Г. Пойдашева, С.Е. Свяховского, Е.О. Сметанину, В.Ф. Иванова, А.П. Черкуна за сотрудничество, а также за стимулирующие обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-02-00927, 13-02-00260, 14-02-00558).

Список литературы

- Чекалин С В ЖЭТФ **130** 873 (2006); Chekalin S V *JETP* **103** 756 (2006)
- Чекалин С В УФН **176** 657 (2006); Chekalin S V *Phys. Usp.* **49** 634 (2006)
- Летохов В С и др. *Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул* (М.: Наука, 1987); Жерихин А Н, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Ин-т спектроскопии АН СССР, 1981); Шарков А В, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Ин-т спектроскопии АН СССР, 1981)
- Жерихин А Н и др. *Квантовая электроника* **1** 956 (1974); Zherikhin A N et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **4** 525 (1974)
- Крюков П Г *Квантовая электроника* **31** 95 (2001); Kryukov P G *Quantum Electron.* **31** 95 (2001)
- Матвеец Ю А, Семчишев В А *Квантовая электроника* **6** 848 (1979); Matveets Yu A, Semchishen V A *Sov. J. Quantum Electron.* **9** 503 (1979)
- Sharkov A V et al. *Photochem. Photobiol.* **38** 109 (1983); Matveets Yu A, Chekalin S V, Sharkov A V *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 634 (1985); Sharkov A V et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA Bioenerg.* **808** 94 (1985); Шарков А В и др. *ДАН СССР* **281** 466 (1985)
- Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 104 (2004); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **80** 95 (2004); *Chem. Phys. Lett.* **414** 76 (2005)
- Компанец В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 157 (2010); Kompanets V O et al. *JETP Lett.* **92** 135 (2010)
- Компанец В О и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **75** 160 (2011); Kompanets V O et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **75** 145 (2011)
- Chekalin S V et al. *Chem. Phys. Lett.* **512** 178 (2011)
- Компанец В О и др. *Квантовая электроника* **43** 320 (2013); Kompanets V O et al. *Quantum Electron.* **43** 320 (2013)
- Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 955 (2014)
- Компанец В О и др. *Письма в ЖТФ* **35** (15) 71 (2009); Kompanets V O et al. *Tech. Phys. Lett.* **35** 720 (2009)
- Компанец В О и др. *Перспективные материалы* (8) 141 (2010), Спец. вып.

16. Kompanets V O et al. *Laser Phys.* **23** 056004 (2013)
17. Taatjes C A et al. *J. Chem. Phys.* **98** 4355 (1993)
18. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **94** 610 (2011); Apatin V M et al. *JETP Lett.* **94** 570 (2011)
19. Апатин В М и др. *ЖЭТФ* **142** 644 (2012); Apatin V M et al. *JETP* **115** 567 (2012)
20. Chekalin S V et al., in *The Intern. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics, ICONO/LAT 2013, June 18–22, 2013, Moscow, Russia*, Conference Program (Moscow, 2013) p. 41, ITuK5
21. Мельников А А и др. *ЖЭТФ* **138** 486 (2010); Melnikov A A et al. *JETP* **111** 431 (2010)
22. Мельников А А, Мисочко О В, Чекалин С В *Письма в ЖЭТФ* **89** 148 (2009); Mel'nikov A A, Misochko O V, Chekalin S V *JETP Lett.* **89** 129 (2009)
23. Melnikov A A, Misochko O V, Chekalin S V *Phys. Lett. A* **375** 2017 (2011)
24. Мельников А А, Мисочко О В, Чекалин С В *Квантовая электроника* **43** 313 (2013); Mel'nikov A A, Misochko O V, Chekalin S V *Quantum Electron.* **43** 313 (2013)
25. Melnikov A A, Misochko O V, Chekalin S V *J. Appl. Phys.* **114** 033502 (2013)
26. MacDiarmid A G *Synth. Met.* **125** 11 (2001)
27. Melnikov A A, Chekalin S V *J. Phys. Chem. B* **113** 13454 (2009)
28. Melnikov A, Ivanov V, Chekalin S *Chem. Phys. Lett.* **488** 38 (2010)
29. Letokhov V S *Phys. Lett. A* **51** 231 (1975)
30. Летохов В С и др. *Квантовая электроника* **9** 2117 (1982); Letokhov V S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **12** 1377 (1982)
31. Chekalin S V et al. *Appl. Phys. B* **33** 57 (1984)
32. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 645 (2004); Aseev S A et al. *JETP Lett.* **80** 568 (2004)
33. Миронов Б Н и др. *ЖЭТФ* **128** 732 (2005); Mironov B N et al. *JETP* **101** 628 (2005)
34. Aseyev S A et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 112513 (2006)
35. Асеев С А и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **74** 972 (2010); Aseev S A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74** 931 (2010)
36. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **87** 422 (2008); Aseev S A et al. *JETP Lett.* **87** 361 (2008)
37. Миронов Б Н, Асеев С А, Чекалин С В, в сб. 7-я Международная научная конф. "Лазерная физика и оптические технологии" Сборник научных трудов конференции Т. 2 (Минск, 2008) с. 125
38. Асеев С А и др. *Квантовая электроника* **43** 308 (2013); Aseyev S A et al. *Quantum Electron.* **43** 308 (2013)
39. Асеев С А и др. *ЖЭТФ* **139** 894 (2011); Aseyev S A et al. *JETP* **112** 780 (2011)
40. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **90** 15 (2009); Aseev S A et al. *JETP Lett.* **90** 13 (2009)
41. Ivanov V F et al. *Synth. Met.* **152** 153 (2005)
42. Миронов Б Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 859 (2010); Mironov B N et al. *JETP Lett.* **92** 779 (2011)
43. Ivanov V F et al. *Proc. Mater. Res. Soc.* **600** 221 (2000)
44. Миронов Б Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 670 (2012); Mironov B N et al. *JETP Lett.* **96** 601 (2012)
45. Aseyev S A, Mironov B N, Chekalin S V *J. Chem. Phys.* **139** 144202 (2013)
46. Степанов А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 279 (2007); Stepanov A G et al. *JETP Lett.* **85** 227 (2007)
47. Stepanov A G et al. *Opt. Lett.* **33** 2497 (2008)
48. Svyakhovskiy S E et al. *Phys. Rev. A* **86** 013843 (2012)
49. Svyakhovskiy S E et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **30** 1261 (2013)
50. Чекалин С В, Кандидов В П УФН **183** 133 (2013); Chekalin S V, Kandidov V P *Phys. Usp.* **56** 123 (2013)
51. Чекалин С В и др. *Квантовая электроника* **43** 326 (2013); Chekalin S V et al. *Quantum Electron.* **43** 326 (2013)
52. Smetanina E O et al. *Laser Phys. Lett.* **10** 105401 (2013)