

9. Лозовик Ю Е, Юдсон В И *Письма в ЖЭТФ* **22** 556 (1976);
Лозовик Ю Е, Берман О Л *ЖЭТФ* **111** 1879 (1997)
10. Ivanov A L, Littlewood P B, Haug H *Phys. Rev. B* **59** 5032 (1999)
11. Zhu X et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 1633 (1995)
12. Snoke D W et al., cond-mat/0410298
13. Горбунов А В, Тимофеев В Б *Письма в ЖЭТФ* **80** 210 (2004)
14. Keeling J, Levitov L S, Littlewood P B *Phys. Rev. Lett.* **92** 176402 (2004)
15. Sugakov V I *Solid State Commun.* **134** 63 (2005)
16. Горбунов А В, Тимофеев В Б *Письма в ЖЭТФ* **83** 178 (2006)
17. Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002)
18. Chen X M, Quinn J J *Phys. Rev. Lett.* **67** 895 (1991)
19. Келдыш Л В *Письма в ЖЭТФ* **23** 100 (1976); Келдыш Л В, Тиходеев С Г *Письма в ЖЭТФ* **21** 582 (1975)
20. Greenstein M, Wolfe J P *Phys. Rev. Lett.* **41** 715 (1978)
21. Kukushkin I V et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 156801 (2003)
22. Dicke R H *Phys. Rev.* **93** 99 (1954)

PACS numbers: 42.62.Be, 42.62.Fi, 42.65.Re

Уникальный фемтосекундный спектрометрический комплекс как инструмент для ультрабыстрой спектроскопии, фемтохимии и нанооптики

С.В. Чекалин

1. Введение. Экскурс в историю

Почти сорок последних лет из пятидесятилетней истории квантовой электроники связано с ультракороткими лазерными импульсами (УКИ) [1]. Эти "световые пули" занимают особое место в истории исследований динамики сверхбыстрых процессов, так как обеспечили наиболее стремительный прогресс в измерении коротких интервалов времени за последние несколько сотен лет (рис. 1). Использование УКИ позволило исследовать в реальном масштабе времени динамику ультрабыстрых процессов, считавшихся ранее "экспериментально ненаблюдаемыми". Кроме того, рекордно высокая мощность УКИ, дающая возможность реализации световых полей, существенно превышающих внутриатомные, делает реальным проведение уникальных экспериментов [1]. Создание первых лазеров УКИ в СССР стимулировалось перспективой получения рекордно высоких мощностей для решения проблемы лазерного термоядерного синтеза. С помощью созданной в лаборатории квантовой радиофизики Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) лазерной установки [2] в 1968 г. был осуществлен первый в мире успешный эксперимент по инициированию термоядерной реакции посредством облучения мощным УКИ мишени из дейтерида лития [3]. Энергия импульса достигала 20 Дж при его длительности 20 пс. Эта самая мощная на то время в мире лазерная установка длиной около 25 м выдавала не более одного импульса в 15 мин, при этом разброс выходной энергии от импульса к импульсу достигал нескольких сотен процентов. Временная структура импульсов плохо воспроизводилась, а пространственное распределение энергии лазерного пучка являлось сильно неоднородным из-за многомодового характера излучения, усугубляемого мелкомасштабной самофокусировкой в активной среде. Тем не менее тогда же были

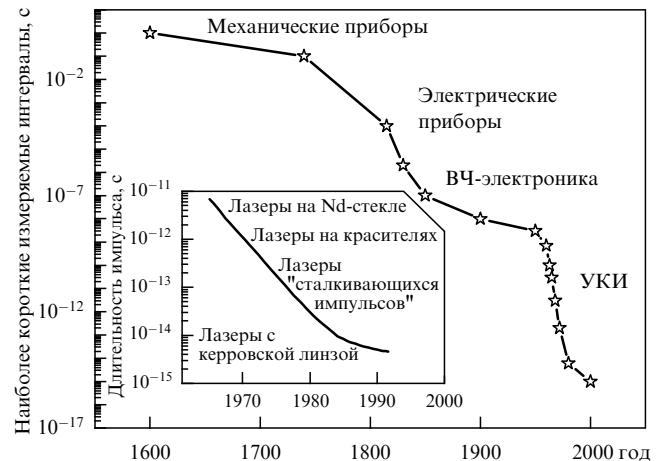


Рис. 1. Прогресс в измерении коротких интервалов времени за последние четыре века. На вставке — динамика уменьшения длительности УКИ за 20 лет.

проведены и временные измерения (фактически первые эксперименты типа возбуждение–зондирование) по исследованию динамики нагрева и разлета высокотемпературной лазерной плазмы [4] и по наблюдению возникновения и релаксации градиентов показателя преломления в жидкостях [5]. Дальнейший прогресс в исследованиях ультрабыстрых процессов с помощью УКИ связан с переходом в фемтосекундную область длительностей. Субпикосекундная структура УКИ наблюдалась уже в первых лазерах на стекле с неодимом [6]. Тогда же были понят механизм генерации фемтосекундных импульсов при самофокусировке излучения в активном элементе [7]. Однако в дальнейшем развитие фемтосекундной техники пошло по пути создания лазеров на красителях. Лазер, использующий самофокусировку в активной среде, как инструмент формирования фемтосекундных импульсов был запущен почти 20-ю годами позже [8], и сейчас именно такого типа твердотельные лазеры (называемые "лазерами третьего поколения" [1]) получили наибольшее распространение.

С 1973 г. в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) начались работы по применению УКИ в научных исследованиях с пикосекундными лазерами (см. [9] и ссылки в этих работах). Первый в СССР фемтосекундный генератор УКИ на красителе был запущен в ИСАНе в 1979 г. [10]. Однако для создания усилителей и многоканальной системы регистрации, необходимых для проведения экспериментов по исследованию сверхскоростной динамики с фемтосекундным временным разрешением, потребовалось еще несколько лет. Если сравнить параметры созданной фемтосекундной лазерной системы с параметрами вышеупомянутого лазера УКИ 1968 г., то кроме уменьшения длительности (100–300 фс вместо 20 пс) было достигнуто существенное улучшение воспроизводимости временной формы импульса и значений выходной энергии (разброс не более 10 %), а также повышение однородности распределения энергии в пучке. При энергии на выходе 1 мДж можно было получать за счет фокусировки излучения интенсивности до 10^{15} Вт см⁻², т.е. того же порядка, что и в упомянутых термоядерных исследованиях [3]. Однако самофокусировка излучения в оптических элементах усилителя при таких энергиях сильно искажала временной профиль

импульса и пространственное распределение энергии в пучке. С точки зрения уменьшения времени эксперимента, наиболее существенным было увеличение "скорострельности" установки почти на три порядка (частота следования импульсов составляла несколько герц). Тем не менее подготовка и проведение эксперимента на этой установке занимали обычно несколько месяцев (даже при трехсменном режиме работы).

За период 1985–1995 гг. в ИСАНе был проведен ряд исследований динамики релаксации возбуждений с фемтосекундным временным разрешением в различных объектах. Исследован перенос энергии и заряда в бактериальных реакционных центрах фотосинтеза [11], а также в бактериородопсине [12], фотодесорбция и селективный фотоотрыв хромофора в адсорбированных на поверхности молекулах [13], релаксация фотовозбужденных носителей заряда в полупроводниковых микрокристаллатах в стеклянной матрице [14], в монокристаллах полидиациетилена [15], в фуллереновых [16] и металлических [17] пленках; измерен параметр электрон-фононного взаимодействия и наблюдана энергетическая щель в высокотемпературных сверхпроводниках [18]. На этом этапе постановка практически всех задач, а также интерпретация экспериментальных данных проводилась силами сотрудников института. В конце XX в. в связи с проблемой в материальных и людских ресурсах устаревшая техника не модернизировалась и эксперименты некоторое время ставились в заграничных лабораториях. Однако постепенно, благодаря финансовой поддержке РАН и других организаций, в ИСАНе стала появляться самая современная фемтосекундная техника, которая в начале 2004 г. была собрана в единый спектрометрический комплекс в созданном Центре коллективного пользования (ЦКП). По мере появления различных единиц этой техники в институте возобновились эксперименты, использующие новые лазеры третьего поколения. Процесс расширения экспериментальных возможностей комплекса непрерывно продолжается.

2. Фемтосекундный лазерный комплекс Центра коллективного пользования "Оптико-спектральные исследования" Института спектроскопии РАН

Комплекс размещается в специально оборудованном беспылевом зале со стабилизацией температуры с точностью до 1 °C. Все оборудование размещено на виброустойчивых оптических столах фирмы "Станда", установленных на едином изолированном фундаменте, и покрыто защитными кожухами, внутри которых поддерживается небольшое избыточное давление во избежание проникновения пыли к оптическим элементам (рис. 2). Комплекс содержит собственно лазерную часть, системы измерения параметров импульсов, системы перестройки частоты, системы регистрации для проведения экспериментов типа возбуждение–зондирование, фотоэлектронный лазерный микроскоп и вспомогательные системы, обеспечивающие работу основных узлов (блоки питания, блоки охлаждения, электронные управляющие блоки, оснащенные персональными компьютерами, и пр.). Схема основных лазерных компонент комплекса и их выходные параметры приведены на рис. 3. Лазерная часть состоит из генератора фемтосекундных импульсов "Tsunami HP" и регенеративного



Рис. 2. Общий вид фемтосекундного лазерного комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа.



Рис. 3. Блок-схема основных лазерных компонентов комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа.

усилителя "Spitfire HP" фирмы "Spectra Physics". Накачка генератора осуществляется на длине волны 532 нм непрерывным твердотельным Nd:YVO₄-лазером "Millenia-V" мощностью 4,5 Вт с диодной накачкой. Усилитель накачивается импульсным твердотельным Nd:YLF-лазером "Evolution-X" с диодной накачкой, средняя мощность при частоте повторения импульсов 1 кГц составляет 8 Вт на длине волны 527 нм.

Следует отметить, что в усилителях третьего поколения используется усиление chirпированных импульсов [1], поэтому ограничения, накладываемые обычно самофокусировкой в усилительных каскадах, и связанные с этим процессом временные и пространственные искажения импульса отсутствуют. Энергия фемтосекундных импульсов на выходе усилителя может достигать 1 мДж на длине волны 800 нм при длительности импульса 45 фс и частоте повторения 1 кГц. Спектральная ширина импульсов на полувысоте (FWHM) составляет ~ 20 нм. Распределение энергии по сечению пучка близко к гауссову при дифракционной расходимости, разброс параметров от импульса к импульсу менее 1 %. Последнее обстоятельство, являющееся крайне важным для получения стабильных импульсов при нелинейных пре-

образованиях частоты, позволяет обеспечить широкий диапазон перестройки. Воспроизводимость параметров от импульса к импульсу наиболее важна в экспериментах типа возбуждение – зондирование, в которых происходит усреднение данных по нескольким тысячам импульсов.

Хорошее качество пучка позволяет легко получить интенсивность выше 10^{16} Вт см^{-2} при фокусировке импульса на основной длине волны 800 нм. Для перестройки частоты имеются три системы параметрических усилителей. Две из них работают в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (от 1150 до 8000 нм), третья – универсальный параметрический усилитель "Топаз", работающий с непрерывной перестройкой в спектральной области от 240 нм до 10 мкм. Уже это сочетание параметров делает комплекс уникальным. Следует особо отметить, что по сравнению с предыдущей самодельной системой на красителе, помимо очень существенного расширения спектрального диапазона, на три порядка увеличилась "скорострельность" установки (на шесть порядков по сравнению со "скорострельностью" установки 1968 г. [2]). Уникальная многоканальная система регистрации, разработанная российской фирмой "CDP Systems" (г. Троицк), дает возможность полностью реализовать эти преимущества в экспериментах типа возбуждение – зондирование, наиболее широко используемых для исследования динамики ультрабыстрых процессов. Использование диодных линеек вместо CCD (Charge Connected Device) для широкополосной регистрации разностных спектров, позволяет работать при частоте следования 1 кГц (CCD-линейки работают только при частоте до нескольких десятков герц). Это обеспечивает уменьшение времени проведения эксперимента на три порядка по сравнению со временем проведения эксперимента в предыдущей системе.

3. Эксперименты на оборудовании Центра коллективного пользования

Ниже мы попытаемся кратко изложить основные направления начатых и планируемых в ближайшем будущем экспериментов на уникальном спектрометрическом комплексе. Можно связать эти направления с основными исследуемыми объектами.

3.1. Фотоэлектроны

3.1.1. Лазерный фотоэлектронный микроскоп. Схематически фотоэлектронный проекционный микроскоп представляет собой помещенную в вакуумную камеру заостренную иглу с радиусом кривизны r_c , которая прочно удерживается специальным держателем на расстоянии $L = 10$ см от детектора, состоящего из микроканальной пластины и фосфоресцирующего экрана (рис. 4а). К образцу прикладывается напряжение 0–4 кВ и, если это напряжение достаточно велико, имеет место эффективная полевая (тунNELьная) эмиссия электронов с острия иглы. Радиальное электрическое поле направляет эмитированные электроны на детектор, формируя на экране увеличенное изображение иглы. Увеличение K равно $K = L/(br_c)$, где b – численный фактор, равный 1,5–2. При исследовании фотоэлектронного изображения острия потенциал иглы уменьшают до уровня, при котором тунNELьная эмиссия электронов из острия равна нулю, и электроны испускаются исключительно за счет внешнего фотоэффекта в материале иглы. Как и в

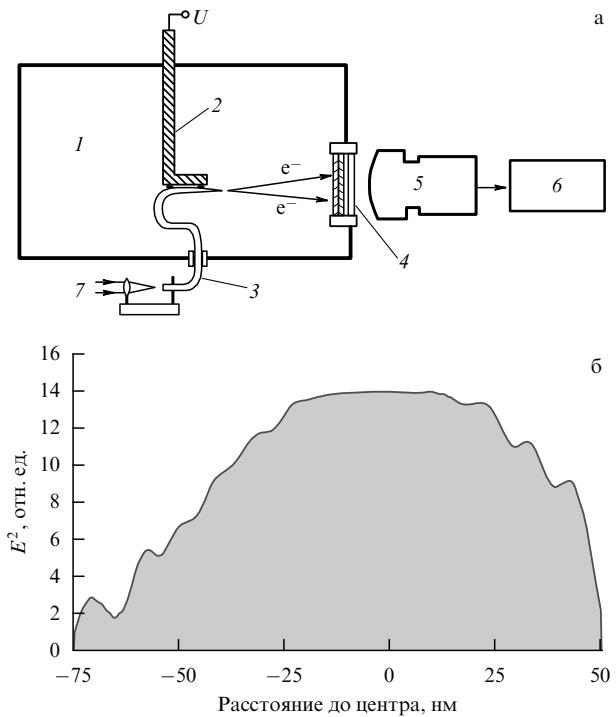


Рис. 4. (а) Схема лазерного фотоэлектронного микроскопа в условиях эксперимента, описанного в разделе 3.1.2: 1 — вакуумная камера, 2 — электрод, 3 — волокно, 4 — детектор, 5 — телевизионная камера, 6 — специализированный процессор "Аргус-50", 7 — лазерное излучение. (б) Распределение квадрата электрического поля света E^2 в субволнистой апертуре.

случае полевой эмиссии, электрическое поле вокруг острия направляет эмитированные фотоэлектроны на детектор, формируя с таким же увеличением фотоэлектронное изображение острия. При облучении сверхбыстрых ($r_c = 20$ нм)nanoострий из различных материалов лазерными импульсами, преобразованными во вторую гармонику (длина волны 410 нм, длительность импульса ≈ 60 фс, частота следования ≈ 76 МГц, энергия в импульсе 0,03–0,3 нДж), наблюдались их фотоэлектронные изображения, при этом получено пространственное разрешение порядка 3 нм [19]. Измеряемый фототок практически не зависел от потенциала острия, но квадратично зависел от интенсивности излучения. Фототок не наблюдался при облучении импульсами первой гармоники фемтосекундного лазера на титанате сапфира (длина волны 820 нм, энергия фотона 1,56 эВ) вплоть до значений интенсивности порядка 10^9 Вт см^{-2} . Описанные экспериментальные наблюдения однозначно указывают на то, что фотоэлектронные изображения игл обусловлены двухфотонной фотоэмиссией, возникающей под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов с энергией квантов 3,02 эВ. Определен коэффициент двухфотонного фотоэффекта для изучаемых материалов. Преимущество использованного подхода по сравнению с другими "классическими" методами измерения внешнего фотоэффекта состоит в возможности получения его локальных значений с пространственным разрешением до 3 нм.

3.1.2. Невозмущающее измерение ближнего поля света. В экспериментах [20] вместо наноиглы использовались заостренные оптические волокна с металлическим напы-

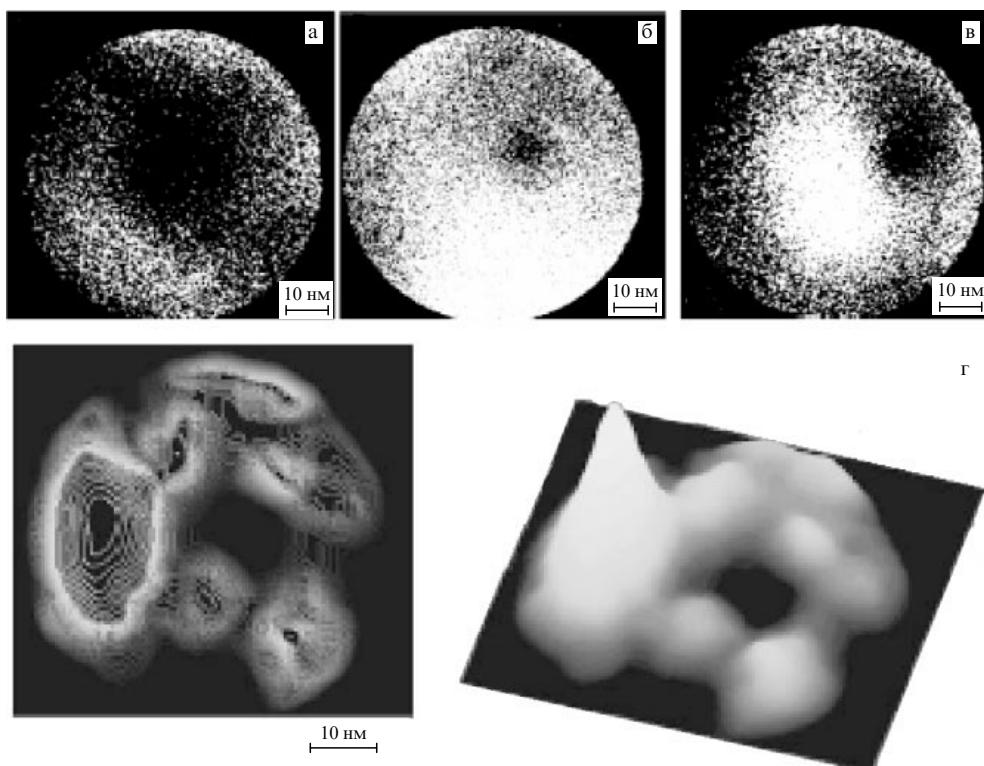


Рис. 5. Фотоэлектронные изображения кварцевого 100-нанометрового капилляра с напыленным на него слоем никеля толщиной (а) 25 нм, (б) 40 нм и (в) с органическим нанокомплексом на поверхности остряя. (г) Изображения того же комплекса при повернутом капилляре. Высота структуры в правой части рис. г соответствует величине фотоэлектронного сигнала.

лением, имеющие на конце волокна прозрачную для света апертуру диаметром 50–200 нм, применяемые в микроскопии ближнего поля. Очевидно, что исследование распределения интенсивности света в субволновой апертуре посредством введения любого датчика в область ближнего поля очень сильно искажает исходное распределение интенсивности. Для невозмущающего измерения использовался двухфотонный фотоэффект, вызываемый в материале острия проходящими через него короткими лазерными импульсами. В этом эксперименте фемтосекундные лазерные импульсы на длине волны 410 нм направлялись не сразу на острие, а вводились через другой конец волокна (см. рис. 4). Средняя мощность на входе в волновод ограничивалась величиной 1–3 мВт, для того чтобы не повредить субволновую апертуру волокна. Интенсивность света на выходе из волокна может быть оценена как $\sim 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$. Для получения изображения острия с увеличением 8×10^4 на электрод подавалось напряжение в 400–1200 В. Наблюдалась квадратичная зависимость фототока от мощности лазерного излучения, отражающая двухфотонный характер внешнего фотоэффекта. Эффективность двухфотонного процесса пропорциональна четвертой степени действующего электрического поля света E^4 . На рисунке 4б приведена зависимость от расстояния до центра апертуры ρ квадратного корня от интенсивности фототока, т.е. искомое распределение $E^2(\rho)$.

3.1.3. Визуализация органических нанокомплексов. В эксперименте [21] по фемтосекундной лазерной проекционной микроскопии органических нанокомплексов в качестве острой иглы использовался кварцевый 100-

нанометровый капилляр, на который был напылен слой никеля. Фотоэлектронные изображения двух покрытых никелем капилляров с толщиной напыленного слоя 25 и 40 нм (рис. 5а, б) наблюдались при облучении острия фемтосекундным 400-нанометровым излучением. Внешнее статическое поле, создаваемое при приложении к острию отрицательного потенциала –300 В, уменьшало работу выхода и позволяло осуществить однофотонную электронную эмиссию с металлической поверхности квантом света с $\lambda = 400$ нм. При этом детектируемый фотоэлектронный сигнал зависел линейным образом от энергии лазерного излучения. На следующем этапе покрытый слоем никеля кварцевый капилляр смачивался в растворе молекул красителя C153 в этиловом спирте, а затем высушивался. При облучении этого образца фемтосекундным 400-нанометровым излучением наблюдалась квадратичная зависимость фотоэлектронного тока от энергии лазерного импульса и фотоэлектронное изображение органического нанокомплекса на поверхностиnanoострия с пространственным разрешением на уровне 5 нм (рис. 5в–г).

В настоящее время проводится эксперимент по получению нанолокализованного электронного пучка с фемтосекундной длительностью, который предполагается использовать в опытах по отражению от эманесцентной волны, создаваемой фемтосекундным лазерным импульсом.

3.2. Атомы. Планируемый эксперимент по атомной оптике

Пока эксперименты с атомами находятся в стадии подготовки. Исследования по пространственной локализации атома в поле периодических фемтосекундных

лазерных импульсов планируется провести совместно с лабораторией ИСАНа, руководимой В.И. Балыкиным. Проблема связана с тем, что в "стационарных" световых ловушках потенциал, локализующий атом, оказывает заметное возмущающее воздействие на внутренние и внешние степени свободы атома. Результаты расчета [22] указывают на возможность локализации медленного атома в поле сталкивающихся фемтосекундных импульсов с абсолютной точностью в нанометровом диапазоне. При этом время локализации может быть существенно больше времени жизни атома, связанного с его спонтанным распадом, и в 10^7 – 10^8 раз превышать время нахождения атома в лазерном поле.

3.3. Молекулы и молекулярные комплексы

3.3.1. Исследование возможности фотодиссоциации молекул при воздействии на обертонные колебания ИК-излучения фемтосекундной длительности. Полученные фемтосекундные импульсы в ближнем ИК-диапазоне дают возможность достичь внутримолекулярной селективности, позволяя воздействовать на колебательные степени свободы молекул в основном электронном состоянии и резонансно возбуждать обертоны или одно из фундаментальных колебаний за времена, меньшие характерных для внутримолекулярного колебательного перераспределения. Это позволяет рассчитывать на осуществление фотохимических превращений в молекуле, селективных по связи или группе связей. В первых экспериментах [23], проведенных совместно с лабораторией Е.А. Рябова (ИСАН), исследовался распад молекул CF_2HCl при перестройке фемтосекундного излучения в области обертонных переходов моды v_1 ($1,3$ – $1,8$ мкм), а также на длинах волн $0,4$ и $0,8$ мкм. Энергия фемтосекундных импульсов на выходе параметрического усилителя достигала 50 – 130 мкДж на длинах волн $1,3$ – $1,8$ мкм при длительности импульса ~ 100 фс. Излучение фокусировалось в CF_2HCl при давлении 1 торр. Анализ образующихся продуктов проводился по спектрам ИК-пропускания, регистрируемым до и после облучения.

Проведенные эксперименты показали, что резонансы фемтосекундного излучения с колебательными обертонными переходами на длинах волн $\lambda_{0 \rightarrow 2} = 1,69$ и $\lambda_{2 \rightarrow 4} = 1,82$ мкм практически не влияют на процесс распада CF_2HCl . Было обнаружено образование единственного конечного продукта диссоциации — CF_3H , что существенно отличает результаты диссоциации CF_2HCl при облучении фемтосекундными импульсами от результатов термического пиролиза и диссоциации CF_2HCl под действием инфракрасных или ультрафиолетовых (УФ) лазерных наносекундных импульсов. Отсутствие влияния резонанса фемтосекундного излучения с колебательными обертонными переходами на процесс распада CF_2HCl может быть обусловлено низкой интенсивностью обертонных переходов и большим ангармонизмом колебаний С–Н–связей. По этим причинам сечение последовательных многофотонных переходов весьма мало, и интенсивность излучения должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить возбуждение и диссоциацию молекулы. При интенсивности ~ 100 ТВт см^{-2} основную роль в распаде молекул играет уже полевая ионизация, а вклад многофотонного возбуждения на фоне основного процесса становится незаметным.

В настоящее время, благодаря расширению ИК-спектрального диапазона лазера, начаты эксперименты

по селективному возбуждению молекул на частотах фундаментальных колебаний основных связей.

3.3.2. Исследование динамики и структуры молекулярных комплексов. К наиболее мощным инструментам для этой цели относятся неразрушающие оптические методы, позволяющие сохранить в ходе исследования все функциональные свойства исследуемого материала. Очевидно, что пространственное распределение компонентовnanoструктур, а также взаимная упаковка субъединиц в nanostructuredированном материале играет определяющую роль в свойствах материала в целом. В свою очередь, информацию об этом можно получить, исследуя релаксационные свойства вещества. Нанометровые размеры субъединиц позволяют предполагать, что минимальные времена релаксации возбуждений лежат в фемтосекундном диапазоне. Поэтому фемтосекундная спектроскопия может явиться одним из наиболее адекватных методов исследования и сертификации nanostructuredированных материалов.

Методом фемтосекундного возбуждения–зондирования исследовалась динамика разностных спектров пропускания и отражения в двух типах объектов: периферическом пигмент–белковом комплексе светособирающей антенны LH2 фотосинтетического аппарата пурпурных бактерий *Trs. sibirica* (совместно с Научно-исследовательским институтом физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) и в гетерофазных nanostructuredтурах фуллерен–металл (совместно с ФИАНом). Метод возбуждения и зондирования в различных его модификациях является основным инструментом исследования фемтосекундной динамики быстрых процессов [9]. Информация получается в виде набора разностных спектров (разность логарифмов нормированных сигналов с возбуждением и без возбуждения) пропускания и/или отражения образца, снятых с фемтосекундной экспозицией в различные моменты времени до и после возбуждения образца фемтосекундным импульсом.

Перенос энергии возбуждения между полосами поглощения комплекса LH2 пурпурных бактерий *Trs. sibirica* при возбуждении 800-нанометровыми фемтосекундными импульсами. Структурной основой фотосинтетического аппарата пурпурных бактерий являются пигмент–белковые комплексы реакционного центра (РЦ) и светособирающей антенны (прицентровый комплекс LH1 и периферический комплекс LH2). Основные полосы поглощения исследованных комплексов LH2 с максимумами при значениях длины волны около 800, 830 и 850 нм обусловлены поглощением одинаковых молекул бактериохлорофилла (БХл), образующих кольцевые структуры с характерным размером порядка нескольких десятков нанометров, отличающиеся друг от друга главным образом количеством и взаимной ориентацией БХл. В нашем случае эти структуры обозначены как B800, B830 и B850. Спектры photoinduced изменений оптического поглощения комплекса LH2 при возбуждении импульсом длительностью 50 фс на длине волны 800 нм представлены на рис. 6 вместе с кинетическими кривыми изменений оптического поглощения при разных длинах волн зондирования в полосах B800, B830 и B850. Несмотря на сильное перекрытие полос и быстрый перенос энергии возбуждения между компонентами

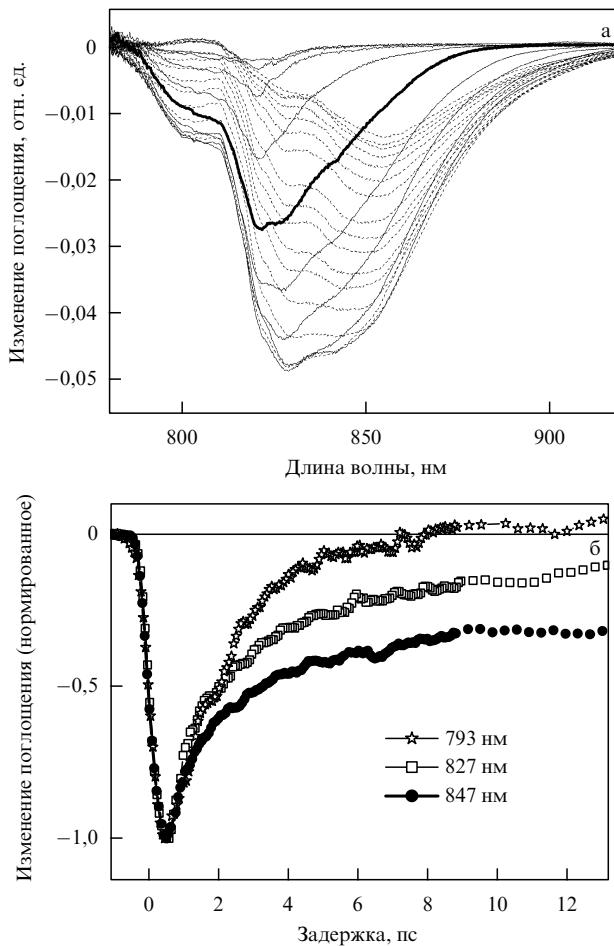


Рис. 6. (а) Спектры фотоиндуцированных изменений оптического поглощения комплекса LH2 бактерий *Trs. sibirica*, полученные при разных задержках зондирующего импульса относительно возбуждающего. Сплошными кривыми показаны спектры, регистрируемые при нарастании выцветания в полосах вплоть до достижения максимального эффекта, а штриховыми кривыми — спектры, регистрируемые затем при уменьшении выцветания. Нулевой момент времени t соответствует совпадению максимумов возбуждающего и зондирующего импульсов. Спектр при $t = 0$ показан жирной сплошной кривой. Шаг задержки 137 фс. (б) Нормированные кинетические кривые фотоиндуцированных изменений оптического поглощения на трех длинах волн вблизи максимумов полос поглощения образца.

комплекса, приведенные кинетические кривые демонстрируют зависимость характера релаксации от структуры объекта. Математическая обработка и моделирование результатов этих экспериментов, проведенные в МГУ, выявили существенное отличие электронной структуры ансамбля молекул БХл в исследованном комплексе от электронной структуры в LH2-комплексах других бактерий.

Сверхбыстрые процессы вnanoструктурах фуллерен–металл. Гетерофазные nanoструктуры C_{60}/Sn формировались в 50–150-нанометровых пленках на тонких кварцевых подложках методом вакуумного напыления из двух отдельных источников для металла и фуллерена. Диагностика образцов, приготовленных таким способом, с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, оптических спектров и спектров комбинационного рассеяния показала, что, меняя режим напыления, можно получить пленки, состоящие из 1) полимеров фуллерена, 2) 10-нанометровых нанокри-

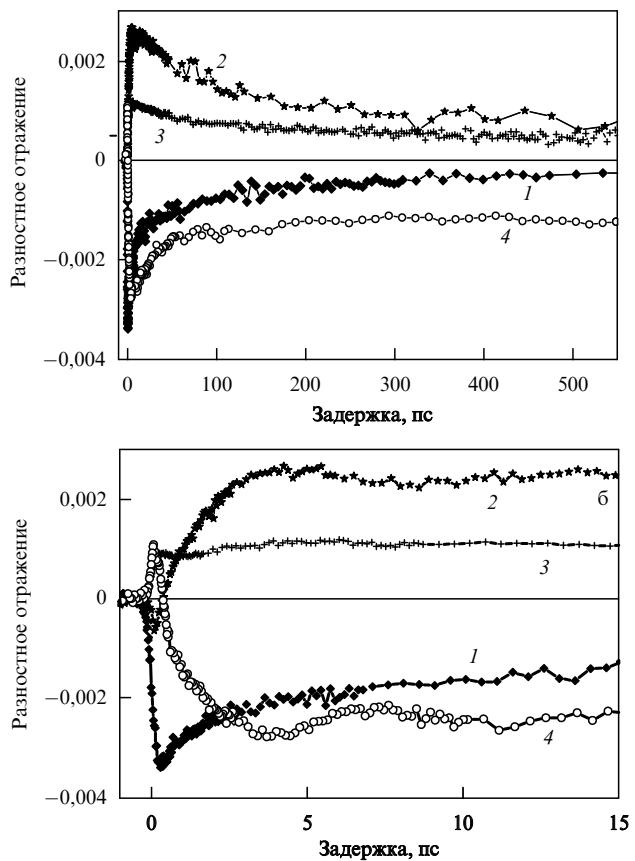


Рис. 7. Динамика изменения разностного отражения $\Delta R/R$ (в единицах оптической плотности) на длине волн 1250 нм для пленок C_{60}/Sn , напыленных в различных режимах, при возбуждении на длине волн 400 нм (см. пояснения в тексте).

сталлитов олова, покрытых анионами фуллерена, 3) ориентированных кристаллитов олова субмикронного размера (практически чисто металлические пленки) и 4) аморфных структур, содержащих фракталы металла.

Кинетические кривые (рис. 7), полученные для четырех перечисленных структур (кривые пронумерованы в соответствии с приведенным выше списком структур), демонстрируют чрезвычайно высокую чувствительность динамики сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов в композитных средах к количественному соотношению и пространственной упаковке компонентов. Существенное различие процессов релаксации, наблюдавшихся в образцах с различной геометрией нанокомпозитов, связано с особенностями генерации носителей заряда и переноса заряда от металла к фуллерену и обратно [25].

3.4. Сверхбыстрая динамика в некоторых других структурах

3.4.1. Измерение времен релаксации когерентной поляризации T_2 в конденсированных средах методом фемтосекундной интерференционной спектроскопии. Метод может применяться при малой мощности возбуждения и не осложнен теми трудностями, связанными с появлением паразитного сигнала при близких к нулевым временах задержки, которые обычно присущи методу возбуждение–зондирование. В эксперименте [26] импульс с генератора длительностью 20 фс разделялся с помощью интерферометра Майкельсона на два идентичных колли-

неарных импульса с одинаковой интенсивностью и поляризацией, которые направлялись с регулируемой задержкой на образец. При этом в образце индуцировались две когерентные волны поляризации, интерферирующие между собой при времени задержки, сравнимом с T_2 . Полученная интерференционная картина регистрировалась чувствительным детектором. Возможности метода продемонстрированы на двух образцах допированных стекол с существенно различными неоднородными уширениями полосы поглощения (500 и 40 нм). Измерения показали, что для широкополосного образца T_2 не превышает длительности импульса (20 фс), а для узкополосного $T_2 \sim 50$ фс.

3.4.2. Фемтосекундная динамика мод полости наноструктур полупроводник – металл. Моды полости полупроводникового пленки на металле — очень чувствительный инструмент для детектирования сверхбыстрых фотоиндированных процессов на границе металл – полупроводник [27]. Фемтосекундный лазерный импульс вызывает фотоиндированное изменение диэлектрической проницаемости полупроводника и, следовательно, оптической толщины полости, вследствие оптического возбуждения полупроводника и/или проникновения электронов в полупроводник через барьер Шоттки, приводящее к сверхбыстрому фотовольтаическому эффекту. Изменение диэлектрической проницаемости металла под действием фемтосекундного лазерного импульса, приводящее к мгновенному изменению граничных условий полости, дает возможность наблюдать генерацию фотонов в нестационарном резонаторе (динамический эффект Казимира) и проводить прямые измерения динамики нестационарного туннелирования электрона сквозь барьер (туннелирование волнового пакета). Эксперименты ведутся методом возбуждение – зондирование (совместно с лабораториями ИСАНа Е.А. Виноградова и Ю.Е. Лозовика).

Кроме того, проведены первые эксперименты по изучению влияния чирпа фемтосекундных импульсов на процессы генерации когерентных фононов в полуметалах и узкозонных полупроводниках (совместно с Институтом физики твердого тела, г. Черноголовка).

3.5. Эксперименты по фотоиндированной модификации материалов и созданию оптических элементов под действием фемтосекундных импульсов

Фотоиндированные превращения в пленках C₆₀, облучаемых фемтосекундными лазерными импульсами, исследовались в [28]. Обнаружено, что, в отличие от случая непрерывного облучения, при импульсном облучении не наблюдается фотоиндированного дрейфа кислорода внутрь пленки. Это приводит к различию фотопродуктов, возникающих в пленке в том и другом случае.

При интерференции фемтосекундных импульсов в светочувствительных средах получены *ахроматические голограммы*, в которых отсутствует дифракция излучения, связанная с периодической структурой голограммы, и обусловленная ею дисперсия. Начаты эксперименты по созданию таких структур в планарных волноводах, что позволит сформировать двумерные голограммические структуры, являющиеся одномерными зеркалами слож-

ной кривизны, перспективные для создания нового класса ахроматических интегральнооптических элементов (совместно с Научно-технологическим центром уникального приборостроения РАН) [29].

Продолжаются эксперименты по формированию брэгговских решеток в оптических волокнах с помощью фемтосекундных УФ-импульсов (совместно с Научным центром волоконной оптики Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН) [30], по контролируемой модификации поверхности [31]; начаты эксперименты по исследованию самофокусировки фемтосекундных импульсов в прозрачных диэлектриках (совместно с физическим факультетом МГУ), по осуществлению фазового перехода графит – алмаз в камере высокого давления при воздействии фемтосекундных импульсов (совместно с Институтом физики высоких давлений РАН и ФИАНом).

4. Заключение

Ввиду уникального сочетания возможностей фемтосекундного лазерного комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа его применение далеко не ограничивается рассмотренными выше направлениями исследований. Более того, возможности комплекса непрерывно расширяются: в ближайшее время выходная энергия импульса возрастет до 2 мДж, а длительность сократится до 30 фс (это фактически предельные параметры для такого класса установок), получено излучение террагерцевого диапазона, которое планируется применить для исследования полупроводников, создаются более чувствительные системы регистрации с охлаждаемыми приемниками излучения, способные работать в ИК-области.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить С.А. Асеева, В.О. Компанца, П.Г. Крюкова, В.Б. Лаптева, Ю.А. Матвея, Б.М. Миронова, А.П. Разживина, Е.А. Рябова, С.К. Секацкого, А.М. Смоловича, Н.Ф. Стадорубцева за сотрудничество, а также В.И. Балыкина, Е.А. Виноградова, В.С. Летохова, Ю.Е. Лозовика за стимулирующие обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-02-16857, 05-02-17338, 06-02-16186 и 06-02-16301).

Список литературы

1. Крюков П Г *Квантовая электроника* **31** 95 (2001)
2. Басов Н Г и др. *ЖЭТФ* **57** 1175 (1969)
3. Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **8** 26 (1968); Basov N et al. *IEEE J. Quantum Electron. QE-4* 864 (1968)
4. Басов Н Г и др., в сб. *Квантовая электроника* Вып. 1 (Под ред. Н Г Басова) (М.: Сов. радио, 1971) с. 4
5. Крюков П Г, Матвеев Ю А, Чекалин С В *Письма в ЖЭТФ* **15** 147 (1972)
6. Басов Н Г и др. *ЖЭТФ* **65** 907 (1973)
7. Жерихин А Н и др. *Квантовая электроника* **1** 956 (1974)
8. Spence D E, Kean P N, Sibbett W *Opt. Lett.* **16** 42 (1991)
9. Летохов В С и др. *Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1987); Жерихин А Н, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Институт спектроскопии АН СССР, 1981); Шарков А В, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Институт спектроскопии АН СССР, 1981)
10. Матвеев Ю А, Семчишен В А *Квантовая электроника* **6** 848 (1979)
11. Матвеев Ю А, Чекалин С В, Ярцев А П *Письма в ЖЭТФ* **43** 546 (1986); *ДАН СССР* **292** 724 (1987); Chekalin S V et al. *FEBS Lett.* **216** 245 (1987); Chekalin S V, Matveev Yu A, Yartsev A P *Rev.*

- Phys. Appl.* **22** 1761 (1987); Матвеец Ю А и др. *ДАН СССР* **294** 1480 (1987); Матвеец Ю А, Чекалин С В, Ярцев А П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **53** 1462 (1989)
12. Matveetz Yu A, Chekalin S V, Sharkov A V *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 634 (1985); Sharkov A V et al. *Photochem. Photobiol.* **38** 109 (1983); Sharkov A V et al. *Biochim. Biophys. Acta (BBA): Bioenerg.* **808** 94 (1985); Шарков А В и др. *ДАН СССР* **281** 466 (1985)
 13. Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem.* **92** 6855 (1988); Козлов А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **47** 294 (1988)
 14. Лозовик Ю Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 851 (1990); Безель И В и др. *Письма в ЖЭТФ* **59** 376 (1994)
 15. Афанасьева Н И и др. *Оптика и спектроск.* **82** 808 (1997)
 16. Bezel I V et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 475 (1994)
 17. Головлев В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **55** 441 (1992)
 18. Chekalin S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3860 (1991); Гершензон М Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 1189 (1990); Добряков А Л и др. *Оптика и спектроск.* **76** 975 (1994)
 19. Sekatskii S K et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4148 (1998); Секацкий С К и др. *ЖЭТФ* **115** 1680 (1999); Sekatskii S K et al. *Nonlinear Opt.* **23** 157 (2000)
 20. Sekatskii S K et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 4900 (2003)
 21. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 645 (2004); Миронов Б Н и др. *ЖЭТФ* **128** 732 (2005)
 22. Балыкин В И *Письма в ЖЭТФ* **81** 268 (2005)
 23. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 104 (2004); Apatin V M et al. *Chem. Phys. Lett.* **414** 76 (2005)
 24. Разживин А П и др. *Биологические мембранны* **22** 355, 83 (2005); *Квантовая электроника* **35** 107 (2005)
 25. Chekalin S, Kompanets V, Starodubtsev N *Proc. SPIE* **6181** 282 (2005)
 26. Компанац В О, Матвеец Ю А, Чекалин С В *Квантовая электроника* **31** 393 (2001)
 27. Виноградов Е А *УФН* **172** 1371 (2002); Vinogradov E A *Laser Phys.* **15** 954 (2005)
 28. Компанац В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 320 (1998)
 29. Дементьев Д А и др. *Письма в ЖЭТФ* **65** 388 (1997); Dement'ev D A et al. *Opt. Commun.* **150** 38 (1998); Aseyev S A et al. *Proc. SPIE* **6181** 274 (2006)
 30. Zagorulko K et al. *Opt. Express* **12** 5996 (2004)
 31. Lozovik Yu E et al. *Laser Phys.* **9** 564 (1999)

PACS numbers: 03.67.-a, 71.35.-y, 76.30.-v

Времяразрешенная ЭПР-спектроскопия неравновесных спиновых систем, создаваемых в ходе спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессов в конденсированных средах

К.М. Салихов

1. Введение

В ходе спин-зависимых элементарных актов может формироваться неравновесная поляризация электронных спинов, на несколько порядков превышающая равновесную поляризацию спинов. Физическая природа формирования неравновесной поляризации состоит в следующем. В элементарных фотофизических и фотохимических актах гамильтониан спиновых систем нередко изменяется быстро, в масштабе характерных времен спиновой эволюции, так что спины не следуют адиабатически за изменениями параметров спин-гамильтониана. Например, при разрыве химической связи образуются два свободных радикала, которые наследуют спиновое состояние молекулы. Для таких неадиабатических процессов распад молекулы по отношению к

спинам валентных электронов представляет собой внезапное переключение спин-гамильтониана: большое значение обменного интеграла в молекуле быстро сменяется сравнительно малым значением для двух радикалов на расстоянии, равном сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов; одновременно изменяется *g*-фактор неспаренных электронов. Спин-гамильтониан молекулы и спин-гамильтониан двух образовавшихся радикалов не коммутируют, поэтому в момент образования радикальной пары электронные спины радикалов оказываются в нестационарном когерентном состоянии [1]. Аналогичная ситуация возникает при фотоиндуцированном переносе электрона.

Изложенную схему формирования нестационарных состояний спинов можно формально представить так. Обозначим через H_1 и ψ_n спин-гамильтониан и собственные состояния системы до фотопревращения, а через H_2 и φ_p спин-гамильтониан и собственные состояния системы после фотопревращения. Предположим, что фотопревращение происходит в возбужденном состоянии ψ_2 и процесс протекает неадиабатически. В этой ситуации продукты фотопревращения (например пара образовавшихся радикалов при фотораспаде молекул или электрон-дырочная пара при фотопереносе электрона) образуются в начальном состоянии с волновой функцией ψ_2 , которая не является собственной функцией для продуктов, так как спин-гамильтонианы H_1 и H_2 , как правило, не коммутируют. Это начальное состояние можно представить в виде линейной суперпозиции собственных состояний продуктов: $\phi(0) = \psi_2 = \sum c_p \varphi_p$. Дальнейшая эволюция электронных спинов описывается волновой функцией

$$\phi(t) = \sum c_p \exp\left(-\frac{iE_p t}{\hbar}\right) \varphi_p, \quad (1)$$

где E_p — уровни энергии после фотопревращения.

Таким образом, индуцируя импульсом света неадиабатические фотопревращения, можно приготовить ансамбли систем электронных спинов в нестационарных когерентных состояниях.

В парах свободных радикалов или в электрон-дырочных парах эволюция волнового пакета (1) происходит нередко в наносекундном диапазоне времен [1]. Современные методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дают возможность наблюдать эволюцию нестационарных состояний электронных спинов также с наносекундным разрешением. В экспериментах по ЭПР непосредственно наблюдаемой является дипольная поляризация спинов. При фотопревращении диамагнитных молекул в исходном состоянии ψ_2 электронные спины не поляризованы. Поэтому и в продуктах неадиабатических реакций нельзя сразу наблюдать сигнал ЭПР. Но в результате спиновой динамики формируется наблюдаемая ЭПР-поляризация электронных спинов.

Следует отметить, что в результате элементарных фотоиндуцированных неадиабатических реакций удается приготовить ансамбли электронных спинов в таких начальных состояниях, которые невозможно достичь, если стартовать из состояния термодинамического равновесия. Поэтому для анализа данных по ЭПР, полученных при изучении нестационарных фотоиндуцированных превращений, нельзя непосредственно применять результаты исследований парамагнетиков при термодинамическом равновесии.