

## ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ИЗУЧЕНИЕ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

**М. С. Песин**, **И. Л. Фабелинский**

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	273
2. Прямые и косвенные измерения времени релаксации анизотропии . . . . .	276
а) Предварительные замечания (276). б) Косвенные методы определения времени релаксации анизотропии (277). в) Методы прямого определения времени релаксации анизотропии (278).	
3. Прямые измерения времени жизни оптических фоонов . . . . .	286
4. Измерение времени жизни акустических фоонов . . . . .	293
5. Кинетика явлений флуоресценции и экситонного поглощения света в плотной электронно-дырочной плазме в полупроводниках . . . . .	296
а) Кинетика флуоресценции (296). б) Кинетика поглощения света плазмой и экситонами в полупроводниках (297).	
6. Некоторые другие применения пикосекундных импульсов и сверхскоростного оптического затвора . . . . .	300
а) Динамика процессов сольватации электронов (300). б) Исследование структуры пикосекундных импульсов (301). в) Фотографирование объектов, движущихся со скоростью света; различение предметов, расположенных близко друг к другу; видение сквозь туман и другие применения сверхскоростного оптического затвора (302).	
Цитированная литература . . . . .	305

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Прямые оптические методы измерения времен жизни фоонов и исследования кинетики быстропротекающих процессов в наносекундном ( $\sim 10^{-9}$  сек) и пикосекундном ( $\sim 10^{-12}$  сек) интервале времен стали возможны после развития техники генерации импульсов света большой мощности и малой длительности.

В этом обзоре мы не касаемся применения преобразователя изображения и других электронных методов изучения быстропротекающих процессов, достигших значительного совершенства. Здесь речь пойдет только об оптических методах.

Первые прямые оптические измерения времени жизни акустических и оптических фоонов, времен релаксации анизотропии и изучение кинетики некоторых быстропротекающих процессов были выполнены около шести лет назад и отчасти описаны в кратком обзоре, написанном одним из авторов<sup>1</sup>. С тех пор техника изучения быстропротекающих процессов сделала значительные успехи и позволила получить новые существенные результаты. Настоящий обзор посвящен описанию основных методических приемов и результатов, полученных за последние несколько лет, но не претендует на исчерпывающую полноту.

Основной принцип существующих методов исследования быстропротекающих процессов состоит в том, что интенсивный короткий

импульс света так или иначе разделяется на две, неравные по интенсивности части.

Интенсивная часть разделенного импульса создает нелинейные оптические явления, кинетика которых исследуется с помощью другой, мало интенсивной части, имеющей измененную поляризацию или измененную длину волны (вторая или третья гармоника), что позволяет легко идентифицировать обе части разделенного импульса. Во многих случаях интенсивная часть пучка управляет работой сверхскоростного оптического «затвора», о котором будет сказано позже, а слабый пучок света измененной длины волны служит для зондирования объекта наблюдения или сам является предметом исследования. В экспериментах такого рода

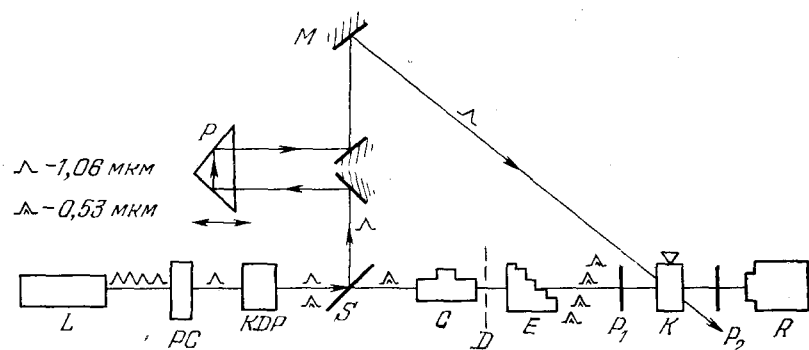


Рис. 1. Одна из возможных схем установки для исследования кинетики быстропротекающих процессов.

$L$  — лазер с синхронизацией мод, излучающий пучок пикосекундных импульсов,  $PC$  — ячейка Поккельса, выделяющая один пикосекундный импульс, кристалл  $KDP$  генерирует вторую гармонику,  $S$  — разделительная пластинка,  $P$  — подвижная призма, создающая переменную линию задержки,  $M$  — зеркало,  $C$  — ювета,  $D$  — диффузор,  $E$  — щелон, выполняющий роль ступенчатой линии задержки,  $P_1$  и  $P_2$  — скрещенные поляризаторы,  $K$  — ячейка сверхскоростного затвора, как правило, наполненная сероуглеродом,  $R$  — приемник излучения, иногда соединенный со спектральным прибором.

могут изучаться не только нелинейные оптические явления, но любые быстропротекающие процессы, свет которых (собственный или посторонний, делающий явление видимым) может быть «сфотографирован» в разных стадиях развития явления с помощью сверхскоростного затвора.

Физическим основанием для создания сверхскоростного оптического затвора послужили опыты Майера и Жи́ра<sup>2</sup>, в которых было показано, что интенсивный импульс лазерного света в жидкости, состоящей из анизотропных молекул, но изотропной в целом, вызывает в этой жидкости двойное лучепреломление и, следовательно, делает изотропную жидкость похожей по оптическим свойствам на оптически одноосный кристалл. Другими словами, Майер и Жи́р показали, что интенсивный световой импульс вызывает ориентацию анизотропных молекул жидкости так же, как она происходит во внешнем электрическом поле в случае эффекта Керра.

Возникающее двойное лучепреломление будет длиться до тех пор, пока длится световой импульс, если этот последний больше времени релаксации анизотропии молекул, из которых состоит жидкость. Устройство, использующее это явление, называют «световой ячейкой Керра», или каким-либо другим мало подходящим названием. Следуя Дюге и Хансону, мы будем в дальнейшем называть такое устройство либо сверхскоростным оптическим затвором либо просто сверхскоростным затвором, а сосуд, в котором помещается жидкость, состоящая из анизотропных молекул, ячейкой такого затвора.

Принципиальная схема устройства для изучения быстротекающих процессов показана на рис. 1. Лазер, работающий в режиме синхронизации мод, излучает пуг коротких (пикосекундных) импульсов, один из которых вырезается с помощью ячейки Покельса. Часть света этого одиночного импульса превращается после прохождения кристалла KDP в импульс с удвоенной частотой, разделительная пластинка  $S$  пропускает свет второй гармоники, тогда как свет основной частоты направляется в линию регулируемой оптической задержки  $P$  и после отражения от зеркала  $M$  попадает в ячейку  $K$  (чаще всего заполненную сероуглеродом), где и вызывает эффект Керра.

Световой сигнал удвоенной частоты после прохождения ячейки  $S$ , содержащей исследуемое вещество (в зависимости от целей эксперимента расположение исследуемого объекта может быть и иным), попадает на диффузно-рассеивающую пластину  $D$ , формирующую достаточно широкий пучок света, проходящий через эшелон  $E$ . Свет, равномерно освещающий эшелон, разделяется в нем на отдельные световые пучки. Время запаздывания между соседними световыми пучками равно при нормальном падении света на эталон

$$\Delta t = \frac{d}{c} (n - 1), \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления стекла эшелона,  $d$  — толщина пластин.

Таким образом, образуется дискретный набор «линий задержек» для зондирующих или пробных импульсов. Наличие двух линий оптической задержки позволяет так менять условия опыта, чтобы в разные моменты времени относительно прихода максимума интенсивного импульса основной частоты в ячейку  $K$  можно было измерить характер изменения во времени интенсивности различных световых пучков сравнительно слабого пробного импульса удвоенной частоты.

Измерения такого рода позволяют изучать как кинетику процесса нарастания и спада двулучепреломления в жидкости, вызванного интенсивным светом, так и кинетику явлений, вызванных слабым (или интенсивным) светом, идущим через эшелон. В такой схеме сверхскоростной затвор (ячейка  $K$  и поляризаторы  $P_1$  и  $P_2$ ) работает за счет нелинейного явления оптического двулучепреломления, а исследоваться могут любые явления, как связанные, так и не связанные с нелинейными процессами. Нужно только, чтобы приемник  $R$ , обеспечивающий частотную развертку излучаемого сигнала, имел чувствительность, достаточную для регистрации падающего в него света. Вместо эшелона употребляются и другие линии задержки. Впервые сверхскоростной оптический затвор для исследования быстротекающих процессов был применен в работах Дюге и Хансена <sup>3</sup>.

Схема установки, изображенная на рис. 1, может быть модифицирована таким образом, что поляризаторы  $P_1$  и  $P_2$  и ячейка  $S$  убираются, а ячейка  $K$  заполняется исследуемой жидкостью или газом или заменяется твердым образцом, в котором предполагается изучение нелинейных явлений (или их последствий), вызванных интенсивным световым импульсом.

Такой метод был впервые предложен Шелтоном и Армстронгом <sup>4</sup>. Оба типа установок обеспечивают хорошую возможность количественных измерений времени жизни оптических и акустических фононов, исследования кинетики различных быстротекающих процессов при их одно-временном частотном и временном разрешении.

## 2. ПРЯМЫЕ И КОСВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ АНИЗОТРОПИИ

### а) Предварительные замечания

Хорошо известно, что явление возникновения двойного лучепреломления в изотропной жидкости, состоящей из анизотропных молекул, при наложении внешнего электрического поля, обнаруженное Керром в 1875 г., обусловлено частичной ориентацией молекул по оси их наибольшей поляризуемости вдоль направления поля. При выключении внешнего электрического поля тепловое движение полностью дезориентирует молекулы и жидкость в целом перестает давать двойное лучепреломление.

Известно также (см., например,<sup>1)</sup>, что если двойное лучепреломление определяется величиной

$$\Delta n(t) = \delta n_{\parallel} - \delta n_{\perp} = \lambda K E^2(t), \quad (2)$$

где  $\delta n_{\parallel}$  и  $\delta n_{\perp}$  — изменения показателя преломления в направлении электрического поля  $E$  и перпендикулярно к нему,  $\lambda$  — длина волны света, а  $K$  — постоянная Керра, то при мгновенном выключении поля  $\Delta n$  будет меняться по закону

$$\Delta n(t) = \text{const} \cdot \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где  $\tau$  — время существования двойного лучепреломления или время релаксации анизотропии или, еще иначе, — время, через которое молекула почти «забывает», что она была ориентирована электрическим полем.

С другой стороны, в результате теплового движения молекул жидкости в ней возникают флуктуации плотности и флуктуации анизотропии в объемах, малых по сравнению с длиной волны света. Флуктуация анизотропии означает, что в малом объеме молекулы случайно повернуты осями наибольшей поляризуемости в одном направлении в большей степени, чем в каком-либо другом. Так как таких объемов чрезвычайно много, а случайные преимущественные ориентации имеют самое разнообразное направление, то весь объем вещества в целом изотропен. В каждой флуктуации анизотропии со временем будет происходить дезориентация или «рассасывание» преимущественной ориентации анизотропных молекул. Каждая такая флуктуация представляет собой оптическую неоднородность, которая приведет к рассеянию света, а временное изменение или «рассасывание» и возникновение флуктуаций вызовет модуляцию рассеянного света, что проявится в его спектре. Как известно<sup>5</sup>, флуктуации анизотропии дают деполяризованный спектр рассеянного света или крыло линии Рэлея. Если существует одно-единственное время релаксации анизотропии, то, как это было показано (см. подробное обсуждение проблемы в<sup>5</sup>), полуширина крыла линии Рэлея

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau}.$$

Таким образом, время существования двойного лучепреломления в эффекте Керра после мгновенного снятия электрического поля и время «рассасывания» флуктуаций анизотропии — это одно и то же время. Время существования двойного лучепреломления в эффекте Керра измерялось неоднократно, начиная с опытов Абрагама и Лемуана (1899 г.), но достоверные количественные результаты удалось получить только семьдесят лет спустя (Дюге и Хансен<sup>3</sup>, 1969 г.).

### б) Косвенные методы определения времени релаксации анизотропии

Косвенные измерения времени релаксации анизотропии по распределению интенсивности в крыле линии Рэлея были начаты в 1945 г. и дали значения, близкие к современным значениям этой величины<sup>6</sup>. Они также способствовали выявлению новых сторон явления, состоявших прежде всего в том, что распределение интенсивности в крыле линии Рэлея нельзя описать единственным временем релаксации анизотропии<sup>5</sup>. В первой количественной теории явления, развитой Леонтовичем<sup>7</sup>, предполагалось для облегчения расчета, что существует только одно время релаксации анизотропии.

В этом заведомо упрощенном автором теории случае распределение интенсивности в спектре деполяризованного рассеяния, вдали от компонент Мандельштама — Бриллюэна, имеет вид лоренциана с единственным временем релаксации анизотропии  $\tau$

$$I(\omega) = C [1 + \omega^2 \tau^2]^{-1}, \quad (4)$$

где  $\omega$  — частота, отсчитываемая от частоты возбуждающей линии. График приведенной зависимости  $I^{-1}(\omega)$  от  $\omega^2$  должен быть прямой, отсекающей на оси ординат величину  $C^{-1}$ . Наклон этой прямой позволяет определить  $\tau$  из соотношения

$$\tau = C^{-1} \sqrt{\frac{d[I^{-1}(\omega)]}{d(\omega^2)}}. \quad (5)$$

Экспериментальные данные показали, что распределение интенсивности в спектре деполяризованного рассеяния описывается графиком, подобным приведенному на рис. 2, который с теми или иными отклонениями передает картину, наблюдавшуюся почти во всех изученных жидкостях.

Из графика следует, что существует несколько участков с различным ходом зависимости  $I^{-1}$  от  $\omega^2$  и общая картина явления далека от идеализированной.

Однако, без особой натяжки, участки  $AB$  и  $BC$  экспериментальных кривых можно аппроксимировать двумя прямыми, предполагая, что они соответствуют двум лоренцианам с двумя различными временами релаксации анизотропии.

Различие этих времен для некоторых жидкостей (салол, бензофенон) достигает или даже превосходит сто крат. Переходную область в районе  $B$  естественно было бы рассматривать как результат наложения хвостов двух лоренцианов, однако можно было бы ее рассматривать и как результат наложения нескольких других лоренцианов с небольшой разницей в величине параметров  $\tau$  и малой интегральной интенсивностью каждого из них. Впрочем, как будет пояснено ниже, это последнее предположение менее достоверно.

Область  $CD$  не описывается лоренцианом, но, как было отмечено Леонтовичем<sup>7</sup>, в далекой по частотам области крыла проявляется действие инерции молекул. Теория Леонтовича не учитывает инерции молекул (вторые производные в кинетическом уравнении реакции опущены) и не

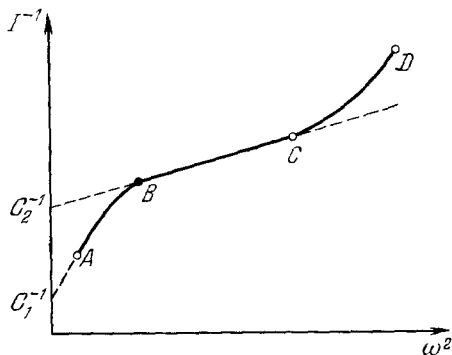


Рис. 2. Характерный вид зависимости  $I^{-1}$  от  $\omega^2$  для крыла линии Рэлея.

описывает этой области спектра. Учет инерционных членов позволил <sup>5</sup> описать и эту область \*) зависимости  $I^{-1}$  от  $\omega^2$  (Живлюк; см. <sup>5</sup>).

Большее время релаксации, определяемое из участка  $AB$  рис. 2, характеризует поворотную диффузию молекул на большие углы, а меньшее время (участок  $BC$ ) характеризует затухающие высокочастотные колебания (либрации), которые молекула совершает, находясь в положениях равновесия <sup>5, 8</sup>. Оба эти процесса приводят к модуляции рассеянного света и к формированию спектра деполяризованного рассеяния. Отметим также, что флуктуации деформации сдвига дают свой вклад в деполяризованный спектр рассеяния и именно эти флуктуации порождают более или менее затухающие поперечные моды, которые проявляются в виде тонкой структуры крыла линии Рэлея <sup>9</sup>. Таким образом, если для этого беглого описания оставить в стороне детали, то можно сказать, что из распределения интенсивности в спектре деполяризованного рассеянного света можно определить два времени релаксации анизотропии.

В работах Рытова <sup>10</sup> развита теория распределения интенсивности в деполяризованном спектре рассеянного света для любого числа релаксационных параметров. Из этой же теории следует, что для описания тонкой структуры крыла линии Рэлея достаточно учесть два времени релаксации анизотропии, которые мы определяем из соотношения (5). Это может служить дополнительным указанием на то, что кривая распределения интенсивности в крыле линии Рэлея описывается двумя временами релаксации, во всяком случае в таких жидкостях, как салол и бензофенон.

Представляется, что, независимо от того, создана ли некоторая преимущественная ориентация молекул внешним полем или иными причинами, закон дезориентации должен быть одним и тем же. Из того, что было сказано о характере распределения интенсивности в деполяризованном спектре рассеянного света, следует, что одной экспонентой с единственным временем релаксации описать закон убывания двойного лучепреломления в эффекте Керра нельзя. Необходимы по крайней мере две экспоненты с различными временами релаксации анизотропии. И если на начальной стадии развития методов прямого определения времени релаксации анизотропии использовалась одна экспонента с единственным  $\tau$ , то в дальнейшем этот вопрос должен быть рассмотрен более строго.

#### в) Методы прямого определения времени релаксации анизотропии

Уже в своей первой работе <sup>3</sup> Дюге и Хансен указали на один из способов определения времени релаксации анизотропии с помощью установки со сверхбыстрым затвором, собранной по схеме, подобной приведенной на рис. 1, но без эшелона, и в дальнейшем этот способ использовался в ряде исследований.

Если длительность импульса, управляющего сверхбыстрым затвором, превышает время релаксации анизотропии и если его интенсивность нарастает и спадает не мгновенно, то соотношение (3) следует обобщить

---

\*) В последнее время эта область крыла линии Рэлея некоторыми авторами интерпретируется как результат деформации электронных оболочек молекул в результате столкновений и спектральное распределение интенсивности в далеком по частоте участке крыла в этом случае должно быть экспоненциальным. Такой механизм деполяризованного рассеяния света строго справедлив для газов. Правомерность его переноса на случай жидкостей мы здесь не обсуждаем.

следующим образом:

$$\Delta n(t) = \frac{n_2}{2\tau} \int_{-\infty}^t E_{1,06}^2(t') \exp\left(\frac{t'-t}{\tau}\right) dt', \quad (6)$$

где  $n_2 = \lambda K$  (см. формулу (2)).

Интенсивность света второй гармоники (0,53 мкм), прошедший через ячейку  $K$ , будет определяться соотношением

$$I(t) = \int_{-\infty}^t E_{0,53}^2(t') \sin^2\left[\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(t') l\right] dt', \quad (7)$$

где величина  $\sin^2\left[\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \Delta n(t') l\right]$  определяет пропускаемость ячейки, а  $l$  — ее длина.

Если фаза невелика, то вместо синуса можно воспользоваться его аргументом и окончательно формулу для интенсивности прошедшего света записать в виде

$$I(t) = \frac{2\pi l}{\lambda} \int_{-\infty}^t E_{0,53}^2(t') \Delta n(t') dt', \quad (8)$$

где  $\Delta n(t')$  в (8) определяется выражением (6).

Выражение (8) дает для  $I(t)$  кривую с максимумом, причем правая спадающая ее часть меняется по экспоненциальному закону (одна или несколько экспонент), по которому может быть определено время релаксации анизотропии. Числовой расчет по соотношению (8) с вариацией  $\tau$ , выполненный Муру и Малли<sup>11</sup>, показал, что определять время релаксации анизотропии, когда оно короче управляющего импульса, выгодно по смещению максимума  $I(t)$ , тогда как определять его по спаду этой кривой целесообразно в том случае, когда время релаксации анизотропии больше длительности управляющего импульса.

В работе<sup>11</sup> импульс зеленого света пропускался через сосуд с хорошо рассеивающей (мутной) средой. Изображение импульса в свете, рассеянном им, фокусировалось на фотокатоде приемника света (системы «ОМА») и «считывалось» 500 каналами системы цифрового накопления сигнала (данные каждого канала соответствуют определенной временной точке). Такая система регистрации позволяет накапливать полезную информацию от всех сигналов, созданных одним гигантским импульсом, состоявшим из пятидесяти пикосекундных импульсов. Картина записи, полученная на приборе системы «ОМА», для сероуглерода и нитробензола показана на рис. 3.

В работе Рентиса и Кармана<sup>12</sup> была использована довольно сложная установка, в которой пробный импульс второй гармоники ( $\lambda = 0,53$  мкм) «сжимался» двумя дифракционными решетками до длительности порядка 0,5 — 1 псек. Установка показана на рис. 4. В этой работе осуществлялось прямое наблюдение нитей самофокусировки, возникающих в ячейке, и измерялось время их существования после того, как образующий нити свет покинул образец. В этом случае измерялось время релаксации анизотропии с разрешением по времени, которое определялось только длительностью пробного импульса ( $\sim 1$  псек). В работе<sup>12</sup> было установлено, что в формировании самофокусировки главную роль играют ориентационные явления и были измерены времена релаксации анизотропии.

Хо, Ю и Альфано<sup>13</sup>, используя тот же метод, что и в<sup>3</sup>, измерили время существования двойного лучепреломления в нитробензоле,

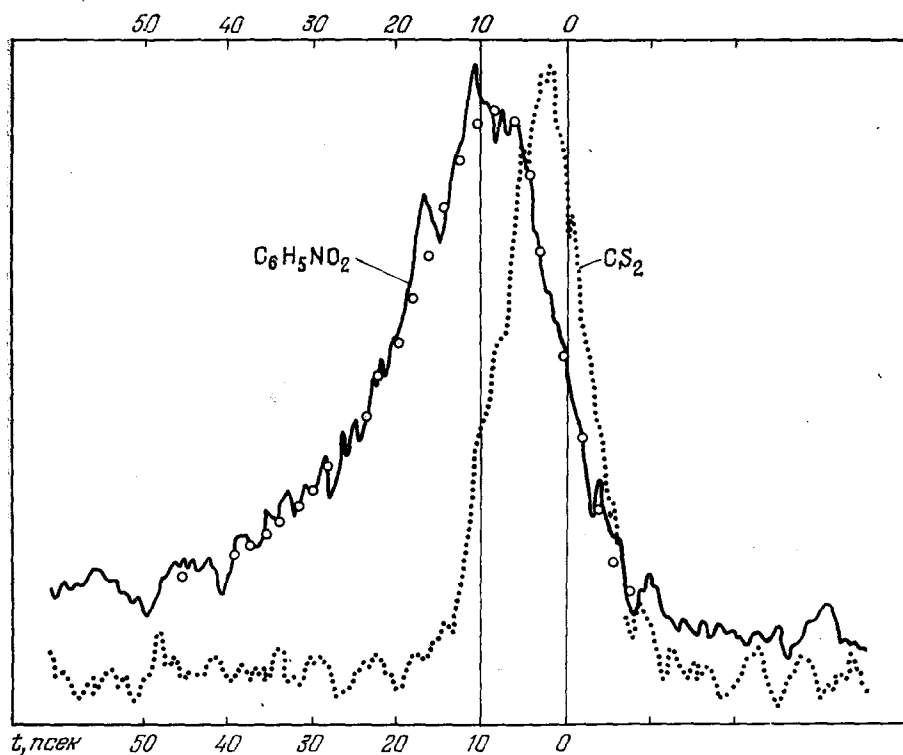


Рис. 3. Запись пробного импульса второй гармоники неодимового лазера на многоканальном анализаторе ОМА 11.

Ячейка сверхскоростного затвора заполнена нитробензолом (сплошная линия) и сероуглеродом (пунктирная линия).

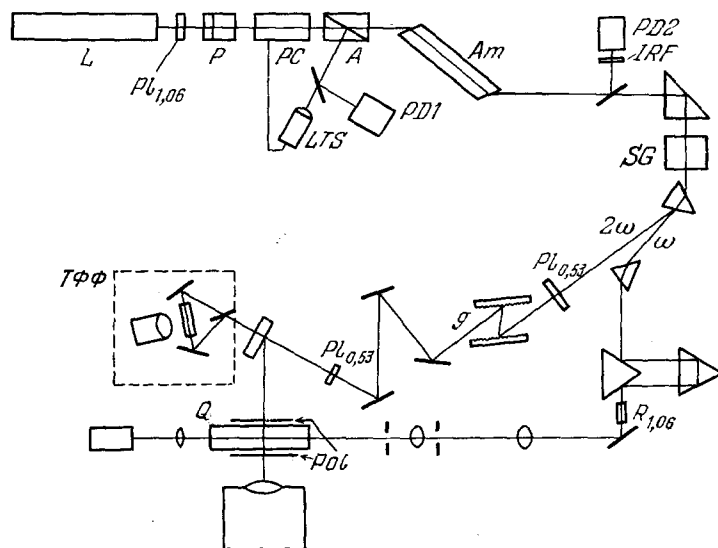


Рис. 4. Схема установки для измерения времени релаксации анизотропии по времени существования нитей самофокусировки<sup>12</sup>.

$L$  — лазер с синхронизацией мод,  $Pl_{1,06}$ ,  $Pl_{0,53}$  — пластинки  $\lambda/2$  для 1,06 мкм и 0,53 мкм соответственно,  $P$  — поляризатор,  $PC$  — ячейка Поккельса,  $A$  — анализатор,  $LTS$  — искровой прожектор, поджигаемый лазерным импульсом,  $PD1$  и  $PD2$  — фотодиоды,  $IRF$  — фильтр для 1,06 мкм,  $SG$  — генератор второй гармоники,  $g$  — решетки для сжатия импульса,  $R_{1,06}$  — пластинка для поворота плоскости поляризации света с  $\lambda = 1,06$  мкм на  $90^\circ$ ,  $Pl$  — скрещенные поляризаторы,  $Q$  — ячейка для образца;  $ТФФ$  — устройство для наблюдения трехфотонной люминесценции.



*m*-нитротолуоле и их растворах в четыреххлористом углероде, *n*-пропиловом и *n*-дециловом спиртах. Они изучили зависимость времени релаксации анизотропии от вязкости раствора. В случае раствора *m*-нитротолуола в *n*-дециловом спирте оказалось, что величина  $\tau$  падает с уменьшением концентрации *m*-нитротолуола, хотя вязкость раствора заметно растет. При малых концентрациях ( $\sim 10\%$ ) нитробензола и нитротолуола измеренное время релаксации заметно падало и составляло величину около 10 псек. Экспериментальная техника, основанная на применении сверхскоростного оптического затвора, позволила измерить время релаксации анизотропии в ряде веществ и изучить разнообразные быстропротекающие процессы. В табл. I приведены результаты прямых измерений времени релаксации анизотропии и результаты косвенного определения этой величины по различным участкам крыла линии Рэлея.

Из сопоставления результатов прямого и косвенного измерений следует, что прямые измерения, за редкими исключениями, хорошо согласуются с косвенными, выполненными по узкому участку крыла линии Рэлея (большее время релаксации анизотропии  $\tau_1$ ). Косвенные измерения дают также и малое время релаксации  $\tau_2$ , которое приблизительно на порядок меньше  $\tau_1$ . Это означает, что для более короткого импульса интенсивного света, управляющего затвором, предельное разрешение затвора может быть доведено до долей пикосекунды даже за счет только ориентационных (либрационных) эффектов в жидкостях. Разумеется, вклад электронной поляризуемости окажется еще менее инерционным, но его величина для жидкостей будет меньше ориентационного вклада. По мнению Топпа и Рентцеписа<sup>14</sup>, уже при импульсах интенсивного света длительностью порядка 3 псек постоянная Керра оказывается меньше, чем эта величина, определенная в наносекундном диапазоне. Такой результат представляется естественным, поскольку длительность импульса света становится меньше времени релаксации анизотропии некоторой определенной жидкости. Так, например, для нитробензола постоянная Керра в наносекундном диапазоне длительности интенсивного света равна  $26,4 \cdot 10^{-8}$ . Соответственно для бромбензола эти величины составляют  $14,4 \cdot 10^{-8}$  и  $2,5 \cdot 10^{-8}$ , для толуола —  $6,6 \cdot 10^{-8}$  и  $3,3 \cdot 10^{-8}$  и т. д. Однако для сероуглерода постоянная Керра остается неизменной и в этих единицах равной  $32,6 \cdot 10^{-8}$ . Это постоянство можно объяснить тем, что длительность импульса света больше времени релаксации анизотропии, хотя, как указывают Топп и Рентцепис, импульс имел длительность  $\sim 3$  псек, а время релаксации анизотропии 2 псек и, казалось бы, следовало ожидать некоторого уменьшения постоянной Керра. Возможно, что в этом случае в игру входит время релаксации анизотропии  $\sim 0,2$  псек и поддерживает величину постоянной Керра на прежнем уровне (см.<sup>94</sup>). В таком случае интегральная интенсивность узкого и широкого участков крыла линии Рэлея должна быть приблизительно одинаковой. В случае сероуглерода это, по-видимому, так и есть.

Следует отметить, что измерения  $\tau_2$  по широкому участку крыла сделаны для большого числа жидкостей и не исчерпываются данными табл. I, но значений  $\tau_1$ , измеренных по узкому участку крыла линии Рэлея, гораздо больше. Мы хотим подчеркнуть еще раз, что для получения еще более быстродействующего затвора нужно научиться генерировать импульсы большой интенсивности длительностью  $\sim 10^{-13}$  сек; тогда можно ожидать, что тот же сероуглерод окажется почти таким же хорошим рабочим веществом оптического затвора, каким он является сейчас для более длинных импульсов.

Здесь следует обратить внимание на то, что исследования работы сверхскоростного затвора — ячейки, наполненной жидким сероуглеродом,

Таблица I

Результаты прямого и косвенного определения времени релаксации анизотропии  
 $\tau \cdot 10^{12}$  сек

Вещество	Температура $t$ , °C	Прямые измерения, $\tau$	Температура, °C	По полуширине крыла линии Рэлея		Источник
				$\tau_1$	$\tau_2$	
Сероуглерод	20	$2 \pm 0,5^c$				a) M. A. Duguay, J. W. Hansen <sup>3</sup> (1969).
		$2,5^d$	20	$2,4^f$	$0,24^f$	b) J. Reintjes, R. L. Carman <sup>12</sup> (1972).
	-72	$\sim 5^d$	20	$2,3^g$		c) G. Mourou, M. M. Malley <sup>11</sup> (1975).
		$2,1 \pm 3^t$		$1,96 - 1,5^i$		d) M. R. Topp, P. M. Rentzepis <sup>14</sup> (1972).
Нитробензол	3	$32 \pm 6^a$	20	$\sim 46^h$	$< 1^h$ $3,6^k$	e) P. P. Ho, W. Yu, R. R. Alfano <sup>13</sup> (1976).
		$22 \pm 2^b$	$23 \pm 2$	$48^k$		f) И. Л. Фабелинский <sup>5,6</sup> (1945).
	20	$27,5 \pm 2^c$	$22,4$	$39^l$		g) B. C. Старунов <sup>8</sup> (1965).
		$47,4^d$	24	$36^m$		h) B. З. Старунов и др. <sup>9</sup> (1967).
Толуол	-72	$-68^d$	22	$44,6^p$		i) S. L. Shapiro, H. P. Broida <sup>15</sup> (1967).
						k) H. C. Craddock et al. <sup>16</sup> (1968).
	$23 \pm 2$	$32^e$	$22 \pm 0,3$ $20 \pm 2$	$40,4^q$ $40,83^s$		j) D. R. Bauer et al. <sup>17</sup> (1974).
						l) G. I. A. Stigeman, B. P. Stoicheff <sup>18</sup> (1973).
m-нитротолуол		$14 \pm 2^b$	20	$5,3^f$		m) G. R. Alms et al. <sup>19</sup> (1973).
		$5 \pm 1^c$	20	$4,1^g$		n) G. R. Alms et al. <sup>20</sup> (1973).
	$23 \pm 2$		$23 \pm 2$	$4,65 \pm 0,2^j$		p) A. Szöke et al. <sup>21</sup> (1967).
			$23,6$ $25$	$5,54^n$ $4,4 \pm 0,2^r$	$0,12^r$	q) E. Zamir et al. <sup>22</sup> (1971).
Бензол			$20 \pm 2$	$5,76^s$		r) B. Simic-Glovaski, D. A. Jackson <sup>23</sup> (1973).
			$22 \pm 0,3$	$53,3^q$		s) P. Amorim da Costa et al. <sup>24</sup> (1975).
		$4 \pm 0,5$	20	$3,3^f$	$0,24^f$	t) E. P. Ippen, C. V. Shank <sup>103</sup> (1975).
			20 $23,6$	$3,8^g$ $2,9^j$	$0,38^g$	
Бромбензол			25	$2,91^n$ $3,2 \pm 0,15^r$	$0,18^r$	
			$20 \pm 2$	$2,94^s$		
		$13 \pm 2$	$23 \pm 2$ $-4$ $22$ $22 \pm 0,3$	$11^k$ $16^l$ $15^p$ $11^q$	$1,1^k$	

выполненные Варма и Рентцеписом<sup>25</sup>, показали, что время открытия затвора зависит не только от длительности управляющего импульса света и величины времени релаксации анизотропии. В условиях эксперимента, описанного в<sup>25</sup>, когда длительность управляющего импульса составляла 5 *псек*, а время задержки между соседними пучками *у* света, проходившего через смежные ступени эшелона, было равно 2,8 *псек*, при длине ячейки с сероуглеродом 15 *см* время открытия затвора достигало 90 *псек*. Между тем, когда при прочих равных условиях длина ячейки уменьшалась до 0,2 *см*, через нее успевал проходить свет от 4—5 пучков, а когда ячейка имела толщину 0,05 *см* — от 2—3 пучков, что практически соответствовало длительности управляющего импульса инфракрасного света.

Наблюдавшиеся явления авторы работы<sup>25</sup> склонны отнести за счет вклада в индуцированное двойное лучепреломление таких сравнительно медленных процессов, как электрострикция. Однако в работе Топпа и Орнера<sup>26</sup> резонно указывается, что при оценке времени открытия сверхскоростного оптического затвора нельзя не учитывать частотную дисперсию групповой скорости распространения пикосекундных импульсов различной длины волны. Пользуясь рэлеевской формулой для связи между групповой и фазовой скоростями света, легко получить соотношение

$$n_g = n - \lambda \frac{\delta n}{\delta \lambda}; \quad (9)$$

здесь  $n_g = u/c$ , где  $u$  — групповая скорость, а  $n$  — показатель преломления среды.

В конкретном случае затвора, состоящего из ячейки, наполненной сероуглеродом, управляющего импульса с  $\lambda = 1,06$  *мкм* и пробного с  $\lambda = 0,53$  *мкм*, получим, что запаздывание импульса зеленого света относительно инфракрасного будет выражаться через групповые «коэффициенты преломления»  $n_{g, 0,53}$  и  $n_{g, 1,06}$  следующим образом:

$$\Delta t = \frac{l}{c} (n_{g, 0,53} - n_{g, 1,06}), \quad (10)$$

где  $l$  — длина пути в веществе затвора,  $c$  — скорость света в пустоте.

Для сероуглерода<sup>26</sup>  $n_{g, 0,53} = 1,769$ , а  $n_{g, 1,06} = 1,625$  и, следовательно, для  $l = 10$  *см*,  $\Delta t = 48 \cdot 10^{-12}$  *сек*. Сделанные оценки показывают, что не следует пользоваться ячейками для затвора, в которых частотная дисперсия для управляющего и пробного (исследуемого) импульсов такова, что  $\Delta t$  превосходит полуширину импульсов. Для длительности управляющего и пробного импульсов  $\sim 5$  *сек*, длина сероуглеродной ячейки не должна превосходить 1 *см*.

При исследовании поведения ячейки сверхскоростного затвора были обнаружены побочные явления, представляющие несомненный интерес. Когда ячейка была наполнена сероуглеродом, авторы работы<sup>25</sup> наблюдали в направлениях коллинеарных и перпендикулярных к интенсивному управляющему и пробному импульсам деполяризованное рассеяние света пробного импульса, хотя и пробный и управляющий импульсы были линейно-поляризованными. Длительность импульса рассеянного света превышала длительность управляющего импульса и оно было тем интенсивнее, чем короче длина волны импульса и чем больше интенсивность управляющего импульса.

Авторы работы не решаются приписать это рассеяние света простому рэлеевскому рассеянию, а полагают, что оно возникает вследствие неоднородности показателя преломления индуцированного полем интенсивного импульса света. К сожалению, также не обсуждается процесс

возникновения вынужденного крыла линии Рэлея, как возможного объяснения наблюдавшегося явления. Это тем более было бы интересным, что при замене сероуглерода водой рассеяние света не наблюдалось. По-видимому, поведение сверхскоростного затвора и его необычные свойства еще предстоит детально исследовать, но уже того, что о нем известно, оказалось достаточным, чтобы выполнить много исследований, имеющих принципиальное значение не только для различных областей физики, но и для других областей науки<sup>56</sup>.

Достаточно полное теоретическое описание вынужденного двойного лучепреломления для случая, когда играют роль разные релаксационные процессы, еще предстоит сделать. Но первые шаги уже сделаны и мы здесь кратко укажем на них.

Теоретическое обсуждение вопроса о воздействии поля световой волны на оптическую диэлектрическую постоянную восходит к 1956—1958 гг., когда Букингом<sup>35, 38</sup>, Пекара и Келих<sup>27, 28</sup> указали на возможность определения изменения диэлектрической проницаемости под действием интенсивного света. Тогда еще не существовало лазерных источников света.

Развитие полуфеноменологической теории эффекта Керра, вызванного интенсивным светом, после того как это явление уже было обнаружено, выполнено Каспрович-Келих и др.<sup>29</sup> и Каспрович-Келих и Келих<sup>30</sup>. В этих исследованиях, в частности, показано, что следует говорить от трех времен поворотной релаксации, и указаны пути исследования процессов, соответствующих этим временам. В этих же работах изучен гораздо более широкий круг вопросов нелинейной оптики вообще, которых мы здесь не можем касаться. Здесь нам существенно выяснить вопрос о величине двойного лучепреломления, которое возникает под действием интенсивного светового импульса, длительность которого может быть близка к времени релаксации анизотропии.

Задача, близкая этой, а именно — модуляция световой волны в ячейке Керра, когда частота внешнего поля того же порядка, что и обратная величина времени релаксации анизотропии, решалась одним из нас<sup>5, 31</sup>. В этой работе решалось уравнение для  $\Delta n$  следующего вида:

$$\tau \frac{d(\Delta n)}{dt} + \Delta n = \lambda k E^2(t). \quad (11)$$

Предполагалось, что существует единственное время  $\tau$  ориентационного происхождения. Если времен релаксации несколько, а вместо внешнего микроволнового электромагнитного поля в среду входит интенсивный световой импульс, тогда уравнение (11) должно быть заменено на уравнение

$$\tau_i \frac{d(\Delta n_i)}{dt} + \Delta n_i = n_2^i E^2(t), \quad (12)$$

где  $\Delta n_i$  — результирующее двойное лучепреломление,  $n_2^i$  — суммарная нелинейная добавка к показателю преломления. Если считать, что существует только одно время релаксации анизотропии ориентационного происхождения и одно время релаксации электронной природы, и если эти времена сильно отличаются друг от друга, то уравнение (12) распадается на два независимых уравнения.

Ориентационная,  $n_2^0$ , и электронная,  $n_2^e$ , нелинейные добавки к показателю преломления рассчитаны в исследованиях Келиха<sup>32-37</sup> и могут быть выражены следующим образом:

$$n_2^e = \frac{2\pi\rho}{3n_0} \gamma \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2, \quad (13)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости в ячейке Керра,  $\gamma$  — компонента тензора четвертого ранга, описывающая электронную гиперполяризуемость, индуцированную светом зондирующего импульса,  $n_0$  и  $n_\omega$  — коэффициенты преломления для зондирующего и управляющего импульса соответственно,

$$n_2^0 \approx \frac{3\beta_T}{8\pi n_0} \frac{\Delta}{6-7\Delta} \left( \frac{n_0^2+2}{3} \right)^2 (n_\omega^2-1)^2. \quad (14)$$

Здесь  $\beta_T$  — изотермическая сжимаемость среды, а  $\Delta$  — коэффициент деполаризации рассеянного света.

В рассматриваемом приближении  $n_2 = n_2^0 + n_2^c$ . Именно в таком приближении и в предположении, что  $E^2(t, r)$  описывается функцией Гаусса, Сала и Ричардсон<sup>40</sup> решили уравнение (12). Полученные решения

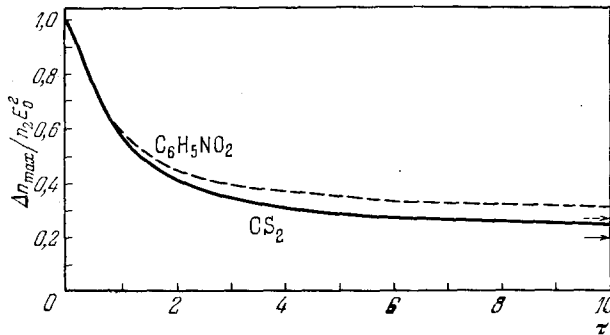


Рис. 5. Максимальная величина индуцированного двулучепреломления в зависимости от параметра  $\tau' = \tau/T_\omega$  в жидких  $\text{CS}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ <sup>40</sup>.  
Стрелки справа указывают значения  $\Delta n_{\max}$  для  $\tau' \gg 1$ , для  $\text{CS}_2$  (→) и для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (— →).

позволили построить кривые зависимости  $\Delta n/n_2 E^2$  в функции  $\tau' = t/T_\omega$ , где  $T_\omega$  — длительность управляющего импульса (в качестве параметра взята величина  $\tau' = \tau/T_\omega$ ). Результаты расчета дают представление о

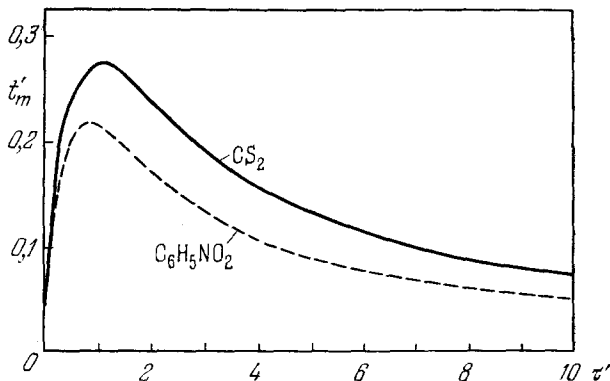


Рис. 6. Максимальное время запаздывания  $t'_m$  в единицах  $T_\omega$  между  $\Delta n_{\max}$  и максимумом оптического импульса в зависимости от  $\tau' = \tau/T_\omega$  в сероуглероде и нитробензоле<sup>40</sup>.

характере изменения суммарной кривой и ориентационного и электронного вкладов в нее. Из этих кривых могут быть получены основные характеристики сверхскоростного затвора. Такие характеристики для  $\text{CS}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  представлены на рис. 5—7. При расчете принято, что  $n_2^0/n_2 = 0,807$  и  $n_2^c/n_2 = 0,193$  для  $\text{CS}_2$  и  $n_2^0/n_2 = 0,738$  и  $n_2^c/n_2 = 0,262$  для

$C_6H_5NO_2$ . Эти кривые дают достаточно полную характеристику сверхскоростного затвора, управляемого импульсами разной длительности, в предположении, что  $\tau_e \ll \tau$  и что есть только два времени  $\tau$  и  $\tau_e$ . Между тем, как следует из уже сказанного выше, это не так, и задача, более близкая к действительности, требует более полного решения.

Вполне возможно, что такое полное решение задачи изменит описание хода явления. Вероятно, если другие времена релаксации сильно отличаются друг от друга и от уже учтенных времён, то общая качественная интерпретация не изменится, но в случае, когда некоторые времена релаксации будут близки друг к другу, можно ожидать не только количественных, но и качественных изменений в описании картины явления.

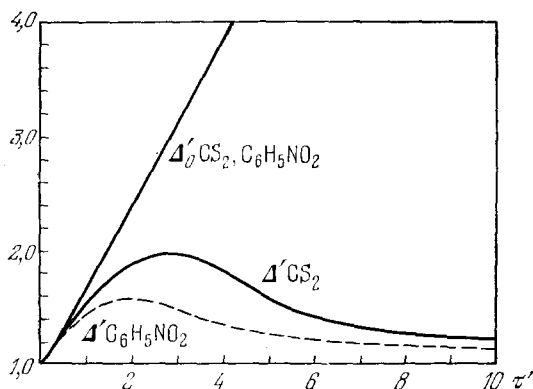


Рис. 7. Полная полуширина на половине максимума длительности двулучепреломления  $\Delta'$  и ориентационного двулучепреломления  $\Delta'_o$  в единицах  $T_0$  в зависимости от  $\tau' = \tau/T_0$  в  $CS_2$  и  $C_6H_5NO_2$  <sup>40</sup>.

### 3. ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ

Ранее время жизни оптических фононов измерялось по полуширине линий теплового (спонтанного) комбинационного рассеяния (КР) света. Первые измерения такого рода принадлежат Стерину <sup>41</sup>. Этот метод затем применялся в целом ряде более поздних исследований, причем сведения о времени жизни оптических фононов могли

быть получены для различных линий спектра КР. В этом косвенном методе определения времени жизни фонона всегда возможно влияние паразитных факторов, изменяющих ширину изучаемой линии. Поэтому представляет особый интерес и особую ценность прямое определение времени жизни оптических фононов, ставшее возможным благодаря развитию техники генерации пикосекундных импульсов.

Прямые измерения времени жизни молекул в возбужденном колебательном состоянии, исследования релаксации энергии этих состояний, механизмов межмолекулярного взаимодействия и других быстропротекающих процессов были выполнены в работах Кайзера, Лоберо и их коллег <sup>42-49</sup> (краткий обзор этих и некоторых других работ приведен в <sup>47</sup>), Рентциписа и его сотрудников <sup>50-52</sup>, Альфано и Шапиро <sup>53-56</sup> и в работах ряда других авторов. Схемы использованных в этих работах установок подобны приведенной на рис. 1, однако во многих случаях эшелон не применялся, а использовалась другая линия задержки. В большинстве случаев из дуга импульсов, генерируемых лазером, на неодимовом стекле выделялись одиночные импульсы пикосекундной длительности на частоте  $\nu_l = 9455 \text{ см}^{-1}$ , имевшие спектральную ширину около  $3 \text{ см}^{-1}$ .

Основной импульс разделялся на два, более мощная часть пропусклась через кристалл КДР и использовалась для возбуждения в исследуемых жидкостях интенсивных молекулярных колебаний, что приводило к значительному (более чем в  $10^4$  раз) усилению теплового антистоксова комбинационного рассеяния света второго, сравнительно слабого импульса, попадавшего в среду через заданное время задержки. Можно было бы использовать в качестве возбуждающего и импульс основной частоты.

В этом случае в качестве пробного использовался сравнительно слабый импульс, пропущенный через кристалл КДР и имевший, таким образом, удвоенную частоту  $\nu_{2l} = 18910 \text{ см}^{-1}$ .

Энергия основного, накачивающего импульса достигала в большинстве случаев около  $10 \text{ мдж}$ ; при этом общее число возбужденных молекул (на единицу объема среды) составляло примерно  $5 \cdot 10^{15}$ , т. е. относительная населенность возбужденного колебательного состояния оказывалась величиной порядка  $10^{-3}$ , что на три порядка выше населенности, соответствующей термодинамически равновесному состоянию. Изменяя время задержки между основным и накачивающим импульсами, можно было проследить за возрастанием и спадом избыточной населенности соответствующего возбужденного колебательного состояния молекул среды.

Одновременно с процессом генерации интенсивных внутримолекулярных колебаний при вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР) света возбуждаются когерентные колебания самих молекул, что приводит к возникновению когерентной стоксовой компоненты ВКР основного, накачивающего импульса, интенсивность которой также измерялась в большинстве случаев. Нужно отметить, что в ВКР возникают только самые интенсивные линии комбинационного рассеяния, поэтому только они и могут быть изучены с помощью описываемой здесь экспериментальной техники.

В работе Альфано и Шапиро<sup>53</sup> было выполнено одно из первых прямых измерений времени жизни  $\tau$  оптических фононов частотой  $1086 \text{ см}^{-1}$  в кристалле кальцита. Время жизни таких фононов при температуре  $297^\circ \text{К}$  оказалось равным  $8,5 \pm 2 \text{ псек}$ , а при температуре  $100^\circ \text{К}$  величина  $\tau$  была равна  $19,1 \pm 4 \text{ псек}$ . В то же время измерения Парка<sup>57</sup> по ширине линий теплового КР дали для тех же температур значения  $\tau$ , равные 4,8 и 7,7 псек соответственно. Как указывают авторы работы<sup>53</sup>, это расхождение лежит за пределами ошибки эксперимента и не нашло однозначного истолкования.

Прямые измерения времени жизни поперечного оптического фонона, имевшего частоту  $332 \text{ см}^{-1}$ , в алмазе были сделаны Лоберо и др.<sup>43</sup> Для температуры  $295^\circ \text{К}$  время жизни фонона оказалось равным  $2,9 \pm 0,3 \text{ псек}$ , а для  $77^\circ \text{К}$  оно составляло  $3,4 \pm 0,3 \text{ псек}$ . Эти результаты, пересчитанные на ширину линии  $1332 \text{ см}^{-1}$ , находятся в хорошем согласии с прежними измерениями ширины этой линии в тепловом КР света. При низкой температуре время жизни фононов оказывается большим, по-видимому, потому, что колебания решетки становятся слабее, и фононы, возбужденные в результате ВКР света, реже сталкиваются с решеткой кристалла или с тепловыми фононами.

Прямые измерения времени жизни поляритона в фосфиде галлия выполнены Лоберо и др. в работе<sup>44</sup>. В этом случае поляритон с волновым вектором  $|\mathbf{k}| = 2700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим частоте  $\sim 361 \text{ см}^{-1}$ , возбуждался в образце GaP двумя лучами на разности волновых векторов этих двух световых пучков. Первый луч был лучом неодимового лазера. От основного луча лазера отделялась часть, которая в сосуде с  $\text{SnCl}_4$  возбуждала стоксову компоненту ВКР света с частотой  $\nu = 9087 \text{ см}^{-1}$ . Свет этой линии направлялся в образец GaP под углом  $5^\circ$  к первому лучу. Третий, пробный луч той же частоты, что и первый, создавал антистоксово комбинационное рассеяние на частоте поляритона. По убыванию интенсивности этого рассеяния в зависимости от времени задержки пробного луча определялось время жизни поляритона, оказавшееся равным  $5,5 \pm 0,5 \text{ псек}$ .

Те же авторы в работе<sup>45</sup> исследовали полносимметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_3$  в *1-1-1*-трихлорэтано с частотой  $2939 \text{ см}^{-1}$  и группы  $\text{CH}$  в этиловом спирте с частотой  $2928 \text{ см}^{-1}$  при  $300^\circ \text{К}$ . На рис. 8 приве-

дены результаты измерений в указанных жидкостях. Величины  $S'_1$  и  $S'_2$  — интенсивности теплового некогерентного антистоксова сигнала, полученного при рассеянии пробного импульса в этиловом спирте и трихлорэтано соответственно, отложены в зависимости от времени задержки. Как видно из рисунка, рассеянный сигнал растет до максимальной величины при определенном значении времени задержки, требующемся для того, чтобы в процессе накачки осуществлялось накопление возможно большего числа возбужденных молекул. При дальнейшем увеличении времени задержки интенсивность некогерентного рассеяния уменьшается по экспоненциальному закону, что позволяет непосредственно определить время жизни молекулы в возбужденном состоянии  $\tau'$ . Оно оказалось равным 22 псек для  $C_2H_5OH$  и 5 псек для  $CH_3CCl_3$ . На этом же рисунке отложены значения интенсивности стоксовой компоненты ВКР основного (накачивающего) импульса  $S'$ , в направлении, обратном направлению падающего света. Максимальные значения  $S'_2$  и  $S'_1$  соответствуют времени задержки в 5 псек для  $CH_3CCl_3$  и примерно 2 псек для этилового спирта. Быстрый спад величины когерентного сигнала означает, что величина  $\tau$ , характеризующая время жизни когерентно возбужденного колебательного поля в среде, не превышает 2 псек для обеих изученных жидкостей.

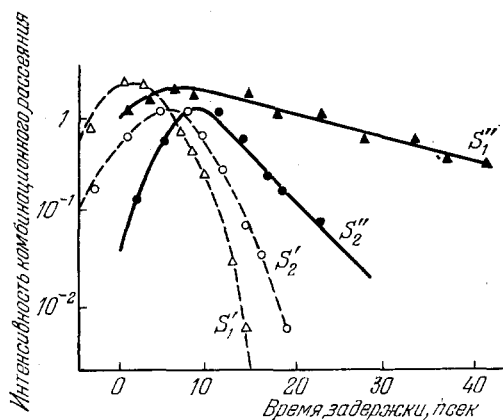


Рис. 8. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния (когерентный и некогерентный сигналы  $S'$  и  $S''$  соответственно) от времени задержки для  $CH_3CCl_3$  и  $C_2H_5OH$  <sup>45</sup>.

лового спирта Таким образом, пик некогерентного рассеяния сдвинут к большим временам задержки и интенсивность соответствующего сигнала спадает более медленно, по сравнению с кривой когерентного сигнала. Соответствующее различие временных постоянных  $\tau'$  и  $\tau$  для индивидуального колебательного состояния в трихлорэтано составляет  $\tau'_2/\tau_2 = 4$ , тогда как для этилового спирта  $\tau'_1/\tau_1 = 80$ .

Такое существенное различие времени жизни (или соответствующей длины пробега) когерентных и некогерентных фоонов в данном случае вполне объяснимо. Оно означает, что когерентность, существовавшая в результате ВКР, исчезает намного быстрее, чем затухает энергия соответствующего колебания в молекуле. Это и не удивительно, если учесть различие физических механизмов двух указанных релаксационных процессов. Основным фактором, определяющим значение величины  $\tau$ , является процесс передачи энергии колебаний соседними частицами, тогда как величина  $\tau'$  определяется временем жизни на соответствующем колебательном уровне. Экспериментальная техника измерения времен  $\tau$  и  $\tau'$  при использовании двухимпульсного метода различается в том отношении, что при подборе угла падения зондирующего импульса таким, что этот импульс, комбинационное рассеяние зондирующего пучка и возбужденное благодаря ВКР колебательное поле согласованы по фазе, измеренное время жизни  $\tau$  является временем существования когерентности,



поскольку интенсивность КР чувствительна как к изменениям населенности соответствующего уровня энергии молекулярных колебаний, так и к согласованию фаз. Однако, когда комбинационное рассеяние фиксируется в направлении, в котором согласование фазы возбужденных молекулярных колебаний не сказывается на его интенсивности, измеренное время затухания  $\tau'$  является временем релаксации населенности соответствующего колебательного уровня, так как в этом случае интенсивность комбинационного рассеяния пробного импульса чувствительна только к изменениям населенности. Как отмечалось выше, величина  $\tau'$  всегда существенно больше времени  $\tau$ .

Аналогичные результаты были получены и в работе <sup>48</sup>, где тем же методом была измерена величина  $\tau$  для основной колебательной моды частоты  $2326\text{ см}^{-1}$  в жидком азоте. В этом случае величина  $\tau$  оказалась равной  $75 \pm 8\text{ псек}$ , что очень хорошо согласуется со значением  $\tau = 79 \pm 9\text{ псек}$ , найденным из ширины линии комбинационного рассеяния света в работе Клементса и Стойчева <sup>58</sup>. Отношение  $\tau'/\tau$  оказалось для жидкого азота величиной порядка  $10^8$ , что существенно превышает аналогичные отношения для других изученных жидкостей.

В более ранней работе Альфано и Шапиро <sup>54</sup> для той же колебательной моды  $2326\text{ см}^{-1}$  в жидком азоте были получены гораздо большие значения величины  $\tau$ , резко отличающиеся от приведенных выше.

В работах Лоберо, Кайзера и др. <sup>46</sup>, <sup>48</sup>, <sup>49</sup> удалось достаточно детально изучить механизмы передачи энергии в квазирезонансных процессах, определяющих затухание молекулярных колебаний. Так, в работе <sup>49</sup> были изучены продольные и изгибные колебания группы СН молекул этилового спирта в области частот вблизи  $2900\text{ см}^{-1}$ . Установлено, что накачивающий импульс прежде всего возбуждает колебание с частотой  $2928\text{ см}^{-1}$ , после чего происходит очень быстрое (с постоянной времени  $\tau_c$  около  $0,5\text{ псек}$ ) перераспределение энергии между группой близких к уровню  $2928\text{ см}^{-1}$  колебательных уровней ( $2972\text{ см}^{-1}$ ;  $2877\text{ см}^{-1}$  и  $2897\text{ см}^{-1}$ ). Полная колебательная энергия накапливается на этих уровнях и затем уже медленно убывает (с постоянной времени  $\tau_1 = 22 \pm 5\text{ псек}$ ) за счет передачи энергии группе колебательных уровней в полосе  $1400\text{ см}^{-1}$  (уровни с частотой  $1485\text{ см}^{-1}$ ,  $1456\text{ см}^{-1}$  и  $1395\text{ см}^{-1}$ ). Энергия этих последних колебательных мод релаксирует с характерным временем релаксации  $\tau_2 \simeq 40\text{ псек}$ . Именно избыточная населенность уровней, группирующихся вблизи  $2928\text{ см}^{-1}$ , обеспечивает основной вклад в рассеяние, наблюдавшееся вблизи  $1400\text{ см}^{-1}$ . Большая разница постоянных времени  $\tau_c$  и  $\tau_1$  позволяет указать аналогию описанного выше процесса затухания колебаний с ситуацией, имеющей место в явлении так называемого узкого фононного горла в твердых телах \*).

Исследуя ВКР в бинарных жидких смесях, Лоберо и др. <sup>46</sup> осуществили прямые наблюдения механизма убыли колебательной энергии молекул за счет межмолекулярного взаимодействия. Накачивающий лазерный импульс с частотой  $\nu_L = 9455\text{ см}^{-1}$  и пиковой мощностью  $10^9\text{ вт}$  попадал в ячейку, заполненную веществом А — жидким  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , где за счет ВКР возникал импульс с частотой  $\nu_s = \nu_L - \nu_0$ , если  $\nu_0 = 2939\text{ см}^{-1}$  — частота сильно возбуждавшейся лазерным импульсом нормальной колебательной моды молекулы  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . Затем импульсы с частотами  $\nu_L$  и  $\nu_s$  проходили через примыкавшую к первой вторую ячейку, содержащую двухкомпонентную жидкую смесь. В качестве второй компоненты — вещества В,

\*) Отметим, что и в этом случае полученные результаты существенно отличаются от данных более ранней работы <sup>54</sup>, в которой процесс затухания возбужденной колебательной моды с частотой  $2928\text{ см}^{-1}$  предполагался связанным с непосредственным расщеплением этой моды на два колебания с половинной частотой  $1464\text{ см}^{-1}$  каждое.

служили жидкие  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Слабый пробный сигнал рассеивался во второй ячейке, интенсивность некогерентного антистоксова рассеяния частоты  $\nu_{as} = \nu_{2L} - \nu_i$ , как функция времени задержки, служила мерой возбуждения специфической колебательной моды частоты  $\nu_i$ .

В результате экспериментов была изучена зависимость величины  $\tau'$  (полученной из кривых, аналогичных изображенным на рис. 8) от концентрации смеси во второй ячейке, что позволило установить, что в случае, когда веществом В был  $\text{CD}_3\text{OD}$ , преобладающим был процесс тройного взаимодействия возбужденной молекулы А с невозбужденными молекулами А и В. При этом увеличение концентрации вещества В в смеси приводило к падению величины  $\tau'$ .

В том случае, когда веществом В служил  $\text{CCl}_4$ , основным являлся процесс тройного взаимодействия возбужденной молекулы А с двумя невозбужденными молекулами вещества А (т. е.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ). В этом последнем случае компонента В играла инертную роль и величина  $\tau'$  сильно росла с ростом концентрации этой компоненты, так как при этом падала вероятность столкновения трех А-молекул (одна из которых была возбужденной). Сопоставление схемы уровней нормальных колебаний молекул  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CCl}_4$  позволяет объяснить наблюдавшиеся закономерности эффективным межмолекулярным обменом энергии в условиях, близких к энергетическому резонансу.

Действительно, в случае, когда веществом В является  $\text{CD}_3\text{OD}$ , молекула  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , у которой возбуждена колебательная мода  $2939\text{ см}^{-1}$ , будет терять энергию при столкновениях с молекулой  $\text{CD}_3\text{OD}$  (возбуждая у нее колебание на частоте  $2227\text{ см}^{-1}$ ) и молекулой  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  — с возбуждением колебательной моды  $713\text{ см}^{-1}$ . Если же веществом В служит  $\text{CCl}_4$ , возбуждение молекул В практически отсутствует, так как нет условий для энергетического резонанса. В этом случае наиболее эффективен процесс трехчастичного взаимодействия молекул А, одна из которых возбуждена. Что касается затухания за счет внутримолекулярных процессов, то вследствие быстроты и эффективности межмолекулярного энергетического обмена в рассматриваемых случаях это затухание практически не играло роли.

В работе Рентцеписа и др.<sup>50</sup> было впервые экспериментально осуществлено одновременное разрешение исследуемого излучения по спектру и по времени. На рис. 9 приведена схема установки для таких измерений, детально описанная в работе Клерка и др.<sup>51</sup>. Часть одиночного импульса лазера на неодимовом стекле с  $\lambda = 1,06\text{ мкм}$  открывала сверхскоростной затвор, вторая достаточно интенсивная часть этого же импульса, имевшая удвоенную частоту, направлялась в ячейку С, содержащую исследуемую жидкость, откуда вместе со светом ВКР, возникавшим в жидкости, попадала на диффузно рассеивающую пластинку D. Достаточно широкий ( $\sim 7\text{ см}$ ) параллельный световой пучок, образовавшийся за пластинкой D, освещал эшелон E, после чего, разделенный на ряд пучков одинаковой длительности, но с разной задержкой по времени, проходил через сверхскоростной затвор и направлялся на входную щель спектрометра R. При тщательной юстировке системы и обеспечении максимально возможной равномерности освещения затвора оказалось возможным изучать выходящий из ячейки С световой пучок в широком спектральном интервале, ограниченном, по существу, только материалом применяемой оптики и пропусканием затвора.

В ячейке С, в процессе ВКР за счет сильного нелинейного взаимодействия возникало стоксово излучение с интенсивностью, сравнимой с величиной интенсивности лазерного импульса, способное в свою очередь вызывать возникновение последующей линии ВКР. При этом оказалось, что

одновременно со стоксовыми линиями ВКР возникает сильный фон в виде широкого участка сплошного спектра.

На рис. 10 приведены фотографии спектра ВКР нормальных *n*-октилового, *n*-бутилового и *n*-додецилового спиртов (а) и тяжелой воды (б), на которой развертка по длинам волн осуществлена в горизонтальном, а развертка по времени в вертикальном направлениях (направление течения времени *t* указано стрелкой). Расстояние между двумя соседними штрихами соответствует интервалу времени между

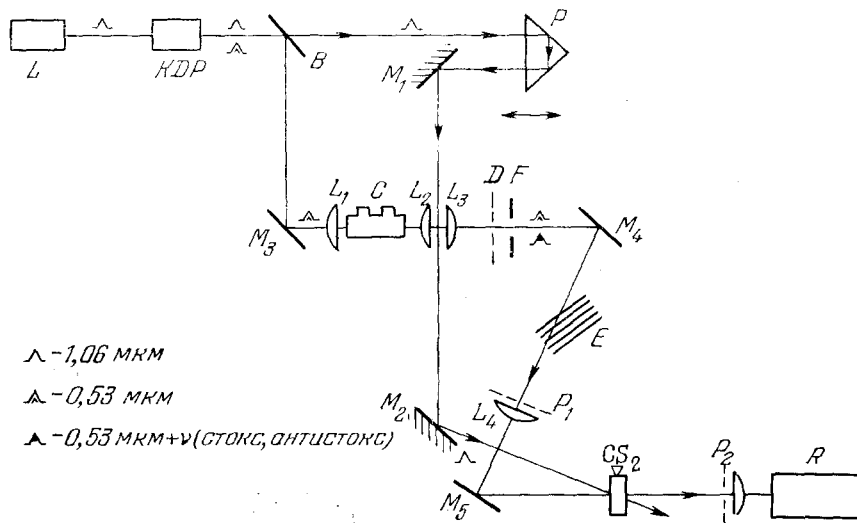


Рис. 9. Схема установки с быстродействующим оптическим затвором и включенным в линию задержки эшелонем<sup>50</sup>.

*L* — неодимовый лазер, работающий в режиме синхронизации мод, *KDP* — удвоитель частоты, *B* — разделительная пластинка, *M*<sub>1</sub>, *M*<sub>2</sub>, *M*<sub>3</sub>, *M*<sub>4</sub>, и *M*<sub>5</sub> — зеркала, *P* — переменная линия задержки, *E* — эшелон, *P*<sub>1</sub> и *P*<sub>2</sub> — скрепленные поляризаторы, *C* — сосуд для исследуемых веществ, *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub>, *L*<sub>4</sub> — линзы, *D* — диффузор, *F* — светофильтр, *R* — приемник излучения.

соседними сегментами эшелона, равному 2,8 псек. Длительность процесса определяется числом штрихов.

Излучение в антистоксовой области появляется с некоторым запаздыванием, связанным с тем, что при ВКР возбужденные колебательные уровни молекул должны быть заселены еще до появления антистоксовых линий. Для изучавшихся в работе<sup>51</sup> веществ стоксовы и антистоксовы линии ВКР были обусловлены колебаниями группы СН с  $\nu = 3000 \text{ см}^{-1}$ . Вторичные антистоксовы полосы удалось наблюдать для каждого из изученных веществ, что свидетельствует о том, что процесс ВКР был достаточно интенсивен. Время жизни для оптических фононов, приводящих к появлению вторичных антистоксовых полос, должно быть равно разнице в наблюдавшемся времени задержки появления первых и вторых линий ВКР. В табл. II приведены значения времени задержки появления первых ( $\tau_1$ ) и вторых ( $\tau_2$ ) антистоксовых линий ВКР для всех изученных в работе<sup>51</sup> веществ. Как видно из табл. II, задержка в появлении вторых антистоксовых линий примерно в два раза превышает время жизни фононов, обуславливающих появление первых линий ВКР в случае низкомолекулярных спиртов, но она существенно больше для высокомолекулярных соединений. Это, по-видимому, можно объяснить дисперсией, возникающей вследствие большой разницы показателей преломления для первой и второй линий ВКР<sup>26</sup>.

Возникновение сплошного спектра одновременно с линиями ВКР обусловлено явлением фазовой модуляции при самофокусировке света лазера и стоксовой линии ВКР. Явление это теоретически было рассмотрено в ряде работ (см. обзор Гапонова и др.<sup>59</sup>). Длительность возникающего сплошного спектра, измеренная в<sup>51</sup>, оказалась равной примерно 6 псек. Большая спектральная ширина и высокая яркость делают такое

Таблица II

Вещество	$\tau_1$ , псек; $2960 \pm 50$ см <sup>-1</sup>	$\tau_2$ , псек; $5920 \pm 60$ см <sup>-1</sup>
Этиловый спирт	11,2	25
Бутиловый спирт	5,6	*)
Октиловый спирт	5,6	14—16,8
Додециловый спирт	5,6	19—22
Этил-гликоль	11,2	22
Триметилен-гликоль	5,6—8,4	16,8—22,4
Тетраметилен-гликоль	5,6—8,4	22,4
Гексаметилен-гликоль	5,6	19,6

\*) Измерить не удалось.

излучение очень эффективным при изучении спектров поглощения, динамики сольватации избыточных электронов, обратного комбинационного рассеяния света, исследовании биологических систем и в целом ряде других случаев. Так, например, в работах Альфано и Шапиро<sup>55, 56</sup> изучался обратный спектр комбинационного рассеяния света, возникающий в случае, когда возбуждающий импульс и участок сплошного спектра одновременно проходят через образец, в результате чего в сплошном спектре наблюдается полоса поглощения, возникающая на частоте антистоксовой линии комбинационного рассеяния образца.

Широкий участок сплошного спектра (от 2900 до 8000 Å) создавался за счет фазовой модуляции при самофокусировке лазерного импульса в жидком или твердом (плавленый кварц, боросиликатное стекло) образце. Длительность излучения составляла несколько пикосекунд. Обратное комбинационное рассеяние исследовано в бензоле, метиловом спирте, жидком азоте, кальците. Следует отметить, что сплошной спектр, полученный от стекол на всем своем протяжении имеет почти неизменную интенсивность, что очень удобно для многих практических применений.

В работе Гриффитса и др.<sup>52</sup> на установке, схема которой приведена на рис. 9, были выполнены тщательные измерения времени жизни молекулы бензола на верхнем энергетическом уровне полносимметричного основного колебания с частотой 991 см<sup>-1</sup> в жидком состоянии. Наряду с прямыми измерениями времени жизни на указанном уровне, использовались оценки этой величины, полученные из тщательного измерения ширины и формы соответствующей линии в спектре теплого комбинационного рассеяния света в бензоле. За счет разбавления чистого бензола дейтеробензолом C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> удалось изучить влияние межмолекулярного взаимодействия на время жизни молекулы бензола в возбужденном колебательном состоянии. В жидкости при наличии близких колебательных уровней в процессе взаимодействия молекул осуществляется передача энергии от возбужденной к невозбужденной молекуле, что приводит к уменьшению времени жизни в возбужденном состоянии и росту ширины соответствующей линии комбинационного рассеяния.

Вблизи уровня  $\nu_2$  (991 см<sup>-1</sup>) у молекулы бензола расположены уровни  $\nu_7$  и  $\nu_9$ , соответствующие линиям 985 см<sup>-1</sup> и 970 см<sup>-1</sup>. При взаимодействии молекул бензола друг с другом велика вероятность безызлучательных

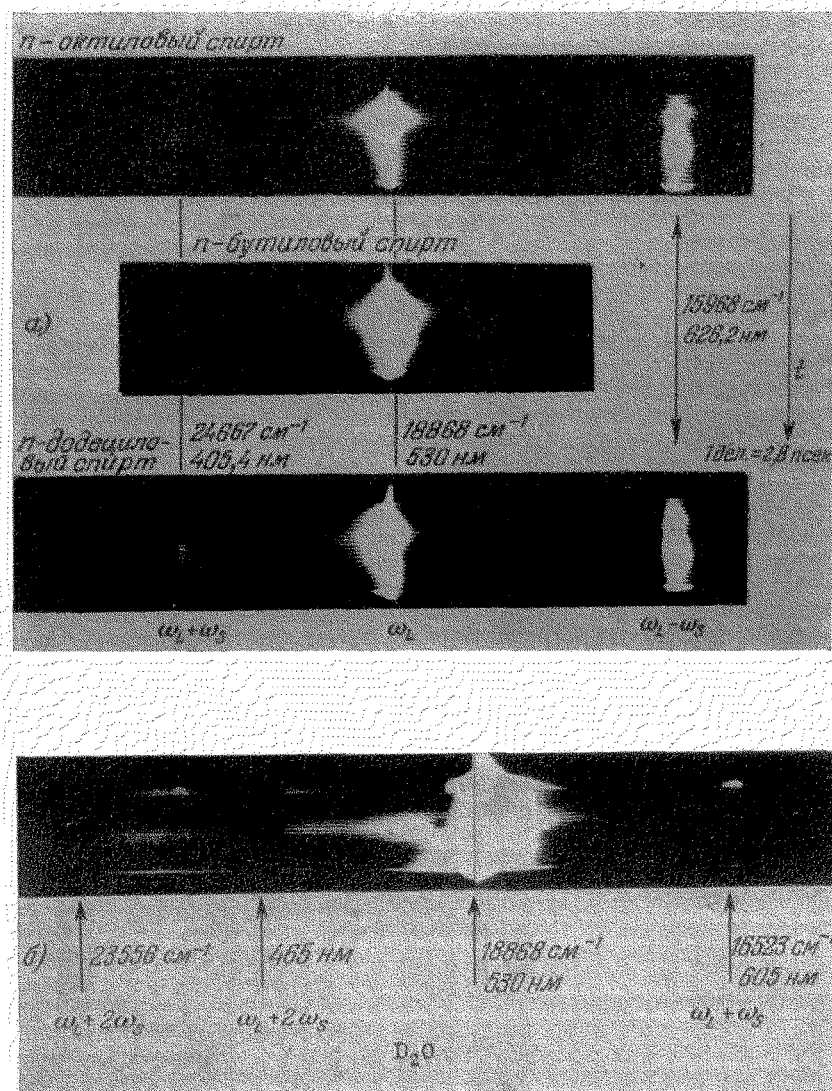
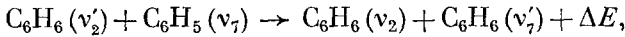


Рис. 10. Спектры ВКР импульса второй гармоники неодимового лазера в *n*-октиловом, *n*-бутиловом и *n*-додециловом спиртах (а) и в тяжелой воде (б) с одновременным частотным и временным разрешением <sup>51</sup>.



энергетических переходов типа



где  $\Delta E = 6 \text{ см}^{-1}$ ; штрихом здесь помечено возбужденное состояние колебательного уровня. Аналогичное соотношение можно записать и для взаимодействия молекул, находящихся на уровнях  $\nu'_2$  и  $\nu_{19}$ .

Для молекулы дейтеробензола  $C_6D_6$  разница энергий ближайших к уровню  $\nu_2$  бензола колебательных состояний составляет  $28 \text{ см}^{-1}$  и  $48 \text{ см}^{-1}$ , так что взаимодействие молекул  $C_6H_6$  и  $C_6D_6$  практически не сказывается на времени жизни состояния  $\nu'_2$  ( $991 \text{ см}^{-1}$ ). Отсюда следует, что разбавление бензола дейтеробензолом должно приводить к росту времени жизни молекулы  $C_6H_6$  в состоянии  $\nu'_2$ . С другой стороны, для линии  $945 \text{ см}^{-1}$  близко расположенные энергетические уровни отсутствуют, так что разбавление бензола дейтеробензолом не должно сказываться на полуширине этой линии.

Эксперимент показал, что для уровня  $\nu_2$  время жизни действительно растет с ростом концентрации  $C_6D_6$ , от  $5 \text{ псек}$  для чистого бензола до  $8 \text{ псек}$  для чистого дейтеробензола. Величины времени жизни, полученные из прямых измерений и по ширине линий комбинационного рассеяния, совпали с точностью до ошибки эксперимента, однако это совпадение не всегда обязательно, ибо оценки по ширине линии могут дать заниженные значения вследствие влияния других, достаточно существенных механизмов уширения. В связи с этим прямые измерения времени жизни молекул в различных энергетических состояниях приобретают особую ценность.

#### 4. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ

В этом параграфе будут кратко описаны такие методы определения времени жизни акустических фононов, которые основаны на использовании спектров теплового и вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна.

Хорошо известно, что в результате дифракции световой волны на дебаевской тепловой упругой волне и модуляции рассеянного (дифрагированного) света этой упругой волной в спектре рассеянного света появляются смещенные компоненты Мандельштама — Бриллюэна (КМБ) <sup>5</sup>.

Смещение компонент  $\Delta\nu$  определяется соотношением

$$2\pi \Delta\nu = \Omega_0 = qv, \quad (15)$$

где  $\Omega_0$ ,  $q$  и  $v$  — частота гиперзвука, волновой вектор звуковой волны  $q = 2nk_0 \sin \theta/2$  (здесь  $n$  — показатель преломления,  $k_0$  — волновой вектор возбуждающей световой волны,  $\theta$  — угол рассеяния) и  $v$  — скорость гиперзвука. Определяя по спектру  $\Delta\nu$  и зная  $q$ , легко найти скорость гиперзвука.

Распределение интенсивности в КМБ на единичный интервал частот <sup>5</sup>

$$I(\omega) = \frac{\Omega_0^2 \delta\omega I_0}{(\omega^2 - \Omega_0^2)^2 + (2\delta\omega)^2 \omega^2}, \quad (16)$$

где  $\delta\omega$  — полуширина КМБ, а  $\omega$  — частота рассеянного света, отсчитываемая от частоты возбуждающего света

$$\delta\omega = 2\alpha v. \quad (17)$$

Здесь  $\alpha$  — амплитудный коэффициент пространственного затухания звука.

Время жизни акустического фонона есть

$$\tau = \delta\omega^{-1} = (2\alpha v)^{-1}. \quad (18)$$

Таким образом, по спектрам теплового рассеяния света может быть определена скорость и поглощение гиперзвука и время жизни акустических фононов<sup>5</sup>. Такие измерения с успехом выполнены для большого количества веществ в различных условиях.

Существует два способа определения времени жизни акустических фононов с использованием процесса вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна (ВРМБ). Один из способов основан на определении величины коэффициента усиления ВРМБ, который прямо связан с  $\delta\omega$ , и определении времени жизни фононов, генерируемых в процессе ВРМБ с помощью сравнительно слабого зондирующего импульса.

Для стационарного случая, когда интенсивность ВРМБ не слишком велика, можно пользоваться выражением<sup>60,61</sup>

$$I_{\text{ВРМБ}}(\omega) = I_s \exp \{g(\omega) I_L L\}, \quad (19)$$

где  $I_s$  и  $I_L$  — интенсивности теплового рассеяния и света лазерного импульса соответственно и  $L$  — область нелинейного взаимодействия, а  $g(\omega)$  — коэффициент усиления ВРМБ. Связь коэффициента усиления  $g(\omega)$  с  $I(\omega)$  теплового рассеяния с учетом малости смещения частоты КМБ определяется соотношением<sup>62</sup>:

$$g(\omega) = \text{const} \cdot \frac{\delta\omega \cdot \Omega^2 (\omega_L - \omega)}{(\omega^2 - \Omega_0^2)^2 + (2\delta\omega)^2 \omega^2}, \quad (20)$$

где  $\omega_L$  — частота возбуждающего лазерного света.

Поэтому, измеряя коэффициент усиления в зависимости от частоты  $\omega$ , можно найти  $\delta\omega$  и, следовательно, определить время жизни акустического фонона по (18). Такая методика определения времени жизни акустических фононов, вызванных ВРМБ, была предложена и осуществлена в работах Поля и др.<sup>63</sup> и Поля и Кайзера<sup>64</sup>. Два сосуда с жидкостью, расположенные на малом расстоянии друг от друга, служат генератором и усилителем ВРМБ. ВРМБ возникает в генераторе под действием интенсивного одночастотного импульса света  $I_0$ . Свет ВРМБ, рассеянный назад,

ослабляется последовательно расположенными пластинкой  $\lambda/4$  и поляризатором. Ослабленный свет ВРМБ  $I_i$  измеряется и затем направляется в усилитель, по выходе из которого также измеряется ( $I_a$ ). Все три величины разворачиваются по времени; поскольку  $I_i/I_0 \approx 10^{-2}$  и режим ВРМБ стационарный, можно было пользоваться соотношением

$$\frac{I_a}{I_i} = 1 + g(\Delta\omega) I_L L. \quad (21)$$

Здесь  $L$  — область нелинейного взаимодействия в усилителе, а  $\Delta\omega = \omega - \Omega_0$  — разность частот генератора и усилителя, заключенные в пределах полосы усиления ВРМБ. Найденные таким путем времена жизни для некоторых жидкостей и твердых тел приведены в табл. III. Следует подчеркнуть, что времена жизни фононов для жидкостей, приведенные в табл. III, хорошо согласуются с этими величинами, определенными из спектра Мандельштама — Бриллюэна в тепловом рассеянии. Такое согласие для

Таблица III  
Время жизни акустических фононов в некоторых жидкостях и твердых телах<sup>6</sup>

Жидкость	$\tau$ , нсек
Сероуглерод	2,2
Сероуглерод + 2,5%	1,9
Ацетон	0,9
n-Гексан	0,72
Толуол	0,33
Кварц (Z-срез)	0,25
Шотовские стекла:	
FK-3	4
F2	$3,5 \pm 1,5$
FS6	$3,5 \pm 1,5$
FK7	$2 \pm 1$
Люцит	$1,5 \pm 0,5$

нужно, что времена жизни фононов для жидкостей, приведенные в табл. III, хорошо согласуются с этими величинами, определенными из спектра Мандельштама — Бриллюэна в тепловом рассеянии. Такое согласие для



растворов  $\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$  иллюстрируется кривыми рис. 11, полученными из теплового и вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна.

Другой способ определения времени жизни акустических фононов был развит в работах Винтерлинга и Хейнике<sup>65</sup>, Винтерлинга и др.<sup>66</sup>, Хейнике и др.<sup>67</sup>. Некоторые результаты таких работ уже обсуждались в обзоре<sup>1</sup>. Применявшийся в этих работах способ состоит в том, что импульс света рубинового лазера с модулированной добротностью направляется в твердый образец, помещенный в криостат. Часть света этого импульса ответвляется, задерживалась по времени, а плоскость поляризации поворачивалась на  $90^\circ$  относительно интенсивного импульса и посылалась по тому же направлению, что и интенсивный импульс. Если звук, возникший в результате ВРМБ, не успевает затухнуть к моменту прихода пробного импульса, то этот импульс будет практически полностью отражен назад звуковой «решеткой». Если же он придет после того как звук затухнет, отражения от «решетки» вовсе не будет.

Таким образом, меняя величину задержки пробного импульса или температуру изучаемого образца, можно экспериментально определить характер затухания звука и найти его величину  $\alpha$ . Применение этого метода позволило найти времена жизни фононов в кристаллическом кварце в области температур, трудно доступных исследованию другими методами.

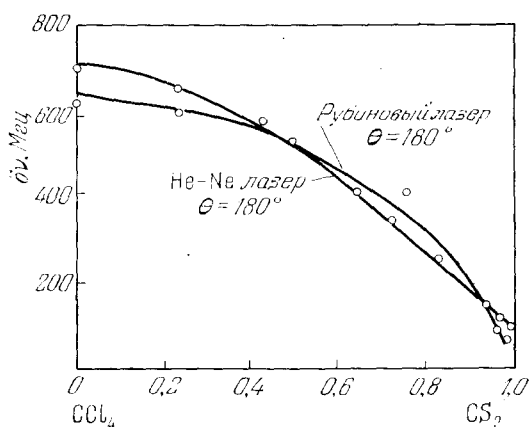


Рис. 11. Ширина линии теплового и вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в зависимости от концентрации раствора  $\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$ <sup>64</sup>.

Для кристаллического кварца z-среза получена кривая зависимости времени жизни фононов от температуры для частоты 29 Гц. Из этой кривой следует, что в интервале температур от  $\sim 50^\circ\text{K}$  до  $\sim 150^\circ\text{K}$  время жизни акустических продольных фононов  $\tau$  меняется от  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  сек до  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  сек. В области температур  $150 - 90^\circ\text{K}$   $\tau \sim T^2$ .

Хейнике и др.<sup>67</sup> этим методом предприняли специальное исследование времени жизни продольных фононов в плавленом кварце на частоте 24 Гц и при температуре  $2,3^\circ\text{K}$ . По измерению времени жизни фононов установлено, что при указанных условиях длина свободного пробега фонона составляет  $\approx 2 \cdot 10^{-1}$  см.

В работе Джейкобсона и др.<sup>66</sup> также измерено время жизни продольных фононов по ширине линии Мандельштама — Бриллюэна в плавленом кварце в тепловом рассеянии при температуре  $2,4^\circ\text{K}$  и для частоты фонона 33 Гц. Полученная в этом опыте длина свободного пробега фонона оказалась равной  $1,2 \cdot 10^{-2}$  см. Учитывая различие в частоте, здесь вряд ли можно говорить о существенном несогласии результатов двух этих экспериментов. Авторы обеих работ сравнивают свои результаты с длиной свободного пробега, полученного из измерения коэффициента теплопроводности  $\kappa$  (при температуре, для которой частота этих фононов играет доминирующую роль  $\sim 0,4^\circ\text{K}$ , т. е.  $\hbar\omega \approx 3kT$ ), предполагая, что здесь можно пользоваться известной формулой Дебая

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l_{\kappa}; \quad (22)$$

$C_p$  — теплоемкость при постоянном объеме, которая при этих условиях практически не отличается от  $C_p$ ,  $v$  — дебаевская скорость звука и  $l$  — длина свободного пробега. Для этих частот оказывается, что  $l_k \approx 3 \cdot 10^{-3}$  см. Здесь выступает явное различие между данными, полученными из ВРМБ и теплового рассеяния, с данными, полученными из измерения  $\kappa$  и формулы (22). Физическая причина такого расхождения остается не выясненной. Однако мы полагаем, что, по-видимому, для случая плавленого кварца формула Дебая для  $\kappa$  не так хорошо подходит, как для кристаллов. Для такого сомнения имеются определенные основания <sup>70</sup>.

Лидерер и др. <sup>71</sup> видоизменили метод пробного импульса, использованного в <sup>65-67</sup>, заменив ответственный зондирующий импульс того же лазера слабым импульсом другого лазера, синхронизованного с лазером, вызывающим ВРМБ. Если этот последний работал в режиме модулированной добротности и излучал импульсы мощностью 10 Мвт и длительностью 20 нсек, то лазер, посылающий зондирующие импульсы, работал в режиме свободной генерации и излучал импульсы мощностью 1—10 квт и длительностью 0,5 мсек.

Такой метод был испробован на измерении времени жизни фононов в жидком гелии при температуре 1,67 °К и при давлении насыщенных паров. Оказалось, что время жизни акустического фонона частоты 0,7 Гц равно  $49 \pm 3$  нсек. Метод этот обладает очевидным преимуществом, но его осуществление представляет гораздо большие трудности.

## 5. КИНЕТИКА ЯВЛЕНИЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ЭКСИТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ПЛОТНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### а) К и н е т и к а ф л у о р е с ц е н ц и и

Механизм тушения флуоресценции в одном из представителей группы замещенных трифенилметановых красителей (кристаллическом виолете) был изучен Магде и Виндзором <sup>72</sup> на установке, подобной той, что показана на рис. 1. Известно, что в твердом состоянии такие красители обладают довольно большим квантовым выходом флуоресценции, тогда как в растворе они практически не флуоресцируют.

Прямые измерения времени жизни молекул кристаллического виолета в возбужденном состоянии для растворов с различной вязкостью показали, что имеет место безызлучательный процесс уменьшения населенности возбужденного синглетного состояния, конкурирующий с флуоресценцией и имеющий характерное время от  $10^{-10}$  до  $10^{-12}$  сек, в зависимости от вязкости раствора. Результаты, полученные в работе <sup>72</sup>, особенно существенны в связи с использованием таких красителей в устройствах, обеспечивающий синхронизацию мод лазеров. Как известно, <sup>73</sup> для избежания временной субструктуры пикосекундных импульсов необходимо соблюдение условия:

$$\Delta\omega \cdot t_s = 1, \quad (23)$$

где  $\Delta\omega$  — частотная ширина полосы вынужденного излучения, а  $t_s$  — время релаксации способного к насыщению затвора.

Учитывая исследованную в <sup>72</sup> зависимость величины  $t_s$  от вязкости раствора красителя, условию (23) можно удовлетворить за счет подбора соответствующей вязкости.

Растворы того же красителя в метиловом спирте и этилен-гликоле изучались в работе Липа и Динеса <sup>74</sup>. Если в работе <sup>72</sup> речь шла о переходе молекулы виолета из первого возбужденного в основное состояние

( $S_1 \rightarrow S_0$ ), то в  $7^4$  измерялось время безызлучательного перехода из второго в первое возбужденное синглетное состояние ( $S_2 \rightarrow S_1$ ). Поскольку время затухания флуоресценции в кристаллическом виолете меньше интервала между соседними пикосекундными импульсами, использованного в работе  $7^4$  рубинового лазера, можно было не опасаться аккумуляции населенности возбужденного состояния от серии последовательно идущих импульсов. Опыт показал, что время безызлучательного перехода  $S_2 \rightarrow S_1$  для раствора виолета в метиловом спирте составляет 30 псек, тогда как для раствора в этилен-гликоле оно равнялось 56 псек. Учитывая, что вязкость соответствующих растворов отличалась более чем в 30 раз, можно было ожидать гораздо большего различия, если бы время перехода в большей мере зависело от столкновений. Тем не менее, полученные результаты указывают на то, что молекулы растворителя играют достаточно заметную роль в процессе поглощения энергии, освобождаемой при безызлучательном переходе  $S_2 \rightarrow S_1$ , а сами эти переходы могут быть важным фактором, лимитирующим длительность импульсов, полученных в лазерах с синхронизацией мод на растворах красителей.

Кинетика спонтанной флуоресценции в другом красителе — эритрозине В, была исследована в работе Муру и Малли  $7^5$ . Измерялись нарастание и спад флуоресценции в растворах эритрозина в воде и метиловом спирте. Управление сверхскоростным затвором осуществлялось инфракрасным импульсом неодимового лазера, тогда как импульс с удвоенной частотой служил для возбуждения флуоресценции. Как показали эксперименты, молекула эритрозина начинает излучать сразу же после достижения возбужденного состояния, так что возникновение флуоресценции практически не сдвинуто во времени по отношению к возбуждающему флуоресценцию импульсу.

В более ранней работе Альфано и Шапиро  $7^6$  для водного раствора эритрозина было найдено существование задержки порядка 60 псек между возбуждающим импульсом и появлением максимума флуоресценции, что связывалось с колебательной релаксацией молекул эритрозина В, однако эти результаты не получили подтверждения.

#### б) Кинетика поглощения света плазмой и экситонами в полупроводниках

Техника возбуждения плотной плазмы в полупроводниках пикосекундными импульсами позволила установить существенные свойства такой плазмы с концентрацией электронов  $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

В опытах Кеннеди и др.  $7^7$  использовался одиночный импульс длительностью несколько пикосекунд и с интенсивностью  $\sim 3 \cdot 10^{12}$  квантов света с  $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ , возбуждавший плотную плазму в чистом германии, тогда как слабый импульс с той же длиной волны эту плазму зондировал. Определялся коэффициент пропускания тонкого слоя германия в зависимости от мощности накачивающего интенсивного импульса, а также зависимость пропускания пробного импульса от времени его задержки относительно интенсивного света. Опыт производился при температуре  $80^\circ \text{К}$ . Позже Шенком и Астоном  $7^8$  были выполнены аналогичные исследования также в тонком слое германия при комнатной температуре. В обоих исследованиях получены согласующиеся результаты, но предложены различные физические интерпретации результатов опыта. На рис. 12 показана зависимость коэффициента пропускания пробного импульса от времени задержки между ним и импульсом интенсивного света. Из рис. 12 видно также, что возникает эффект насыщения поглощения и наблюдается чрезвычайно узкий пик ( $\sim 2 \text{ псек}$ ) в области задержки  $\Delta t \approx 0$ .

Наличие этого узкого пика в работе Кеннеди и др.<sup>77</sup> интерпретировалось как указание на чрезвычайно малое ( $\tau < 5$  псек) время перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону. Согласно Шенку и Астону<sup>78</sup> узкий пик может быть истолкован, как результат рассеяния интенсивного импульса в направлении пробного импульса. В результате параметрического взаимодействия интенсивного и «слабого» импульсов в электронно-дырочной плазме там за счет пространственной модуляции возникает фазовая решетка, которая ведет к модуляции показателя преломления. Период и фаза решетки как раз таковы, что направление света,

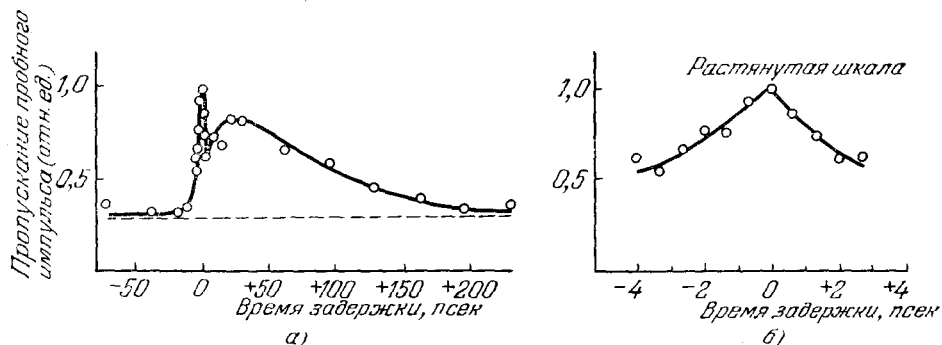


Рис. 12. Зависимость коэффициента пропускания пробного импульса тонким слоем германия, в котором возбуждена плотная электронно-дырочная плазма, от времени задержки<sup>78</sup>.

рассеянного сильным импульсом на решетке, совпадает с направлением пробного импульса. Угол между направлениями распространения интенсивного и пробного импульсов в обоих опытах равен примерно  $20^\circ$ . При таком механизме образования узкого пика его следует ожидать в области задержки  $\Delta t \approx 0$ . Пропускание зондирующего импульса должно уменьшаться, когда время задержки станет больше времени когерентного импульса. Попытка количественного описания этой последней интерпретации явления не дала хорошего согласия результатов расчета с результатами опыта<sup>78</sup>.

Интересный и существенный экспериментальный результат, обнаруженный в обеих работах, открывает путь для новых экспериментальных и теоретических исследований.

Еще раньше Астон и Шенк<sup>79</sup> развили метод эллипсометрического измерения показателя преломления в плотной плазме ( $1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) в пикосекундном интервале времен. Использовался одиночный пикосекундный импульс у поверхности кристалла германия и пробный луч, зондирующий плазму, который был в 20 раз слабее первого. Созданная установка позволила определять изменения показателя преломления  $\delta n/n < 10^{-3}$ . Из зависимости пропускания эллипсометра от времени задержки можно было определить знак и величину  $\delta n/n$  и найти величину коэффициента амбиполярной диффузии. При энергии импульса  $\sim 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$  определено, что  $\delta n/n = -0,05$  в максимуме кривой зависимости пропускания эллипсометра от времени задержки. Максимум в этом случае приходится на задержку порядка 11 псек. Для определения коэффициента диффузии условия здесь благоприятны, поскольку в этом интервале времен можно пренебречь процессами рекомбинации. Найденный коэффициент амбиполярной диффузии оказался равным  $230 \pm \pm 5 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ , что примерно втрое больше этого коэффициента в плазме малой плотности.

Применение интенсивных импульсов света малой длительности для освещения полупроводниковых кристаллов позволило создать в некоторых полупроводниках весьма значительную концентрацию экситонов  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При такой плотности экситонов в спектрах люминесценции и поглощения обнаруживаются новые интересные особенности. В работах Мара и др.<sup>80, 81</sup> и Курода и др.<sup>82-85</sup> найдены новые полосы люминесценции в CdS и CdSe в области температур 1,8 — 4,2 °K и при возбуждении импульсами интенсивного света. Авторы работ<sup>82-84</sup> утверждают, что им впервые удалось экспериментально наблюдать бозе-конденсацию экситонных образований. Они обнаружили, что в CdSe при температуре 1,8—4,2 °K при возбуждении пикосекундными импульсами инфракрасного света в длинноволновой стороне спектра возникает чрезвычайно узкая линия люминесценции, которая существует в ограниченной области интенсивности возбуждающего света. Возникновение такой узкой линии люминесценции при интенсивном возбуждении интерпретируется авторами как результат бозе-конденсации экситонных молекул. Такое наблюдение представляется важным, а его интерпретация очень заманчивой и интересной, однако хотелось бы иметь веские доказательства того, что такая линия не вызывается каким-либо другим механизмом, например, люминесценцией примесей и вынужденным излучением или чем-нибудь еще.

Использование техники прямого изучения быстро протекающих процессов позволило Куроде и Шионея<sup>85</sup> исследовать временную кинетику экситонной полосы поглощения в арсениде кадмия при температуре 4,2 °K. В этом эксперименте наблюдался развернутый во времени спектр поглощения экситонов высокой плотности, возбужденных в CdSe инфракрасным интенсивным импульсом. Схема установки аналогична приведенной на рис. 9, с некоторыми особенностями, на которые мы хотим указать. Лазер на неодимовом стекле работал в режиме синхронизации мод. В каждом гигантском импульсе имелось три десятка пикосекундных импульсов, длительностью 7 псек и мощностью 700 Мвт каждый. Импульс делился на две части, часть его с неизменной длиной волны ( $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ ) попадала на исследуемый образец CdSe, а свет второй гармоники после прохождения через линзу задержки попадал в кусок стекла, где в результате фазовой модуляции превращался в сплошной спектр, простиравшийся почти на всю видимую область и имевший длительность, также равную 7 псек и мощность около 2,5 Вт/Å. Этот пробный импульс попадал на образец CdSe с различным временем задержки по отношению к импульсу возбуждающего света.

В результате этого эксперимента было выявлено, что для CdSe при температуре 4,2 °K максимум полосы поглощения A-экситонов смещается в сторону коротких длин волн при возбуждении светом большой интенсивности, по сравнению с положением этого максимума при возбуждении сравнительно слабым светом ртутной лампы. Для времени задержки зондирующего импульса в 20 псек это смещение в сторону высоких энергий максимально и достигает значения 3,2 Мэв, а в обе стороны от максимума оно быстро спадает. Авторы работы<sup>85</sup> приписывают наблюдавшееся ими смещение наличию экситонов большой плотности и обсуждают свои результаты с точки зрения теории, предложенной Ханамура<sup>86</sup>.

В работе Гале и Мисировича<sup>87</sup> импульсами рубинового лазера длительностью 25 псек возбуждались биэкситоны в монокристалле CuCl при температуре 4,2 °K. По исследованию временной кинетики полосы люминесценции было найдено, что время жизни биэкситона составляет  $3 \pm 1 \text{ псек}$ .

В нашу задачу не входит подробное обсуждение физических результатов, полученных для полупроводниковых материалов. Мы только хотим

обратить внимание на разнообразие тонких экспериментальных задач, которые могут изучаться прямыми методами исследования временной кинетики быстропротекающих процессов.

#### 6. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ И СВЕРХСКОРОСТНОГО ОПТИЧЕСКОГО ЗАТВОРА

В этом параграфе нашего обзора кратко говорится о некоторых других исследованиях в пикосекундном интервале времен и некоторых уже осуществленных практических применениях сверхскоростного оптического затвора и возможных его применениях в будущем.

Краткость изложения этих вопросов и отнесение их в конец обзора вовсе не означает, что авторы обзора считали эти вопросы менее существенными, чем те, о которых подробнее сказано выше. Неравноценность изложения разных вопросов определяется в значительной мере научными интересами и вкусами авторов обзора и ограниченностью его объема.

##### а) Динамика процессов сольватации электронов

В работах Рентциписа и его коллег<sup>88-90</sup> изучалась динамика сольватации избыточных электронов и локализации электронов в жидких растворах. В усложненной установке такого же типа, как на рис. 1, одновременно генерировались и использовались моноимпульсы пикосекундной длительности основной частоты неодимового лазера и вторая и третья гармоники<sup>88</sup>. Исследовалась динамика сольватации избыточных электронов в водном растворе ферроцианида  $[K_4Fe(CN)_6]$ . Анион ферроцианида фотоионизировался светом третьей гармоники  $\lambda = 0,265$  мкм. Установлено, что инфракрасное поглощение 1,06 мкм избыточными электронами в воде возникало через 2 псек после генерации квазисвободных электронов. Выяснено также, что поглощение света второй гармоники  $\lambda = 0,53$  мкм гидратированными электронами возникает через интервал времени  $\sim 4$  псек, после генерации квазисвободных электронов. В этой работе также наблюдалась эволюция полосы поглощения во времени для  $\lambda = 0,53$  мкм. Полоса сдвигалась в сторону высоких энергий и по прошествии примерно 4 псек полоса занимала то место, которым она характеризуется для освещения постоянным во времени источником света.

В исследовании Хупперта и др.<sup>89</sup> под действием импульса света длительностью 8 псек и энергии  $30 \pm 10$  мдж наблюдалось обесцвечивание в области полосы поглощения сольватированных электронов в растворах  $Na - NH_3$  и  $Na - ND_3$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  М) в интервале температур от  $-85$  до  $-75$  °С. Зондирующий луч проходил сквозь ячейку длиной 20 см, наполненную  $CCl_4$ . В результате фазовой модуляции возникал импульс сплошного спектра, который проходил через линию задержки в виде эшелона с разрешением по времени 20; 6; 7; 3,3 псек. Форма зондирующего импульса до выцветания и после него оставалась симметричной.

Отсутствие искажения пучков света, сформированных эшелонами, указывает на то, что времена выцветания и восстановления поглощения гораздо меньше, чем разрешение по времени установки, использованной в этой работе. По оценке авторов работы это время  $\sim 6 \cdot 10^{-13}$  сек. В работе выполнено количественное определение степени просветления в области спектра 850 — 1100 нм.

Хупперт и Рентципис<sup>90</sup> на установке такого же типа, как в работе<sup>89</sup>, исследовали динамику локализации электрона в растворе Na-метиламина, когда электроны вызываются пикосекундным импульсом  $\lambda = 0,53$  мкм.

В результате исследования установлено, что время локализации электрона меньше 5 *псек*. Обесцвечивание полосы поглощения сольватированных электронов импульсом 1,06 *мкм* в области 1000 *нм* происходит в узком участке  $\sim 100$  *см*<sup>-1</sup>. Найденное время релаксации сольватированных электронов  $\sim 2 \cdot 10^{-13}$  *сек*.

#### б) Исследование структуры пикосекундных импульсов

Применение сверхскоростного затвора к исследованию структуры гигантского импульса лазера на неодимовом стекле<sup>91</sup> позволило получить очень четкие фотографии серии пикосекундных импульсов, разделенных промежутком времени  $2L/c$ , если  $L$  — оптическая длина резонатора лазера. Снимки подтвердили также наличие дополнительных импульсов<sup>92</sup>, расположенных на расстоянии  $2d/c$  от основного, где  $d$  — расстояние от модо-синхронизирующей ячейки до одного из зеркал резонатора. Высокая (более  $2 \cdot 10^3$ ) контрастность фотоснимков позволила изучить структуру фона между основными и дополнительными импульсами. Оказалось, что фон представляет собой очень слабые (0,1 — 0,5% от интенсивности основных импульсов) импульсы, расположение которых произвольно менялось от снимка к снимку. С ростом уровня накачки лазера количество таких малых импульсов возрастало, так что в общей сложности на их долю приходилось до 30% полной энергии излучения.

Рубинов и др.<sup>93</sup> использовали возможности сверхскоростного затвора для детального изучения пространственной и временной структуры импульса второй гармоники излучения лазера на неодимовом стекле. Импульсы, исследованные в этой работе, имели спектральную ширину около 30 *Å* и длительность  $\sim 10$  *псек*. Оказалось, что частота, на которую приходится максимум интенсивности, смещается внутри импульса на величину, примерно равную его спектральной ширине, в сторону меньших частот. Величина максимума интенсивности достигала наибольшего значения ко времени порядка 5 *псек*, а затем начинала убывать.

Субпикосекундная структура импульса второй гармоники изучалась в работе Горшкова и др.<sup>94</sup>, где с помощью установки с скоростным затвором на  $\text{CS}_2$  удалось достигнуть высокого временного разрешения, позволившего зафиксировать импульсы длительностью 0,4 *псек*. Была обнаружена субпикосекундная структура импульса второй гармоники, отдельные элементы которой имели длительность  $0,4 \div 0,7$  *псек* и положительный сдвиг частоты от 5 до 30 *Å/псек*. Возможность обнаружения тонкой структуры, как отмечают авторы работы, связана с существованием в сероуглероде процессов либрационного характера, более быстрых по сравнению с ориентационным керр-эффектом, а также с наличием фазовой модуляции импульсов субструктуры и последующим спектральным разрушением. Об этом уже упоминалось в гл. 1.

В работе Ричардсона и Сала<sup>95</sup> возможности сверхскоростной фотографии были использованы для пикосекундной покадровой съемки плазмы, создававшейся в воздухе импульсами лазера на неодимовом стекле. Плазма фотографировалась через интервалы времени, равные промежуткам между соседними пикосекундными импульсами. Изучение полученных фотографий позволило проследить за кинетикой расширения плазменного факела.

Фишер и Розманис<sup>96</sup> изучили форму и измерили длительность световых импульсов, излучаемых релятивистскими электронами в ускорителях высоких энергий. Поскольку скорость пучка электронов была близка к скорости света, временная структура пучка частиц и импульса рожденного ими света могла считаться вполне идентичной.

в) Фотографирование объектов, движущихся со скоростью света; различие предметов, расположенных близко друг к другу; видение сквозь туман и другие применения сверхскоростного оптического затвора

Дюге и Хансен, первыми осуществившие сверхскоростной затвор, применили его для изучения быстропротекающих процессов и первыми сфотографировали свет «на лету». Схема установки для такого эксперимента, использованной в работах Дюге и Хансена<sup>97</sup> и Дюге и Маттика<sup>91</sup>, показана на рис. 13. Помимо фотографирования света «на лету» упомянутыми авторами изучался вопрос о том, что будет видеть неподвижный наблюдатель на своих «моментальных» снимках микроскопического предмета, движущегося мимо него со скоростью, близкой к скорости света в пустоте.

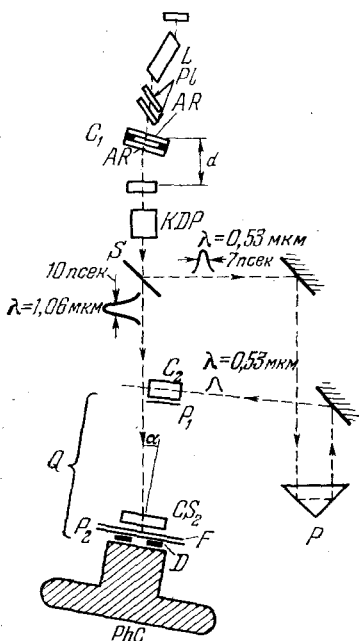
Для осуществления такого эксперимента Дюге и Меттик<sup>91</sup> расщепили разделительной пластинкой импульс зеленого света на две части и, пользуясь зеркалом, заставили их двигаться в одном направлении так, что один импульс располагался над другим в вертикальной плоскости. Таким образом, образуется световая «гантель». Для того чтобы гантель сделать видимой, оба импульса посылают одновременно в слегка мутную среду, где она будет видна в рассеянном свете. Если гантель фотографировать камерой с затвором, изображенной на рис. 13, так, чтобы ее ось была строго перпендикулярна к оси гантели и делила ее пополам, то на снимке будут видны два пятна, расположенные точно одно над другим. Если теперь поворотом зеркала верхний импульс «наклонить» назад, то свет от него придет позже, и изображение этого импульса будет смещено назад. Наконец, если поворот достигнет  $90^\circ$  относительно вертикальной плоскости, то на фотографии будут получены изображения импульсов, расположенных один за другим.

Рис. 13. Схема экспериментальной установки для фотографирования светового импульса «на лету»<sup>91</sup>.

$L$  — лазер,  $P_1$  — пластинки, расположенные под углом Брюстера,  $C_1$  — ячейка для красителя,  $KDP$  — генератор удвоенной частоты,  $S$  — разделительная пластинка,  $C_2$  — ячейка с мутной водой,  $Q$  — сверхскоростной затвор,  $F$  — фильтр,  $P$  — передвигающаяся призма,  $D$  — красная диафрагма,  $P_1, P_2$  — скрещенные поляризаторы,  $PhC$  — фотокамера.

Наблюдается поворот исследуемого объекта, на который было указано в теоретическом исследовании Терреллом<sup>99</sup>. Подробней этот опыт описан в<sup>91, 98</sup>. Явление поворота предмета, например куба, так, что его задняя по отношению к наблюдателю грань станет боковой, есть следствие запаздывания или конечности скорости распространения света. Вопросы, связанные с лоренцевым сокращением, подробно рассмотрены Фейнбергом<sup>100</sup>.

Использование сверхскоростного оптического затвора и пикосекундных импульсов позволяет произвести раздельное наблюдение (фотографирование) двух или нескольких предметов, расположенных близко друг к другу и достаточно далеко от наблюдателя. Если время пробега света





между предметами больше (желательно много больше), чем время экспозиции, то волны света, отраженные от объектов, могут быть зафиксированы раздельно. В качестве примера приведем результат опыта Дюге и Маттика <sup>91</sup>.

На расстоянии 1 см друг от друга расположены две стеклянные пластинки. На ближайшей к наблюдателю пластинке написано слово «FRONT», а на дальней «BACK». На пластины посылается импульс зеленого света, а камерой (рис. 13) фотографируется то передняя, то задняя пластинки при подборе подходящей линии задержки. Поскольку время пробега света между пластинками равно  $2 \text{ см/с} = 66 \text{ псек}$ , а время экспозиции 10 псек, удалось получить порознь вполне четкие снимки, которые приведены на рис. 14 вместе со схемой опыта. Хорошее качество изображения показывает, что затвор не портит изображение. При минимальных экспозициях  $\sim 10 \text{ псек}$  можно надежно разрешить расстояния между объектами порядка сантиметра. Уже с теперь получаемым импульсом длительностью  $\sim 5 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$  (при возможности его использования для сверхскоростного затвора) можно получить разрешение в субмиллиметровом диапазоне. Совершенно очевидно, что такие системы имеют не только чисто научное значение, но, несомненно, существенны и для решения различных практических задач.

Возможность управлять таким сверхскоростным оптическим затвором позволяет принимать изображения сквозь туман или в другой мутной среде. В тумане утрачивается видимость из-за падения контраста. Толстый слой густого тумана, разделяющий наблюдателя и предмет наблюдения, дает также настолько интенсивное рассеяние назад, что ничего, кроме рассеянного света, не видно.

Пусть находящийся в мутной среде объект освещается импульсами света. Если перед камерой находится сверхбыстрый оптический затвор и имеется регулируемая линия задержки между импульсом, управляющим затвором и импульсом, освещающим объект, то время открытия затвора можно подобрать так, чтобы он открывался в тот момент, когда к камере подойдет волна света, отраженная от объекта. В этом случае весь рассеянный туманом свет, пришедший к камере раньше или позже света, отраженного от объекта, будет отсечен и получится достаточно четкое изображение объекта наблюдения. Таким образом, невидимый в мутной среде объект становится видимым.

Для иллюстрации действия такого стробирования Дюге и Маттик <sup>91</sup> выполнили следующий эксперимент. На листе бумаги нарисованы контуры колокольчика. Этот рисунок заслонен листом папиросной бумаги. При комнатном освещении сквозь папиросную бумагу рисунок совершенно не виден. Освещение и фотографирование через бумагу методом

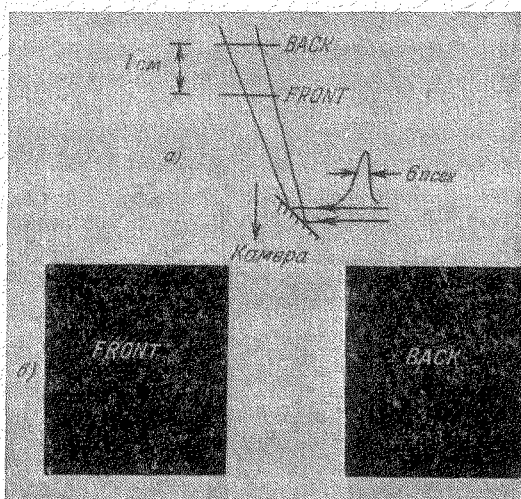


Рис. 14. Схема, использованная при раздельном фотографировании близко расположенных предметов (а), и их фотографии (б) <sup>91</sup>.

пикосекундного стробирования дает достаточно четкое изображение колокольчика, хотя и с меньшим контрастом, чем первоначальное изображение. Соответствующие снимки можно видеть в уже упоминавшихся работах<sup>91, 98</sup>. Использование субпикосекундных импульсов дает интересную возможность видеть через кожу человека<sup>91</sup>.

Несомненно, что метод стробирования в пикосекундном диапазоне частот для радикального улучшения видимости найдет обширные научные и технические применения, тем более, что слабый (например, отраженный) импульс можно усилить. Такое усиление слабого импульса света

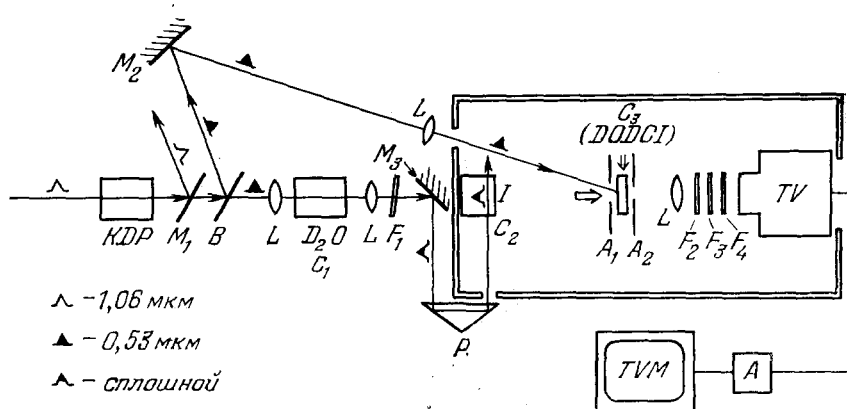


Рис. 15. Схема установки для усиления слабых пикосекундных импульсов<sup>101</sup>.  $M_1$  — пластинка, разделяющая инфракрасный и зеленый импульсы,  $B$  — разделительная пластинка,  $M_2$  и  $M_3$  — зеркала,  $P$  — подвижная призма,  $C_1$  — кювета с тяжелой водой,  $C_2$  — кювета со слегка рассеивающим раствором,  $C_3$  — ячейка с красителем для усиления слабого импульса,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  и  $F_4$  — нейтральные фильтры,  $A_1$  и  $A_2$  — ирис-диафрагмы,  $L$  — линзы,  $A$  — видеоматричная лента,  $TV$  — телевизионная камера,  $TVM$  — телевизор. Буквой  $I$  обозначен формирователь изображения.

уже с успехом выполнено Бушем и др.<sup>101</sup>. В их эксперименте, схема которого показана на рис. 15, моноимпульс света пикосекундной длительности с  $\lambda = 1,06$  мкм после удвоения частоты света в кристалле KDP удаляется из установки, а свет второй гармоники разделяется на две части, следующие по разным путям. Один луч света с  $\lambda = 0,53$  мкм попадает в кювету с раствором насыщающегося поглотителя на красителе 3,3-диэтилокси-карбоданин йодид (DODCI), а второй импульс попадает в сосуд с  $D_2O$ , где возникает широкая полоса света, направляющегося через линию задержки в сосуд с слегка рассеивающей средой. Рассеянный свет усиливается в кювете с DODCI в  $10^2$  раз и телевизионной камерой сигнал записывается на видеоматричную ленту, с которой затем попадает на экран телевизора. Слабый рассеянный свет без усиления не мог быть зарегистрирован. Систему, включающую телевизор и видеоматричную ленту, использовали в своих исследованиях Курода и др.<sup>102</sup>. Они считают ее наиболее чувствительной и подходящей для работы с сверхскоростным затвором.

С другой стороны, в исследовании Иппена и Шенка<sup>103</sup> показано, что использование лазера на красителе, работающего в режиме синхронизации мод, позволяет управлять сверхскоростным затвором так, что он может работать с частотой повторения  $10^5$  сек<sup>-1</sup>. Объединение всех этих отдельных достижений пикосекундной техники может дать уникальную возможность видения в тумане или других мутных средах. Правда, для этого нужно еще проделать серьезную работу, но возможно, что она отчасти уже выполнена. Здесь следует также отметить, что сверхскоростной затвор может быть выполнен на насыщающемся поглощении красителя.

Такой затвор с изменяемой экспозицией от 10 до 40 псек осуществлен в работе Муру и др.<sup>104</sup> и использовался для исследования длительности лазерных импульсов и времени затухания флуоресценции и, разумеется, может найти более широкое применение.

В этом обзоре мы не касались вовсе применения пикосекундной спектроскопии для исследования механизма фотосинтеза<sup>105</sup> и механизма человеческого зрения и многих других, несомненно, интересных вопросов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Фабелинский, УФН 104, 77 (1971).
2. G. Mayer, F. Gires, Compt. Rend. 258, 2039 (1964).
3. M. A. Dugua, J. W. Hansen, Appl. Phys. Lett. 15, 192 (1969); Opt. Comm. 1, 254 (1969).
4. J. W. Shelton, I. A. Armstrong, IEEE J. Quantum Electron. QE-3, 697 (1967).
5. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965.
6. И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 186 (1945).
7. М. А. Леонтович, J. Phys. USSR 4, 499 (1941).
8. В. С. Старунов, ДАН СССР 153, 1055 (1963); Опт. и спектр. 18, 300 (1965).
9. В. С. Старунов, Е. В. Титанов, И. Л. Фабелинский, Письма ЖЭТФ 5, 317 (1967).
10. С. М. Рытов, ЖЭТФ 58, 2154; 59, 2130 (1970).
11. G. Mourou, M. M. Malley, Opt. Comm. 13, 412 (1975).
12. J. Reintjes, R. L. Carman, Phys. Rev. Lett. 28, 1697 (1972).
13. P. P. Ho, W. Yu, R. R. Alfano, Chem. Phys. Lett. 37, 91 (1976).
14. M. R. Topp, P. M. Rentzepis, J. Chem. Phys. 56, 1066 (1972).
15. S. L. Shapiro, H. P. Broida, Phys. Rev. 154, 153 (1967).
16. H. C. Craddock, D. A. Jackson, J. G. Dowles, Mol. Phys. 14, 373 (1968).
17. D. R. Bauer, G. R. Alms, J. I. Brauman, R. Pecora, J. Chem. Phys. 61, 2255 (1974).
18. G. I. A. Stigeman, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. A7, 1160 (1973).
19. G. R. Alms, D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora, J. Chem. Phys. 59, 5310 (1973).
20. G. R. Alms, D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora, ibid. 58, 5570.
21. A. Szöke, E. Courtens, A. Ben-Reuven, Chem. Phys. Lett. 1, 87 (1967).
22. E. Zamir, N. D. Gershon, A. Ben-Reuven, J. Chem. Phys. 55, 3397 (1971).
23. B. Simic-Glovaski, D. A. Jackson, J. de Phys. (Paris) 33, C1-183 (1973).
24. P. Amorim Da Costa, M. A. Norman, R. Clarke, Mol. Phys. 29, 191 (1975).
25. G. A. G. O. Varma, P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. 19, 162 (1973); J. Chem. Phys. 58, 5237 (1973).
26. M. R. Topp, G. Orner, Opt. Comm. 13, 276 (1975).
27. A. Piekara, S. Kielich, J. Chem. Phys. 29, 1297 (1958).
28. S. Kielich, A. Piekara, Acta Phys. Pol. 18, 439 (1959).
29. B. Kasproicz-Kielich, S. Kielich, J. R. Lalanne, in: Molecular Motions in Liquids, Ed. J. Lacombe, Dordrecht, D. Reidel, 1974, p. 563.
30. B. Kasproicz-Kielich, S. Kielich, Adv. Mol. Phys. 7, 275 (1975).
31. И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ 45, 822 (1963).
32. S. Kielich, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 744 (1968).
33. S. Kielich, in: Dielectrics and Related Molecular Processes, v. 1, Lnd., Chem. Soc., 1972, p. 192.
34. S. Kielich, Proc. Phys. Soc. Lond. 90, 847 (1967).
35. S. Kielich, Acta Phys. Pol. 32, 405 (1967).
36. S. Kielich, ibid. 31, 689.
37. S. Kielich, ibid. 30, 683 (1966).
38. A. D. Buckingham, Proc. Phys. Soc. B69, 344 (1956).
39. A. D. Buckingham, ibid. A68, 910 (1955).
40. K. Sala, M. C. Richardson, Phys. Rev. A12, 1036 (1975).
41. X. Е. Стерин, Тр. ФИАН СССР 9, 13 (1958).

42. D. von der Linde, A. Laubereau, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. 26, 954 (1971).
43. A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, ibid. 27, 802 (1971).
44. A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, Opt. Comm. 7, 173 (1973).
45. A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. 28, 1162 (1972).
46. A. Laubereau, L. Kirsher, A. W. Kaiser, Opt. Comm. 9, 182 (1973).
47. A. Laubereau, W. Kaiser, Opto-Electronics 6, 1 (1974).
48. A. Laubereau, Chem. Phys. Lett. 27, 600 (1974).
49. A. Laubereau, G. Kehl, W. Kaiser, Opt. Comm. 11, 74 (1974).
50. P. M. Rentzepis, M. R. Topp, R. P. Jones, J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 25, 1742 (1970).
51. M. Clerc, R. P. Jones, P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. 26, 167 (1974).
52. J. E. Griffiths, M. Clerc, P. M. Rentzepis, J. Chem. Phys. 60, 382 (1974).
53. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 26, 1247 (1971).
54. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, ibid. 29, 1655 (1972).
55. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Chem. Phys. Lett. 8, 631 (1971).
56. R. R. Alfano, L. L. Hope, S. L. Shapiro, Phys. Rev. A6, 433 (1972).
57. R. Park, Phys. Lett. 22, 39 (1966).
58. W. Clements, B. P. Stoicheff, Appl. Phys. Lett. 12, 246 (1968).
59. А. В. Гапонов, Л. А. Островский, М. И. Рабинович, Изв. вузов, сер. «Радиофизика» 13, 163 (1970).
60. F. Shimizu, IBM J. Res. and Develop. 17, 286 (1973).
61. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, УФН 89, 441 (1969).
62. I. L. Fabelinskii, in: Stimulated Mandelstam — Brillouin Process in Quantum Electronics, v. 1A, 1975, p. 363; Вынужденный процесс Мандельштам — Бриллюэна, Препринт ФИАН СССР № 143, Москва, 1972.
63. В. Я. Зельдович, И. И. Соболевман, УФН 101, 3 (1970).
64. D. Pohl, M. Maier, W. Kaiser, Phys. Rev. Lett. 20, 366 (1968).
65. D. Pohl, W. Kaiser, Phys. Rev. B1, 31 (1970).
66. W. Kaiser, J. Acoustic. Soc. Am. 49 (pt. 3), 959 (1971).
67. C. Winterling, W. Heinicke, Phys. Lett. A27, 329 (1968).
68. C. Winterling, W. Heinicke, K. Dransfeld, in: Light Scattering Spectra in Solids, N.Y., Springer-Verlag, 1969, p. 589.
69. W. Heinicke, C. Winterling, K. Dransfeld, J. Acoust. Soc. Am. 49, 954 (1971).
70. M. E. Fine, H. van Duynе, N. I. Kenney J. Appl. Phys. 25, 402 (1954).
71. H. E. Jacobson, D. Walton, S. Rend, in: Light Scattering Spectra in Solids, Ed. M. Boluonski and R. C. C. Leite, S.P.S. Porto, Flammarion, 1976.
72. R. C. Zeller, R. O. Pohl, Phys. Rev. B4, 2029 (1971).
73. В. С. Оскотский, И. Н. Смирнов, Дефекты в кристаллах и теплопроводность, Л., «Наука», 1972.
74. P. Luderer, P. Berberich, S. Hunklinger, Rev. Sci. Instr. 44, 1610 (1973).
75. D. Magde, M. W. Windsor, Chem. Phys. Lett. 24, 144 (1973).
76. P. G. Kryukov, V. S. Letokhov, IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 766 (1972).
77. C. Lin, A. Dines, Opt. Comm. 9, 21 (1973).
78. G. Mourou, M. M. Malley, ibid. 11, 282 (1974).
79. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, ibid. 6, 98 (1972).
80. Ch. I. Kennedy, I. C. Matter, A. L. Smirl, H. Weiche, F. A. Hopf, S. V. Pappu, M. O. Scully, Phys. Rev. Lett. 32, 419 (1974).
81. S. V. Shank, D. H. Aston, ibid. 34, 479 (1975).
82. D. H. Aston, C. V. Shank, ibid. 32, 1120 (1974).
83. I. F. Figueira, H. Mahr, Phys. Rev. B7, 4520 (1973).
84. R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Phys. Today, 30 (7) (1975).
85. H. Kuroda, S. L. Shionoya, Techn. Report ISSP, ser. A, N 605 (1973).
86. H. Kuroda, S. Shionoya, H. Saito, E. Hanamura, J. Phys. Soc. Japan 35, 534 (1973).
87. H. Kuroda, S. Shionoya, Sol. State Comm. 13, 2195 (1973).
88. H. Kuroda, S. Shionoya, Opt. Comm. 10, 74 (1974).
89. E. Hanamura, J. Phys. Soc. Japan 29, 50 (1970).
90. G. M. Gale, A. Mysyrowicz, Phys. Lett. A54, 321 (1975).
91. P. M. Rentzepis, R. P. Jones, J. Jortner, J. Chem. Phys. 59, 766 (1973).
92. D. Huppert, W. S. Struve, P. M. Rentzepis, J. Jortner, ibid. 63, 3 (1975).
93. D. Huppert, P. M. Rentzepis, ibid. 64, 191 (1976).

91. M. A. Duguay, A. T. Mattick, *Appl. Opt.* **10**, 2162 (1971).
92. А. А. Малютин, М. Я. Щелев, *Письма ЖЭТФ* **9**, 445 (1969).
93. A. N. Rubinov, M. C. Richardson, K. Sala, A. J. Alcock, *Opt. Comm.* **12**, 188 (1974).
94. В. А. Горшков, И. Л. Ключач, Р. Ю. Орлов, Л. С. Телегин, *Письма ЖЭТФ* **1**, 371 (1975).
95. M. C. Richardson, K. Sala, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 420 (1973).
96. R. Fischer, R. Rossmannith, *Opt. Comm.* **5**, 53 (1972).
97. M. A. Duguay, J. W. Hansen, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-7**, 37 (1971).
98. М. Дюге, *УФН* **109**, 157 (1973).
99. T. Terrell, *Phys. Rev.* **16**, 1041 (1959).
100. Е. Л. Фейнберг, *УФН* **116**, 709 (1975).
101. G. E. Busch, K. S. Greve, G. L. Olson, R. P. Jones, P. M. Rentzepis, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 240 (1975).
102. H. Kuroda, Sh. Shionoya, H. Saito, H. Masuko, K. Mogi, in: *Proc. of ICO Conference on Optical Methods in Science and Industry Measures*, Tokyo, 1974, *Jap. J. Appl. Phys.* **14** (Suppl.), 14 (1975).
103. E. P. Ippen, C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 92 (1975).
104. G. Mourou, B. Drouin, M. M. Denariez-Roberge, *ibid.* **20**, 453 (1972).
105. C. S. Beddard, G. Porter, C. J. Tredwell, *Nature* **258**, 166 (1975).