

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.375 + 541.183

**ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА***Я.С. Бобович*

(Государственный оптический институт, Санкт-Петербург)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	81
2. Короткоживущие электронно-колебательные системы	88
2.1. Резонансное СКР: триплетные и синглетно-возбужденные молекулы, их ионные формы. 2.2. Резонансное ВКР: молекулы в первом синглетно-возбужденном состоянии. 2.3. Резонансное КАРС: триплетные и синглетно-возбужденные молекулы.	
3. Воздействие взрывных волн на вещество	100
4. Спектры КР в масштабе реального времени (пико- и фемтосекундный диапазоны)	109
4.1. Внутримпульсное ВКР: нерезонансный случай. 4.2. Внутримпульсное ВКР: резонансный случай. 4.3. Прогнозирование путей развития спектроскопии ВВКР. Возможные сферы новых приложений.	
5. Заключение	123
Примечания	124
Список литературы	124

1. Введение

Под динамической спектроскопией обычно понимается то ее направление, которое посвящено изучению затухания и дефазировки колебаний, движения населенности возбужденных уровней, переноса энергии, а также структуры короткоживущих образований, чье существование обязано действию на систему внешних полей, главным образом поля оптической накачки. Нередко такие исследования сопровождаются кинетическими измерениями, дающими дополнительные сведения о протекающих процессах.

Начало динамической спектроскопии восходит к методу импульсного фотолиза, впервые реализованному еще в конце сороковых годов и сразу получившему признание и распространение [1]. Уже в первоначальном исполнении с использованием ламп-вспышек он показал себя пригодным для идентификации (по спектрам поглощения) промежуточных продуктов фотопревращений во временном интервале от миллисекунд до долей микросекунд. Продвижение в сторону изучения значительно более быстрых процессов стимулировалось созданием и внедрением в лабораторную практику лазеров, генерирующих с очень высокой частотой повторения и в широком диапазоне длин волн достаточно мощные импульсы света длительностью вплоть до десятков фемтосекунд [2]. Прогресс в этом важнейшем направлении продолжается.

Однако во многих случаях спектры поглощения образованы весьма широкими бесструктурными полосами, что существенно сокращает объем по-

лучаемой информации о мгновенном составе и строении вещества. По этой причине для зондирования системы в конкретных ситуациях стали применять разные варианты спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и прежде всего спонтанное КР (СКР). Например, с помощью этого метода еще около двадцати лет тому назад начаты продолжающиеся ныне очень интересные исследования триплетных молекул [3], а в последние годы — и молекул, переведенных в первое возбужденное синглетное состояние, время жизни которого значительно короче [4], что привносит дополнительные трудности. В тех и других экспериментах накачка системы, как правило, производилась излучением с одной частотой, а зондирование — излучением с другой частотой, попадающей в оптический резонанс с новообразованиями, чем резко и избирательно повышалась интенсивность пробного сигнала. Кроме того, пробный импульс посылался в среду с регулируемой временной задержкой (паузой), благодаря чему удавалось получать спектры при максимальной заселенности соответствующего возбужденного состояния, т.е. в оптимизированных условиях эксперимента.

Поскольку переходы в КР совершаются с участием виртуальных уровней, время жизни которых имеет порядок величины 10^{-15} с, то уже по этой причине любые методы временной спектроскопии, использующие для зондирования системы сигналы КР, казалось бы, следовало считать наилучшими. Что же касается СКР, то такое заключение верно только частично. Дело в том, что СКР представляет собой чрезвычайно малоэффективный процесс преобразования излучения и увеличение его сечения не всегда может быть достигнуто за счет резонанса хотя бы потому, что ему часто сопутствует люминесцентный фон. С другой стороны, применение СКР к изучению весьма быстрых процессов связано с принципиальной трудностью, а именно с тем, что в силу квантовомеханического соотношения неопределенности уширяются все спектральные линии короткого пробного импульса, из-за чего теряется возможность одновременной реализации высокого временного и спектрального разрешения сигналов. Это вынуждает экспериментаторов в данном вопросе идти на известные компромиссы в зависимости от характера решаемой задачи.

Если в экспериментах по динамической спектроскопии используются нелинейные методы, то приготовление когерентных колебательных состояний может быть осуществлено разными средствами. Пусть на систему падают два световых импульса разной интенсивности и волновыми векторами ω_1, \mathbf{k}_1 и ω_S, \mathbf{k}_S . При их совмещении в веществе во времени и пространстве в системе раскачиваются когерентные колебания, образующие бегущую волну $\omega_0 = \omega_1 - \omega_S, \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_S$, где ω_0 — одна из присущих образцу активных колебательных мод, на которой развивается процесс вынужденного КР (ВКР), носящий селективный характер и не требующий для своего возникновения преодоления порога по мощности, свойственного "классическому" ВКР. При этом слабое излучение на частоте ω_S усиливается за счет более мощного излучения ω_1 . С практической точки зрения очень важно, что инициирование и поддержание процесса такого ВКР могут осуществляться длинным цугом сравнительно маломощных импульсов. За временным поведением когерентных колебаний по-прежнему удастся проследить с помощью пробных импульсов с надлежащими паузами.

Недавно авторы [5] описали примеры удачного применения к изучению дефазировки колебаний еще одного метода возбуждения ВКР и зондирования

системы, впервые в 1979 г. предложенного автором [6] и основанного на использовании двух синхронно накачиваемых лазеров на жидких растворах красителей. Информация о колебательной релаксации извлекалась из зависимости интенсивности стоксова компонента от временной задержки.

Известен также метод создания неравновесной заселенности первого возбужденного колебательного состояния за счет прямого поглощения достаточно мощных лазерных ИК импульсов излучения или же в результате развития моноимпульсного (порогового) ВКР [7]. Этот метод позволил провести серию важных исследований горячих фоонов в ряде сред с использованием не только КР, но и гипер-КР [8 — 10].

Весьма часто динамическое поведение вещества изучается с помощью частотного варианта когерентного антистоксова рассеяния (КАРС) с широкополосной накачкой, которое позволяет регистрировать сразу без сканирования по частоте достаточно широкий участок спектра, несущий нужную информацию о составе и структуре промежуточных продуктов, образующихся, например, в процессе импульсного фотолиза или радиолиза. В связи с этим акцентируем внимание на некоторых особенностях спектроскопии КАРС, отсылая читателя за получением исчерпывающей информации о всей физике и технике этого замечательного метода к обзору и монографии [11] и к содержащимся там ссылкам на основополагающие работы данного направления.

Как известно, в присутствии электромагнитного поля среда поляризуется. В общем случае вектор поляризации в символической записи может быть представлен в виде ряда по степеням этого поля $E(\omega)$:

$$P(\omega) = \chi^{(1)} \cdot E(\omega) + \chi^{(2)} : E^2(\omega) + \chi^{(3)} : E^3(\omega) + \dots \quad (1.1)$$

Коэффициенты $\chi^{(i)}$ называются диэлектрическими восприимчивостями и являются тензорами второго, третьего и четвертого рангов соответственно. В слабых полях существенную роль играет линейный по полю (первый) член разложения (1.1). Он описывает линейные оптические эффекты, в частности, КР. При воздействии на среду мощных лазерных полей уже нужно считаться с вкладом в поляризацию среды высших (нелинейных) членов разложения. При этом оказывается, что квадратичный по полю член ответствен за такие процессы, как удвоение частот, генерация суммарных и разностных частот, простейшие параметрические взаимодействия и гипер-КР. Он отличен от нуля для систем без инверсионной симметрии, т.е. из рассмотрения тем самым заведомо исключаются газы и жидкости, для которых всегда $\chi^{(2)} = 0$. Наконец, третий член в (1.1) (записанный в развернутом виде как $\chi_{ijkl}^{(3)}$) для всех сред, включая и изотропные, является источником информации о более сложных процессах, в которые вовлечено несколько световых волн с разными частотами.

В связи с проблемами динамической колебательной спектроскопии особенно интересен случай активного воздействия таких волн на среду, когда разность их частот близка к одной из колебательных мод, разрешенных в КР, т.е. случай резонанса. При этом в зависимости от конкретной схемы эксперимента удастся наблюдать ряд родственных эффектов, описываемых тем же тензором, но с другой комбинацией нижних индексов. Среди них наибольшее распространение к настоящему времени получила спектроскопия КАРС.

Кубическая восприимчивость среды может быть записана как сумма двух членов

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)P} + \chi^{(3)HP}, \quad (1.2)$$

где первый член отражает вклад колебательного резонанса, обусловленного,

как отмечалось, совпадением разности частот падающих излучений с частотой избранной моды, второй же связан с нерезонансными (в том же смысле) колебательными переходами, в качестве которых могут фигурировать чисто электронные вклады растворителя и буферного газа, а также удаленные колебательные уровни самой рабочей среды.

Резонансный член в (1.2), в свою очередь, представляет собой комплексную величину

$$\chi^{(3)P} \neq \chi^{(3)'} + i\chi^{(3)''}. \quad (1.3)$$

Так что окончательно имеем

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)'} + i\chi^{(3)''} + \chi^{(3)HP}. \quad (1.4)$$

Очень существенно, какая именно часть восприимчивости — мнимая, действительная или же их модуль — определяет рассматриваемый процесс. Наиболее благоприятен случай, когда таковой является мнимая часть. Ему соответствует возбуждение ВКР. В частности, КАРС описывается квадратом модуля $\chi_{ijk}^{(3)}$. Тем самым в спектры привносятся интерференционные эффекты, ограничивающие чувствительность метода и искажающие форму выходного сигнала.

В экспериментах по спектроскопии КАРС реализуется четырехволновое параметрическое смешение типа $\omega_{AS} = 2\omega_1 - \omega_S$, дающие на выходе сигнал, чья интенсивность пропорциональна квадрату кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ и квадрату числа рассеивающих центров. Параметрический характер процесса смешения действующих световых волн предопределяет то направление наблюдения спектров КАРС, в котором совершается наиболее полное энергетическое преобразование этих волн, а следовательно, которому соответствует и максимальное значение регистрируемого сигнала, что диктуется требованием соблюдения пространственно-временного их синхронизма. В пренебрежении дисперсией среды это направление составляет по отношению к пучку накачки угол в 0° .

Теоретический анализ процессов, приводящих к формированию спектров КАРС, сводится к определению усиления в пространстве волны ω_{AS} . Записывается выражение для составляющей $\chi^{(3)}$ поляризации среды под воздействием полей $\text{Re}(E_1 e^{-i\omega_1 t})$ и $\text{Re}(E_S e^{-i\omega_S t})$ и решаются уравнения Максвелла. После интегрирования и при использовании известного соотношения между напряженностью электрического поля и интенсивностью излучения ($I_i = (C/8\pi^2)|E_i|^2$) относительное усиление ϵ (т.е. эффективность процесса преобразования) выражается через основные параметры следующим образом:

$$\epsilon = \frac{P_{AS}}{P_S} = \left(\frac{4\pi^2 \omega_{AS}}{n_{AS} C^2} \right)^2 |3\chi^{(3)}(-\omega_{AS}, \omega_1, \omega_1 - \omega_S)|^2 P_1^2 L^2 \left[\frac{\sin(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right]^2, \quad (1.5)$$

где P_i — мощность соответствующих пучков, L — длина взаимодействия, n_{AS} — показатель преломления на частоте антистоксова перехода. В квадратных скобки заключена величина, определяемая условиями синхронизма всех волн. Видны квадратичная зависимость от модуля восприимчивости $\chi^{(3)}$, интенсивности одного из смешиваемых излучений I_i и длины взаимодей-

ствия L (концентрация вещества). Все это в совокупности усложняет спектральную картину и интерпретацию самих результатов. Определена также однозначная аналитическая связь между интенсивностью в спектрах КАРС и сечением СКР.

Обращаясь к общим свойствам метода КАРС, отметим следующее. Излучения в спектрах КАРС преобразуются гораздо эффективнее, чем в СКР (для прозрачных веществ вплоть до $\sim 10^5$ раз). Спектры КАРС, вообще говоря, можно наблюдать и в отсутствие спектрального прибора. При этом достижимое разрешение целиком определяется шириной линий применяемых лазеров. Она может составить величины от сотых до тысячных долей обратного сантиметра. В противном случае, т.е. при употреблении спектрального прибора, именно его оптические параметры накладывают предел разрешению. Техника спектроскопии КАРС, в частности, допускает использование лазеров импульсного действия, что играет определяющую роль в контексте темы обзора, причем требования к их мощности умеренные. Поскольку, наконец, регистрируемый в методе КАРС сигнал лежит в антистоксовой части спектра, то уже это в значительной степени устраняет трудности исследования люминесцирующих сред. Дополнительные возможности подавления люминесценции заключены в узкой направленности выходного сигнала КАРС (чем он отличается от люминесценции), что позволяет ослабить помехи с ее стороны путем пространственного разнесения рабочей кюветы и приемника.

Кардинальный недостаток метода КАРС уже отмечался выше — это наличие в спектрах фона, обязанного нерезонансной (в смысле близости частоты накачки к колебательным уровням системы) нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, что проявляется в виде фона, формально аналогичного фону люминесценции в спектрах СКР, который не только снижает чувствительность метода, но и искажает форму выходного сигнала. Средством ослабления помех такого рода может оказаться надлежащий выбор поляризаций взаимодействующих волн. В практическом отношении существенное значение для приложения спектроскопии КАРС к задачам изучения динамических свойств вещества имеет также сложность всего комплекса аппаратуры, требующего к тому же точных и стабильных котировок [11]. Кроме того, определенные трудности при количественных измерениях по спектрам КАРС связаны с резкой зависимостью величины выходного сигнала от ряда не очень легко контролируемых параметров. Ее флуктуации обычно составляют $\sim 20\%$.

Во временной модификации спектроскопии КАРС система настраивается жестко на избранную колебательную моду, переменной же величиной служит пауза между импульсами накачки и зондированием. Само собой разумеется, что физика процесса формирования выходного сигнала полностью сохраняется.

Для исследования различных динамических проблем в ряде работ нашел применение еще один нелинейный оптический метод, называемый в иностранной литературе рамановским индуцированным керр-эффектом — RIKE(1*) [12]. Его сущность и принципиальная схема экспериментальной реализации состоят в следующем.

В ограниченном объеме образца совмещаются два световых пучка. Один из них (относительно мощный) служит накачкой. Она может быть узкополосной [12] или широкополосной [13]. Функции пробного выполняет слабое излучение того или другого спектрального состава. Оно поляризовано линейно, а накачка — по кругу. Выходной сигнал пропускается через поляризатор,

выделяющий перпендикулярную составляющую. При этом пучок накачки уводится в сторону. Поскольку накачка индуцирует на частоте активного комбинационного перехода эффект Керра, т.е. оптическую анизотропию, то система в направлении наблюдения оказывается не запертой и пропускает компонент излучения на этой частоте, причем его интенсивность определяется совокупностью ряда факторов — остротой колебательного резонанса (т.е. совпадением разности $\omega_i - \omega_s$ с максимумом колебательной моды), свойствами соответствующих уровней и переходов между ними, а также, разумеется, мощностью самой накачки. Рассматриваемый процесс, как и КАРС, описывается тензором нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, но с другой комбинацией индексов. В отличие от КАРС, данному эффекту **присуще** внутреннее выполнение пространственно-временного синхронизма световых пучков. Поэтому РИКЭ можно наблюдать, **вообще** говоря, под произвольными углами.

К числу недостатков данного метода, свойственных, впрочем, также и методу КАРС, связанных с интерференционными помехами, добавляется еще большая чувствительность измерений к деполяризующему действию оптических деталей аппаратуры. Кроме того, для реализации эксперимента всегда необходим спектральный прибор, что сопряжено с дополнительными трудностями достижения высокого разрешения.

Новые и многообещающие пути развития спектроскопии КР с временным разрешением, а также и переходов в электронно-возбужденные состояния разных систем наметились в последние годы после того, как была осуществлена еще одна возможность оптической генерации колебаний. В первоначальном варианте эксперимента в образец посылались два пересекающихся световых пучка накачки, образованных моноимпульсами от одного и того же лазера, длительность которых τ удовлетворяла условию $\tau < 2\pi/\omega$, где ω — частота избранной оптической моды. Таким образом, в зависимости от величины **последней** τ может попадать в диапазон значений от единиц или десятков пикосекунд (компоненты мандельштам-бриллюэновского рассеяния, некоторые акустические моды) до доступных ныне десятков фемтосекунд (колебательные оптические моды со сравнительно низкими частотами). В рассматриваемых обстоятельствах для ряда красителей и полупроводников результаты обнаружались в виде квантовых биений на краю полос пропускания [14 — 18]. Считается, что факт появления таких биений обязан интерференции близких состояний, накачиваемых когерентно благодаря их перекрытию уширенным сверхкоротким импульсом. Возможен целый ряд других способов приготовления когерентных состояний в молекулярных и атомных системах, также обнаруживаемых в виде квантовых биений (см., например, [19]).

Подчеркнем еще раз, что в данном методе речь идет о моноимпульсном возбуждении. Случай применения для той же цели цуга импульсов будет предметом рассмотрения позже. Его выгода заключается в том, что значительно снижаются требования к мощности накачки.

Подходя к проблеме природы квантовых биений с других идейных позиций, авторы [20 — 30] для возбуждения когерентных мод, как правило, применяли однопучковую схему, а опрос системы по-прежнему производили импульсами той же длительности от того же лазера, но с временной задержкой. При этом полученная ими картина интерпретировалась в терминах вынужденного рассеяния (ВР), в частности, ВКР. Соответствующие процессы будем называть внутримпульсными. Показано, что они в равной степени присущи каждой из двух схем эксперимента. В ряде работ рассмотрены специфика

протекания внутриимпульсного ВКР и некоторые другие вопросы, типичные для прозрачных и поглощающих веществ. Достигнуты большие успехи и в экспериментальном отношении, а также найдены новые сферы приложения метода, например, при изучении межмолекулярных взаимодействий [26], [27].

Таким образом, спектроскопия внутриимпульсного ВР уже стала важнейшим источником получения информации о колебательной динамике жидких и твердых тел в масштабе реального времени. Ранее косвенные данные того же рода извлекались из контура колебательных полос, в частности, КР, возбуждаемого в стационарных условиях. При этом возникали серьезные принципиальные трудности идентификации искомым временных характеристик хотя бы уже по той причине, что в общем случае аналитические полосы отличаются неоднородным уширением и всегда могли появиться сомнения по поводу корректности трактовки экспериментальных результатов, т.е. их однозначного отнесения к скоростям релаксации или же к дефазировке колебаний. Кроме того, точность измеряемых величин лимитировалась обычно низкими значениями отношения полезного сигнала к шуму. Тем не менее вопросы о влиянии быстропротекающих процессов структурной перестройки (вращения отдельных фрагментов, раскрытие кольца диссоциация) в электронно-возбужденных молекулах на электрооптические характеристики их обычных спектров СКР и КАРС продолжают привлекать внимание теоретиков и экспериментаторов, чему посвящены, например, работы [31 — 33].

Вопросы чувствительности и точности измерений, конечно, возникают и во многих динамических экспериментах. С целью улучшения этих параметров рабочих установок там, где это возможно, спектры КР возбуждаются весьма длинным цугом лазерных импульсов, которые иногда сжимаются во времени, усиливаются, с их помощью возбуждается широкий континуум, в конечном итоге и служащий для накачки исследуемых систем [17]. Но нельзя упускать из виду, что такой метод применим лишь тогда, когда длительность импульсов более ~ 150 фс, а их частота повторения составляет несколько кГц и менее. Уже первое условие неприемлемо, так как оно ограничивает возможность изучения сверхбыстрых процессов. Практичной показала себя установка с использованием импульсов произвольной длительности (вплоть до десятков фемтосекунд), но с частотой повторения до ~ 50 МГц, чем обеспечивается хорошее отношение сигнал/шум за счет усреднения громадного числа измеряемых сигналов [17].

До сих пор внимание акцентировалось на оптических средствах приготовления короткоживущих состояний и структур. Между тем ту же задачу иногда можно решить, воздействуя на систему иначе. Так, для накачки триплетных уровней некоторые авторы применяют импульсный радиолиз [34]. Ионные формы сложных органических соединений могут быть стабилизированы и чисто химически — зеркалом щелочных металлов внутри эвакуированной кюветы с раствором нужного вещества и уже в таком виде исследоваться тем или иным подходящим методом, например, по стационарным спектрам резонансного СКР (см. [35] и цитированную там литературу). Тем не менее все еще встречаются публикации, посвященные изучению структуры и свойств анион- и катион-радикалов как промежуточных продуктов фотофизических и фотохимических процессов радиолиза.

По многим причинам показалось вполне уместным к логичным включить в обзор и те результаты, которые относятся к исследованию превращений вещества, наступающих при воздействии на него мощных динамических на-

грузок, т.е. его мгновенного структурного состояния в условиях реального эксперимента. В последние годы отчетливо обозначилась тенденция распространения и на данную область методов спектроскопии СКР и КАРС с временным разрешением, причем во втором случае в варианте широкополосной накачки. Следовательно, налицо не только идейная, то также известная методическая общность всего очерченного круга задач, в особенности еще и потому, что во взрывных экспериментах требуется временная (а в конечном итоге пространственная) синхронизация пробного светового пучка с фронтом взрывной волны.

Отмеченные выше исследования открывают прямой путь к решению множества вопросов принципиальной важности, касающихся молекулярной динамики и термодинамики конденсированных сред, синтетической химии и т.д., а также имеют перспективу приложения в чисто военном отношении, когда объектами являются взрывчатые материалы. Очень существенно и то, что мощные импульсы излучения, особенно в условиях заметного поглощения, также приводят к возникновению в образце взрывных волн. Это должно накладывать свой отпечаток и на моноимпульсные спектры ВКР. Чтобы судить о характере таких влияний, необходимы независимые данные.

Итак, в области динамической спектроскопии КР, понимаемой в широком смысле, к настоящему времени достигнуты выдающиеся результаты. Их описание далеко выходит за рамки одного обзора. Наше внимание концентрируется лишь на самых новых проблемах, представляющих, по субъективному мнению автора, принципиальный спектроскопический интерес и очень важных во множестве смежных разделов науки и техники.

В заключение отметим, что в англоязычной литературе для обозначения методов спектроскопии с временным разрешением, как правило, употребляются два термина: "Pump-and-Probe Technique" и "Time-resolved Spectroscopy". Иногда встречается менее точное выражение "Two-Color Methods".

2. Короткоживущие электронно-колебательные системы

2.1. Резонансное СКР: триплетные и синглетно-возбужденные молекулы, их ионные формы. Известно, что названные соединения часто в значительной мере определяют ход многих фотохимических реакций. В этом смысле особенно важная роль принадлежит триплетным молекулам, обычно обнаруживаемым по флуоресценции, спектрам $T_1 \rightarrow T_2$ -поглощения или же по сигналам ЭПР [4]. Поскольку время жизни уровней T_1 велико, то их удается достаточно эффективно заселять, чем и были созданы предпосылки для постановки первых экспериментов по применению СКР именно как метода идентификации и установления структуры триплетных молекул [3]. Позже этот метод получил распространение на случаи изучения других промежуточных продуктов фотораспада вещества, таких как молекулы в первом синглетном возбужденном состоянии и в разных анионных и катионных формах. В итоге динамическая спектроскопия, основанная на использовании эффекта резонансного СКР для зондирования системы, довольно давно превратилась в главное средство изучения разных аспектов проблем фотофизики и фотохимии вещества.

Из двух существующих способов перевода молекул в триплетное состояние — путем фотовозбуждения или же радиолиза (импульсного электронного удара) — большинство авторов, видимо, предпочитает первый из них, что

связано с чистотой соответствующего эксперимента. В дальнейшем это утверждение будет проиллюстрировано одним примером. С другой стороны, возможности реализации фотовозбуждения и последующего опроса системы при достигнутом уровне развития лазерной техники столь разнообразны, что позволяют проводить исследования практически любых веществ, притом в широком спектральном диапазоне. Все детали и особенности применяемых в настоящее время экспериментальных средств будут даны в контексте краткого изложения конкретных результатов множества избранных публикаций наряду с мотивацией самой постановки исследований.

В настоящем разделе (как и в дальнейшем) рассматриваются преимущественно работы, выполненные в последние годы. Выборочные данные об исследованиях раннего периода будут приводиться лишь в той мере, в какой это требуется, чтобы показать общие тенденции и пути развития временной спектроскопии рассеяния света. Что касается данного раздела, то полное описание всего весьма обширного фактического материала можно найти в трудах разных конференций и в монографиях [36 — 39].

Примечательной чертой потока публикуемых работ на интересующую нас тему является выбор объектов исследования, важных во многих смежных областях знания и в технике, чем стимулируется и прогресс в этих специальных направлениях. Таковы, в частности, биологические объекты, которым посвящено большое число публикаций [39]. С другой стороны, заслуживает внимания и факт систематического обновления технических средств эксперимента — источников накачки и зондирования систем, равно как и всего комплекса приемно-регистрирующей аппаратуры и соответствующих процедур измерения. Такая обратная связь в свою очередь позволяет ставить и решать ряд новых задач. Особое место при этом занимает применение лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

Для иллюстрации разнообразных аналитических возможностей рассматриваемого метода дадим в сжатой форме сводку некоторых типичных результатов.

Важную роль в протекании процессов фотосинтеза бактерий играет бактериохлорофилл а. Ее выяснение требует знания структуры этих молекул в триплетном состоянии. Трудность получения спектров в резонансных условиях возбуждения заключается, однако, в фоточувствительности вещества. Кроме того, сильное влияние на состояние последнего может оказать содержание кислорода в рабочем растворе. Чтобы исключить эти побочные эффекты, авторы [40] вели исследование в эвакуированной кювете, вращающейся вокруг вертикальной оси. Осуществлены два варианта экспериментов: "одноцветный" и "двухцветный". В первом случае накачка и зондирование системы производились одним и тем же излучением (457,9; 430; 420 нм), во втором — накачкой служило излучение 337 нм, а пробным — излучение 420 нм. Отмечаются идентичные результаты. Из сопоставления спектров триплетного и синглетного состояний молекул сделан вывод о некотором выравнивании порядка связей в макроцикле при переходе $S_0 \rightarrow T_1$

Каротеноиды несут разные функции, в частности, осуществляют перенос энергии. При этом определяющую роль играет изомеризация молекул в триплетном состоянии. В работе [41] методом временной спектроскопии резонансного СКР идентифицированы по крайней мере четыре различных изомера, что послужило основанием для предположения о возможных каналах протекания процессов.

Системы готовились цугом импульсов 337 нм азотного лазера, а опрос

производился с помощью импульсного излучения второй гармоники неодимого лазера с той же частотой ее повторения. Применена спектрально-регистрирующая аппаратура, оснащенная двойным монохроматором с вычитанием дисперсий, работающим в сочетании с простым монохроматором. Изображение фокусировалось на экран усилителя яркости, оптически связанного с приемником типа ОМА. Суммировалось 500 — 300 импульсов, а фон в отсутствие пробного пучка вычитался. Использована техника стробирования. Растворы веществ прокачивались. Триплетные уровни заселялись с участием сенсibilизатора, которым служили добавки антрацена.

Большой интерес с экспериментальной точки зрения представляет исследование структурной динамики раствора карбомонооксигемоглобина, подвергнутого фотолизу [42]. Это достигалось с помощью лазера на красителе, накачиваемом излучением азотного лазера, в области 419 нм. Спектры резонансного СКР возбуждались второй антистоксовой компонентой ВКР сжатого водорода (218 нм). Возбуждение ВКР, в свою очередь, производилось четвертой гармоникой лазера на ИАГ: Nd^{3+} . Авторам удалось зафиксировать ту область временных задержек пробного излучения, которым соответствуют существенные плавные изменения характера спектров, что позволило сделать правдоподобные предположения о происходящих фотохимических процессах в системе.

С применением техники пикосекундной накачки и опроса цугом импульсов с модуляцией добротности и синхронизацией мод авторами работы [43] проведено новое исследование состояний S_1 и T_1 молекул all-trans-замещенного каротина — важного биологического вещества. Заметим, что сам каротин ранее неоднократно изучался с помощью временной спектроскопии резонансного СКР, притом в условиях фотолиза и радиолиза [44].

В контексте общей проблемы протекания полимеризации вещества модельными могут быть молекулы стильбена, где этот процесс идет по двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Сюда же примыкает и вопрос о цис-транс-превращениях. Для идентификации промежуточных короткоживущих структур, а вместе с тем и характера самого фотолиза весьма важную информацию дал метод спектроскопии резонансного СКР с временным разрешением. Авторам [45], в частности, удалось получить спектры цис- и транс-изомеров триплетных молекул. Из сопоставления с экспериментальными и теоретическими данными, известными из предшествующей литературы, сделан вывод, что молекулы стильбена в этом состоянии имеют плоскую (или почти плоскую) структуру в транс-геометрии.

Метил-радикал представляет собой важнейший продукт взрывного воздействия, а также является реакционным центром процессов фотодиссоциации молекул. Это вполне оправдывает то внимание, которое ему уделено авторами [46]. Ими впервые получен спектр резонансного СКР этого соединения, содержащий полностью симметричную валентную моду к ее первому обертоном, а также первый обертоном деформационной моды. В частности, определены коэффициенты механической ангармоничности. Фотолиз осуществлялся облучением третьей гармоники лазера на ИАГ: Nd^{3+} . С его помощью накачивался также лазер на красителе, чье излучение в области 640 — 650 нм удваивалось по частоте и смешивалось с его основной гармоникой. Таким путем формировалось пробное излучение с плавной перестройкой около 215 нм, которое позволило избирательно и резонансно возбуждать именно метил-радикалы. Исходными веществами были газообразные CH_3I , CD_3I и CH_3Br в струе аргона.

Типичным для протекания фотохимических реакций считается процесс фотовосстановления бензофенона и его производных. С целью выявления неясных деталей превращений, происходящих в системах такого рода, авторами [47] применен метод динамической спектроскопии с пробным сигналом резонансного СКР. Конкретными объектами были 4-фенилбензофенон и четыре его дейтерозамещенные. Все вещества растворялись в гексане, а первое из них, кроме того, в ацетонитриле, где фотохимические процессы протекают заведомо иначе. Соответственно этому в последнем случае дополнительно к линиям триплетных молекул наблюдались также линии катион-радикалов. Показано, что перевод молекул в триплетное состояние не сопровождается изменением структуры фенильных колец и характера связи CO. Напротив, в зависимости от условий возбуждения замечаются существенные изменения в дифенильной группировке. В целом делается заключение, что такие свойства, как время жизни уровня T_1 , фотохимическая активность триплетных молекул и т.д., главным образом определяются фрагментом "дифенил + CO", с чем согласуется и поведение спектров СКР промежуточных продуктов превращения родственных соединений.

В работе [48], посвященной исследованию стимулированной импульсным радиолизом реакции окисления молекул п-аминофенола в щелочных водных растворах, были получены предварительные спектры резонансного СКР нестабильного соединения, поглощающего в области 440 нм, которые авторы отнесли к п-аминофеноксил-радикалу. По своей структуре последний резко отличается от радикалов других замещенных в п-положении с симметрией C_{2v} , но аналогичен анион-радикалу п-бензосемихинона (D_{2h}), спектр протонированной формы которого в литературе не описан. Так как протонирование может идти не только по кислороду, но и по аминогруппе, то этот вопрос потребовал своего выяснения.

При такой ситуации в [49] авторы предприняли специальное исследование с использованием того же метода спектроскопии СКР с временным разрешением. Для стимулирования превращений в системе служил импульсный радиолиз. В широких пределах варьировались кислотность и щелочность растворов. При этом установлено, что при $pH < 2$ в растворах образуются катион-радикалы п-аминофенола, о чем можно судить по интенсивным линиям валентного колебания группы CO, а также линиям фенольного кольца. Напротив, в щелочных растворах, когда спектр поглощения слегка смещается в красную сторону, выявляется п-аминофеноксил-радикал. Констатируется также большое сходство спектров СКР катион-радикала п-аминофенола и молекул п-анизида, свидетельствующее о том, что протонируется именно кислород, а не аминогруппа.

Очень часто сложные органические соединения, содержащие хромофоры, люминесцируют, чем создаются трудности регистрации сигналов резонансного СКР. Иногда люминесценцию удается подавить посредством добавления к раствору тушителя. Но этот способ не универсален и не корректен в принципиальном отношении. Во многих случаях при импульсном возбуждении спектров предпочтительнее временная дискриминация люминесцентного излучения, основанная на том факте, что переходы в СКР совершаются практически мгновенно. Адекватным проблеме показал себя также метод, в котором сочетается техника стробирования приемника с разностной спектроскопией СКР [50]. В работе [51] это продемонстрировано на примере динамических измерений сильно люминесцирующего вещества — пирена в растворе. Интересно также, что авторы последней работы впервые применили в качестве задающего лазер на эксимерах XeCl. Совокупность примененных

технических средств позволила провести исследование молекул пирена в состояниях S_0 , S_1 и T_1 .

Завершая настоящий параграф, на примере одного вещества — п-терфенила в жидком растворе покажем, что спектры СКР в полосе наведенного поглощения триплетных молекул могут весьма существенно различаться в зависимости от того, производится ли накачка системы радиолизом либо же фотовозбуждением.

Приготовленные радиолизом триплетные состояния изучались еще в

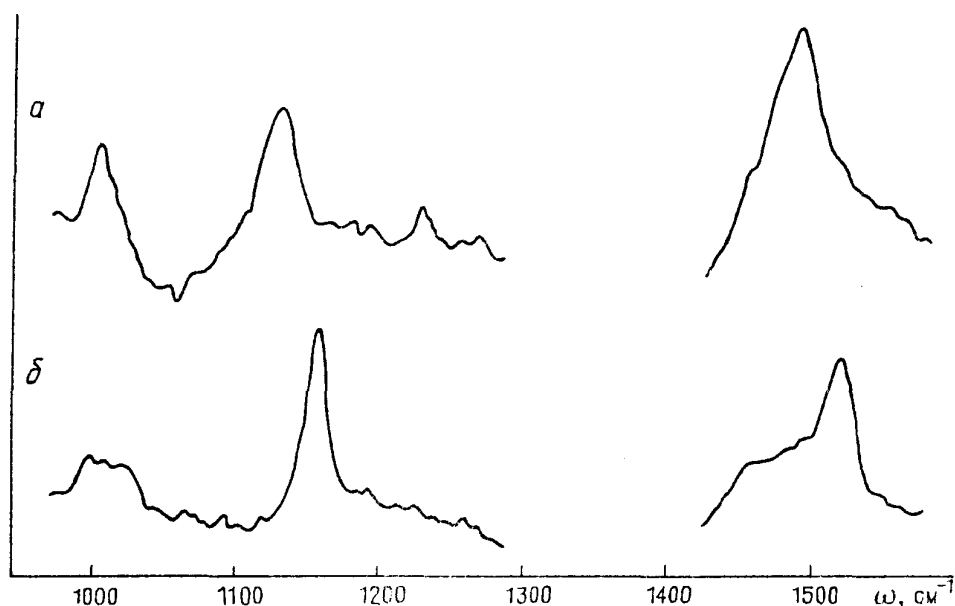


Рис. 1. Резонансные спектры КР молекул сантаксантина. a — Состояние S_0 . b — Состояние T_1 . Последнее реализовано с помощью импульсного фотолиза [44]

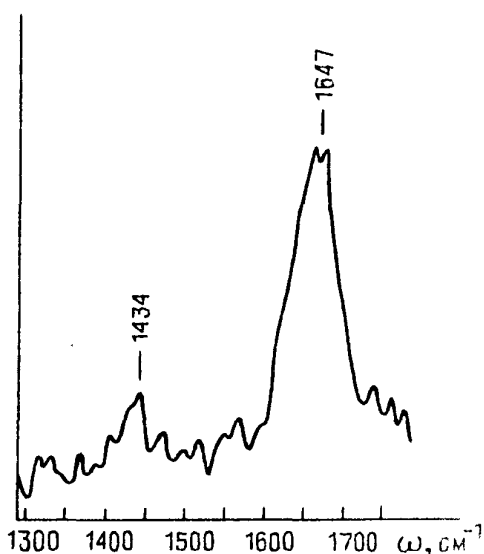


Рис. 2. Резонансный спектр КР п-аминофеноксил-радикала, образованного в результате радиолиза раствора п-аминофенола [48]

1978 г. авторами одной из основополагающих работ на данную тему, причем ими обнаружено в спектре пять линий [52]. Однако значительно более богатым оказался спектр того же соединения, подвергнутого фотолизу в застеклованных матрицах при $T = 77$ К, содержащий тот же набор линий (кроме одной), что и наблюдавшийся в [52], и ряд новых линий [53]. Контрольные эксперименты, а также сопоставление со спектром молекул в основном синглетном состоянии привели авторов [53] к выводу, что в обеих работах выявлены разные промежуточные продукты.

Известно, что импульсный радиолиз по самой своей физике — неизбирательный метод накачки системы. С помощью электронного удара, в частности, ионизируются и молекулы растворителя, чем

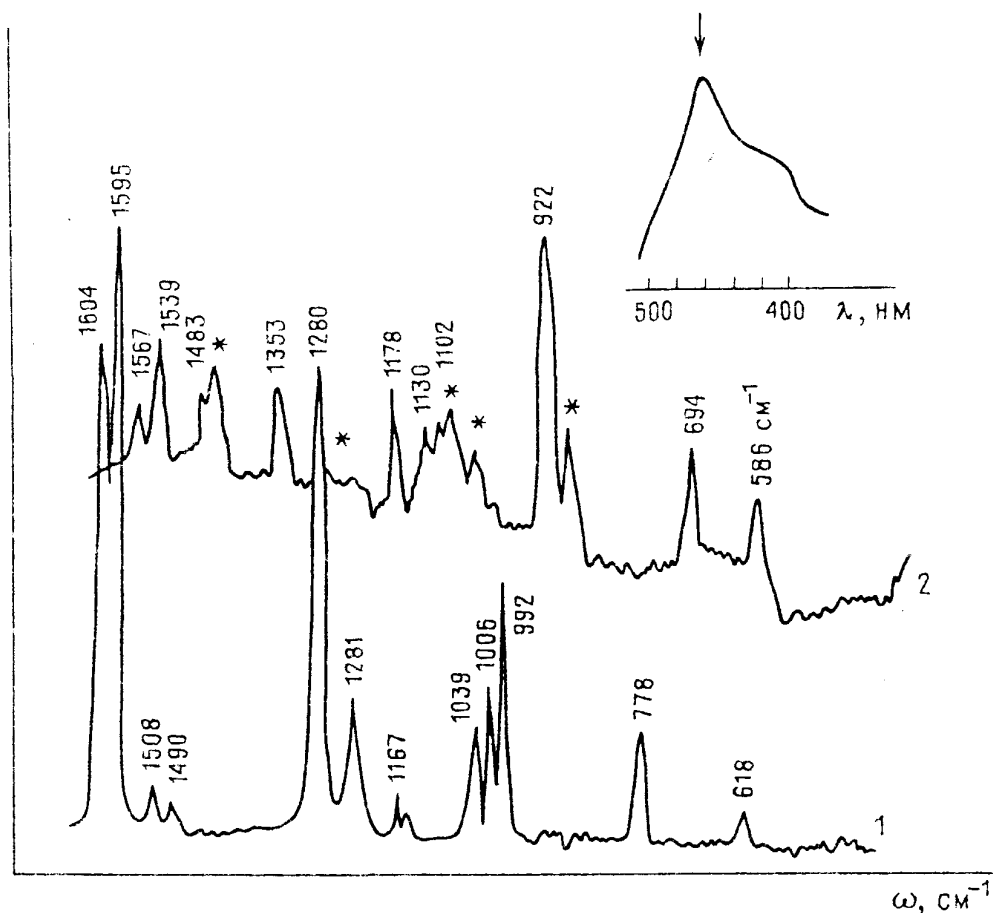


Рис. 3. Резонансные спектры КР молекул п-терфенна. 1 — состояние S_0 , 2 — состояние T_1 . Последнее реализовано с помощью упрощенной техники фотолиза [53]. Звездочками отмечены линии растворителя

в значительной степени предопределяется и дальнейший ход химических превращений. Что же касается конкретного соединения — п-терфенила, то он вообще обнаруживает странное поведение, заключающееся в практически полной идентичности спектров СКР моно- и дианионов его молекул, что может быть поставлено в связь с очень большой скоростью разрядки последних. Интересно также, что спектры ИК поглощения обеих анионных форм совершенно непохожи один на другой^(2*). Хотя дать непротиворечивое объяснение перечисленным фактам пока трудно, все же ясно, что они должны быть приняты во внимание и в других ситуациях, когда исследуемые системы подвергаются радиолизу.

С иллюстративной целью на рис. 1 — 3 приведены характерные спектры резонансного СКР, полученные в экспериментах по изучению динамического поведения различных систем.

2.2. Резонансное ВКР: молекулы в первом синглетно-возбужденном состоянии. При возбуждении сложных насыщающихся органических красителей в мощных резонансных лазерных полях в спектрах вторичного свечения на фоне широкой вынужденной люминесценции (или вблизи него) часто наблюдаются более или менее узкие линии испускания и поглощения, отличающиеся своеобразными свойствами. Впервые этот эффект обнаружен в твердых замороженных матрицах растворенного крипто-

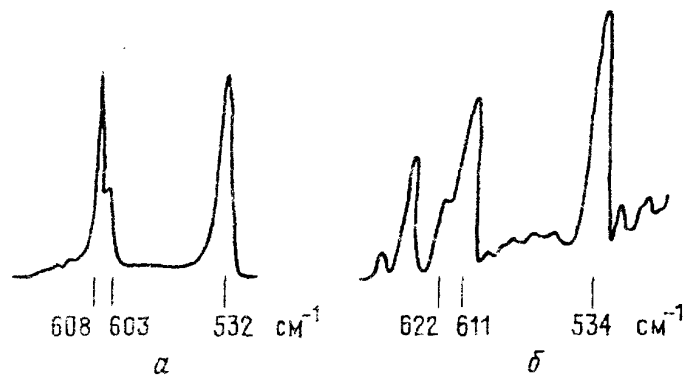


Рис. 4. Участки спектров КР молекул криптоцианина. *a* — Резонансное ВКР. *b* — Резонансное СКР от того же красителя, запрессованного в таблетке

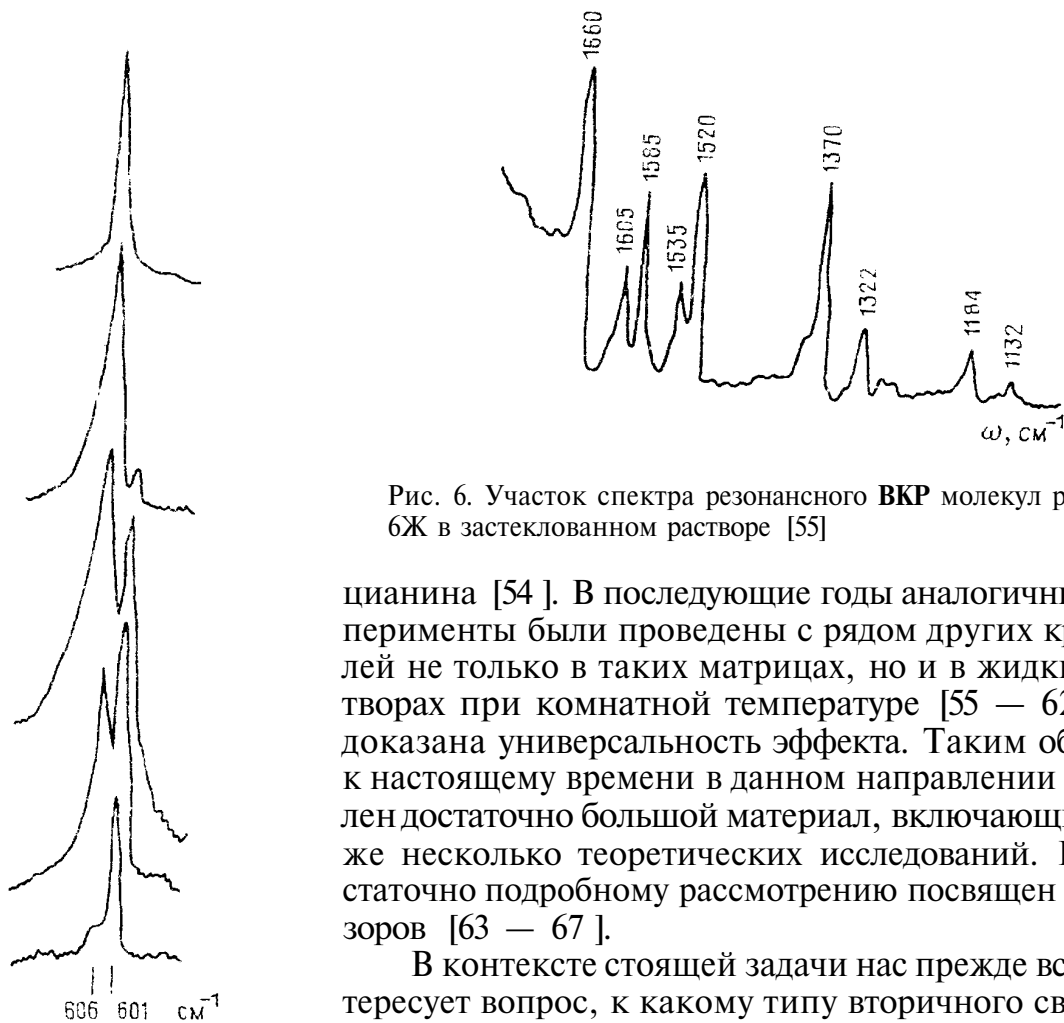


Рис. 6. Участок спектра резонансного ВКР молекул родамина 6Ж в застеклованном растворе [55]

Рис. 5. Участки спектров резонансного ВКР молекул триксианина, растворенного и застеклованного в спирте при разных концентрациях [157]

цианина [54]. В последующие годы аналогичные эксперименты были проведены с рядом других красителей не только в таких матрицах, но и в жидких растворах при комнатной температуре [55 — 62], чем доказана универсальность эффекта. Таким образом, к настоящему времени в данном направлении накоплен достаточно большой материал, включающий также несколько теоретических исследований. Его достаточно подробному рассмотрению посвящен ряд обзоров [63 — 67].

В контексте стоящей задачи нас прежде всего интересует вопрос, к какому типу вторичного свечения — к резонансному ВКР или же резонансной вынужденной люминесценции относятся наблюдаемые спектральные линии. Уже в первой работе [54] было предположено, что речь идет о резонансном ВКР, реализованном на колебательных переходах первого возбужденного синглетного электронного состояния (S_1) по нетривиальной схеме с нижним виртуальным

уровнем. Позже концепция резонансного ВКР нашла свое обоснование в ряде

новых экспериментов и принята большинством авторов. С учетом движения населенностей показано также теоретически, что процесс рассеяния, вообще говоря, протекает эффективнее на электронно-возбужденных молекулах, хотя и возможны частные ситуации, когда в качестве рассеивающих центров выступают нормальные молекулы. Предложены критерии, которые позволяют отделять одни центры от других [65].

На основании изложенного выше можно утверждать, что эффект резонансного ВКР представляет собой новый метод изучения колебательных переходов в молекулах, переведенных в первое возбужденное синглетное состояние.

Имеет смысл сопоставить между собой методы решения такой задачи в двух ситуациях, когда пробными служат сигналы резонансных ВКР и СКР. Прежде всего заметим, что в первом случае на исследуемое вещество действуют весьма мощные импульсы света, вследствие чего становятся заметными многие нелинейные эффекты, усложняющие общую спектральную картину и исключаящие какие-либо количественные оценки. Кроме того, в таких условиях необходимо считаться и с разрушением самого образца. Будучи по своему существу "одноцветным", метод ВКР не позволяет дискриминировать возможные сигналы от других промежуточных структур, например, триплетных молекул, ионных форм и т.д. Вместе с тем обнаружению линий резонансного ВКР наличие люминесценции не только не мешает, но, напротив, является необходимым условием их возникновения, поскольку их интенсивность в преобладающей мере определяется интерференцией между этими двумя типами вторичного свечения [66].

Таким образом, представляется правильным считать, что резонансное ВКР дополняет метод временной спектроскопии, основанный на регистрации пробного сигнала резонансного СКР.

Источниками возбуждения резонансных спектров ВКР до сих пор служили стандартные рубиновые лазеры с пассивным или электрооптическим затворами, реже — лазеры на ИАГ: Nd^{3+} , комбинационные лазеры на жидких активных средах (сероуглероде, бензоле, нитрометане и нитробензоле), а также узкополосный, плавно перестраиваемый лазер на растворе красителя. В некоторых случаях применялось двухкаскадное усиление рубинового импульса, доводящее пиковую мощность до 100 МВт. Ряд экспериментов проводился при продольной и поперечной накачках, что существенно для разделения сигналов от нормальных и возбужденных молекул. Идентификация центров рассеяния производилась и с привлечением других критериев. Известны работы, в которых спектры резонансного ВКР возбуждались импульсами пикосекундного диапазона.

Чтобы составить представление о качестве экспериментального материала, на рис. 4 — 6 приведены микрофотограммы ряда спектров.

2.3. Резонансное КАРС: триплетные и синглетно-возбужденные молекулы. Как отмечалось выше, один из основных недостатков метода КАРС состоит в помехах, обусловленных интерференцией амплитуд сигналов $\chi^{(3)\text{P}}$ и $\chi^{(3)\text{HP}}$, что приобретает особенно большое значение при изучении малоконцентрированных жидких растворов и газовых смесей. Обычно вклад $\chi^{(3)\text{HP}}$ подавляется надлежащим выбором поляризаций взаимодействующих световых волн [11]. Но этот вопрос рассмотрен главным образом применительно к случаю вырожденного КАРС, когда обе волны накачки и опроса системы имеют одинаковые частоты (первый член правой части вы-

ражения $\omega_{AS} = 2\omega_1 - \omega_S$). В невырожденном варианте процесса КАРС эти волны различаются частотами ($2\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$), с чем связаны новые возможности поляризационных экспериментов, Эта ситуация детально проанализирована в работе [68].

Трудности измерения сигнала КАРС от примесей, связанные с нерезонансной восприимчивостью, в значительной степени снимаются резонансным (по сильному электронному переходу) возбуждением спектра КАРС, чему в определенных ситуациях благоприятствует одновременная минимизация разных комбинаций резонансных знаменателей соответствующего выражения [69]. При этом столь резко возрастает сечение самого процесса, что становятся доступными изучению весьма малые содержания веществ. Это блестящепродемонстрировано, например, в случае β -каротина авторами [70], которым удалось довести его концентрацию до $5 \cdot 10^{-7}$ М и проследить за ходом интенсивности линий при сканировании накачки по полосе поглощения, т.е. измерить профили возбуждения. Полученные результаты подсказали, что метод резонансного КАРС соответствует задачам исследования короткоживущих соединений, чем не преминули воспользоваться другие авторы [71 — 78].

В одной из первых таких работ [72] изучался хризен, растворенный, а затем заподимеризованный в метилметакрилате. Его молекулы поглощают в разных частях спектра, и в частности, в близком ультрафиолете. При накачке образца сначала обнаруживается наведенное поглощение, покрывающее интервал $\sim 450 - 620$ нм и принадлежащее синглетно-возбужденным состояниям, а спустя 325 нс — полоса триплетных молекул с главным максимумом около 560 нм. Полученные данные помогли сознательному выбору условий эксперимента.

Уровень S_1 заселялся излучением второй гармоники рубинового лазера (длина волны 347 нм, мощность и длительность импульсов 5 МВт и 15 нс соответственно). Кроме того, применен широкополосный лазер на красителе, генерирующий излучения в областях 580 и 735 — 780 нм. Спектральным прибором служил полихроматор, а приемником — ОМА. Путем сопоставления спектров КАРС, зарегистрированных с накачкой и без нее в рабочем веществе, и спектров СКР порошкообразного хризена удалось выявить две линии средней интенсивности, отнесенные к синглетно-возбужденным молекулам.

Предметом исследования [73], спровоцированного публикацией по резонансному ВКР [55], было выяснение вопроса, меняется ли существенно образом структура молекул родаминов, возбужденных в состоянии S_1 по сравнению с нормальными молекулами. В результате тщательных измерений, выполненных при разных резонансных условиях, а также путем сопоставления со спектрами ИК поглощения и обращенного рассеяния двух родаминов показано отсутствие заметных структурных изменений.

К тем же выводам пришли и авторы более поздней работы, в которой помимо родаминов 6G и В исследовано еще одно соединение этого класса — сульфородамин [75].

Естественным развитием результатов, относящихся к проблеме идентификации центров рассеяния с помощью метода резонансного КАРС, стало тщательное изучение контура спектральных полос в родаминах [74].

Большинство экспериментов в цитированных выше работах было выполнено с наносекундным временным разрешением. Между тем его иногда недостаточно даже при исследовании триплетных состояний, не говоря уже о синглетно-возбужденных. С первой проблемой столкнулись при изучении рас-

творов октаэтилпорфирина никеля — металла переходной группы элементов [77]. Применив пикосекундную технику накачки и опроса жидкого раствора этого пигмента, авторы последней работы по спектрам резонансного КАРС изучили динамику распада присущего никелю триплетного состояния T_d , которое возникает при возбуждении его d-электрона, и установили, что характеристическое время этого процесса приблизительно равно 290 пс.

В работе [78] сопоставлены результаты исследования того же вещества методами резонансных спонтанного и когерентного рассеяния.

В целом производные металлопорфиринов представляют собой очень интересный класс соединений, поскольку, во-первых, им принадлежит исключительная роль в живой природе. Так, гемоглобин является переносчиком кислорода, тем самым управляя дыханием. Цитохромы осуществляют перенос электрона в биопроцессах. С участием порфиринов совершается фотосинтез в растениях и бактериях. С другой стороны, эти пигменты нашли широкое применение в медицинской практике как диагностические средства и лекарства. Наконец, они часто употребляются в качестве красителей. Совокупность перечисленных обстоятельств придает большую актуальность задаче их всестороннего изучения разными методами, в том числе и по спектрам резонансного КАРС. Весомый вклад в эту проблему внес цикл исследований, выполненных минской группой ученых [76]. Учитывая важность самой задачи и многоплановый характер подходов к ее решению в [76], рассмотрим полученные результаты с надлежащей полнотой.

Схема скрупулезно отработанной автоматизированной установки многоцелевого назначения, позволяющей с наносекундным разрешением регистрировать резонансные спектры вырожденного и невырожденного вариантов КАРС и когерентного стоксова рассеяния света (КСРС), проводить измерения профилей возбуждения их линий, а также определять инварианты тензора КР в жидкостях, приведена на рис. 7 ([76]; см. также [79]). Конкретизация ее параметров дается в подписи.

Исследовались жидкие растворы четырех металл-октаэтилпорфиринов.

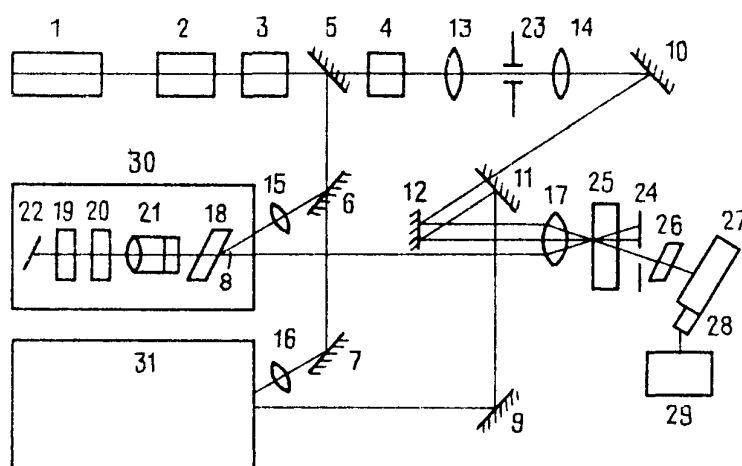


Рис. 7. Оптическая схема спектрометра, предназначенного для изучения КАРС. 1 — лазер на красителе ИАГ: Nd^{3+} , 2 — усилитель, 3 и 4 — генераторы излучения второй гармоники, 5 — 12 — диэлектрические зеркала, 13 — 17 — линзы, 18 — кювета с активной средой лазеров на красителях, 19, 20 — интерферометры Фабри—Перо, 21 — телескоп, 22 — дифракционная решетка, 23 и 24 — диафрагмы, 25 — кювета, 26 — интерференционный фильтр, 27 — монохроматор МДР-23, 28 — фотоумножитель ФЭУ-79, 29 — анализатор ИА-256-6, 30 и 31 — лазеры на красителях [79]

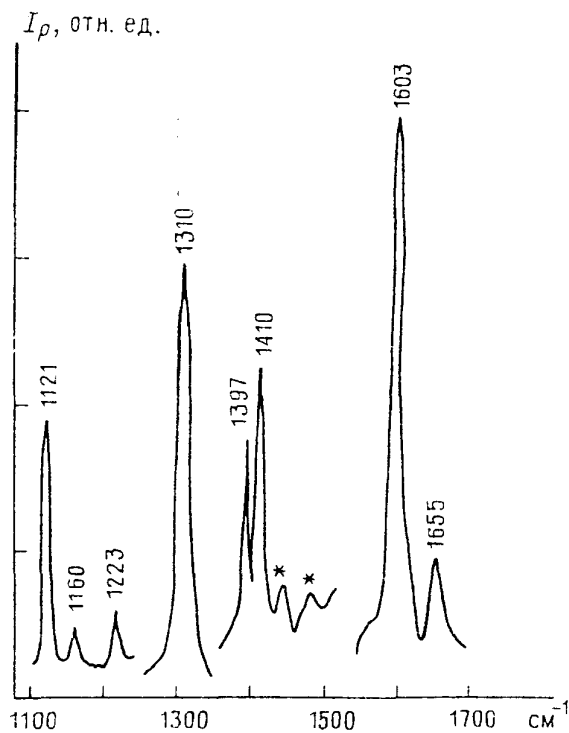


Рис. 8. Резонансный спектр вырожденного КАРС молекул октаэтилпорфирина, растворенного в тетрагидрофуране, при мощности накачки $\sim 10^6$ Вт/см². Звездочками отмечены линии растворителя [76]

Варьированием мощности накачки показано, как под влиянием перераспределения молекул по электронным состояниям меняются все характеристики спектров резонансных КАРС и КСРС, с чем сопоставлен переход к рассеянию на триплетных либо же синглетно-возбужденных молекулах. Широко использованы расчеты, что в совокупности с данными экспериментов позволило, в частности, соотнести спектральные линии с типами симметрии ответственных за них колебаний. Проиллюстрируем сказанное выше сначала на примере уже упоминавшегося октаэтил-порфирина никеля.

На рис. 8 — 10 представлены спектры вырожденного резонансного КАРС этого вещества, растворенного в тетрагидрофуране, записанные при разных условиях возбуждения.

Видно, что по мере усиления накачки в области слабозрешен-

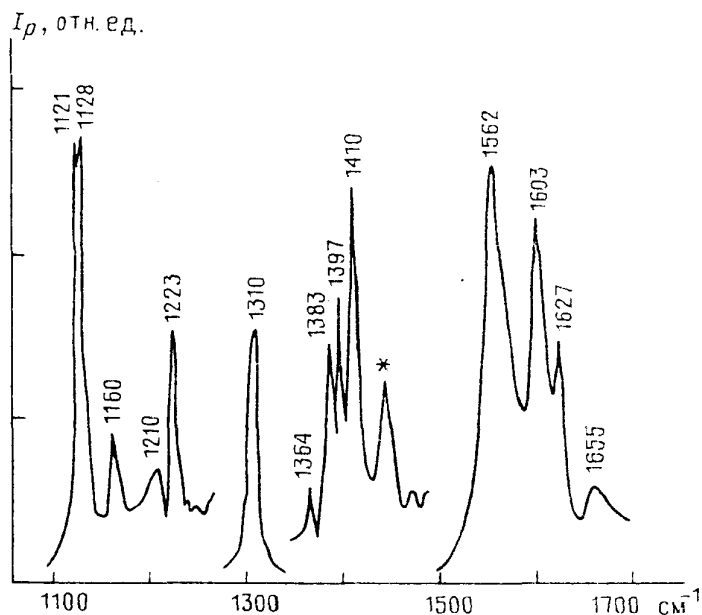


Рис. 9. То же, что на рис. 8, при мощности накачки выше 10^7 Вт/см² [76]

ной полосы Q_{0-0} в разных участках спектра появляются все более интенсивные дополнительные линии при одновременном относительном ослаблении линий, соответствующих минимальной накачке, когда еще не происходит заметного

заселения возбужденного электронного состояния. Так как первоначальные линии по всем параметрам таковы же, как и в спектре резонансного СКР, то отсюда делается естественное заключение, что дополнительные линии принадлежат какому-то (синглетному или же триплетному) возбужденному состоянию.

Опираясь на результаты измерений в варианте невырожденного резонансного КАРС с подавлением когерентного фона с помощью поляризационной техники, были определены инварианты тензора нелинейной восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}$ для ряда спектральных линий нормальных и возбужденных молекул. Полученные данные позволили идентифицировать типы симметрии соответствующих колебаний. В итоге установлено, что в выбранных условиях эксперимента в спектрах активны неполносимметричные моды, а также моды, разрешенные только для антисимметричной части тензора рассеяния. К идентичным выводам приводит и анализ проблемы, покоящийся на вибронной теории резонансного СКР, который учитывает способность некоторых неполносимметричных колебаний смешивать разные электронные состояния [80], а также множество экспериментальных исследований, например, [81].

Для определения электронного состояния, заселяемого при накачке достаточно интенсивным резонансным световым полем, были измерены профили возбуждения ряда спектральных линий. Оказалось, что в профилях дополнительных линий имеется два максимума: длинноволновой у ~ 565 нм и коротковолновой, смещенный по отношению к первому на величину частоты исследуемого колебания. Судя по [82], такая же картина для того же вещества наблюдается и в пикосекундном спектре поглощения. Этот эффект связывается с интеркомбинационной конверсией $S_0 \rightsquigarrow T_1$, которая совершается очень быстро, в результате чего после возбуждения молекул в канале $S_0 \rightarrow S_1$ они переходят в триплетную подсистему уровней и в конечном итоге — в долгоживущее состояние T_d . То, что дело обстоит именно так, подтвердили расчеты на основе балансных уравнений с учетом времен жизни задействованных уровней.

Другой пример относится к октаэтилпорфиру цинка [76]. Его отличие от Ni-замещенного состоит в отсутствии у атома цинка d-электронов, а следовательно, и состояний T_d . Кроме того, этому пигменту свойствен другой набор кинетических параметров. Вместе с тем его раствор сильно люминесцирует, с чем связаны ограниченные возможности получения резонансных спектров СКР, необходимых на стадии интерпретации для сопоставлений. В литературе описан только спектр этого соединения, возбужденный в полосе Соре, когда главным образом активны полносимметричные колебания.

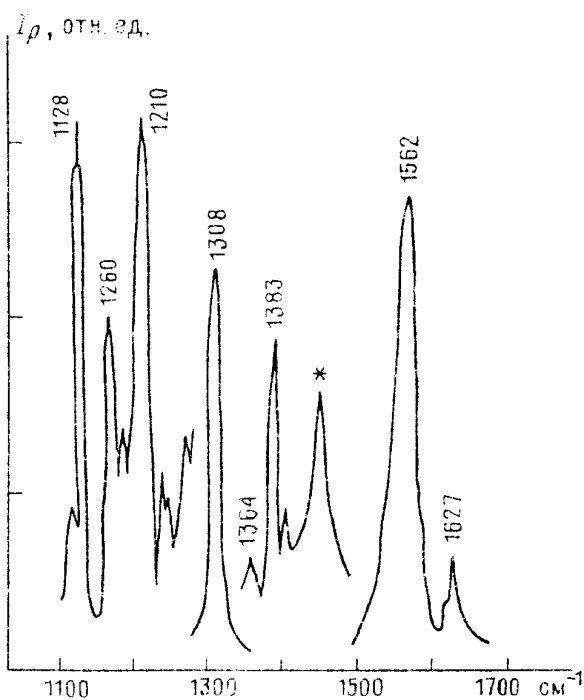


Рис. 10. То же, что на рис. 8, при мощности накачки выше 10^8 Вт/см² [76]

В [76] велось исследование резонансного КАРС в двух его модификациях — вырожденной и невырожденной. Последняя, как и ранее, использовалась для определения типов симметрии разрешенных переходов. Поскольку падающее излучение резонировало со слаборазрешенной полосой $Q_{0 \rightarrow 0}$, то в спектре КАРС обнаружались неполносимметричные колебания, а также колебания типа симметрии A_{2g} , запрещенные для симметричного тензора $\chi^{(3)}$. Эксперименты с варьированием мощности накачки также показали, что в пределе почти все молекулы переводятся в состояние T_1 , но в рассеянии они все же не проявляются, так как соответствующая переходу $T_1 \rightarrow T_2$ полоса лежит за пределами острого резонанса. Отсутствуют и линии синглетно-возбужденных молекул, видимо, из-за недостаточной населенности уровня S_1 .

Таким образом, авторами [76] убедительно продемонстрированы богатые возможности комплексного научного и экспериментального подходов к решению разных аспектов временной спектроскопии резонансного КАРС.

3. Воздействие взрывных волн на вещество

Проблема имеет две принципиально разных стороны — изучение образцов по прекращении мощной ударной нагрузки с целью выявления в них остаточных структурных изменений [83 — 87] и гораздо более трудную задачу — изучение динамики превращений в масштабе реального времени, что и является предметом настоящего раздела. В обоих случаях весьма плодотворными оказались методы колебательной спектроскопии, использующие зондирующие сигналы СКР, ВКР и КАРС.

Решение второй задачи по самой своей идее требует моноимпульсного возбуждения спектров при достаточных пространственном и временном разрешениях. Количественно они задаются тем, что для многих материалов фронт взрывной волны предположительно имеет протяженность менее 1 мкм, а скорость ее распространения по порядку величины составляет 5 км/ч. Поэтому выбранный спектральный метод, удовлетворяющий этим условиям, строго говоря, должен обеспечивать пространственные и временные измерения по крайней мере в пределах 0,2 мкм и 10 пс соответственно. Требования, однако, еще ужесточаются, если учитывать некоторые специфические обстоятельства, например, когда необходимо проводить исследование тех областей мишени, которые находятся непосредственно за фронтом волны [88].

Большинство работ данного направления относятся к жидкостям и монокристаллам [89 — 95]. Но в последние годы проявляется большой интерес и к некоторым гетерогенным системам, таким как прессованные таблетки ряда взрывчатых материалов [96 — 97]. При этом ставится цель изучить на молекулярном уровне их реакционную способность и другие свойства в научном и утилитарном отношениях.

Существует два основных метода получения в лабораторных условиях очень больших ударных давлений. В первом методе с помощью мощного взрывчатого вещества создают сильную ударную волну в самом образце либо же ускоряют пластину, которая затем уже ударяется об этот образец. Во втором методе снаряд, воздействующий на образец, ускоряют посредством одно- или двухкаскадной пушки на легком газе либо порохе. Данный метод отличается многими достоинствами и, в частности, позволяет проводить эксперименты в прямом контакте с рабочим веществом без риска для самого оператора и порчи всего комплекса аппаратуры, генерировать плоскую волну с заданными

и управляемыми параметрами, удобно получая при этом воспроизводимые ударные давления вплоть до ~ 10 Мбар [98]. В спектроскопической практике изучения последствий мощных динамических нагрузок также использовался взрыв проволоки, через которую пропускался ток разряда весьма мощной батареи конденсаторов [83 — 86].

Описанию конкретных результатов по временной спектроскопии КР ударно сжатых образцов предпослано несколько замечаний. Дело в том, что воздействие такого рода сопровождается значительным локальным повышением колебательной температуры вещества. Иначе говоря, в нем происходит мгновенное заселение высоких колебательных уровней. Это может затруднить интерпретацию спектров, но, с другой стороны, дает новую ценную научную информацию о свойствах потенциальных поверхностей. Кроме того, взрывная волна способна разрушать внутри- и между молекулярные связи (подобно импульсному радиолизу) и даже ионизовать молекулы. Образование радикалов в твердых мишенях ряда органических соединений за фронтом взрывной волны действительно наблюдается посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [99]. Наконец, названным выше эффектам может сопутствовать и заметное сокращение или же удлинение всех связей. В первом случае, если речь идет о кристаллах молекулярного типа, нужно считаться с тем, что они могут при этом утратить некоторые из присущих им спектроскопических свойств, основанных на приближении раздельного учета внутренних и внешних сил.

Изложение имеющегося экспериментального материала и его интерпретацию целесообразно начать с простейшего молекулярного соединения — жидкого азота. Его исследованию в жидкой и твердой фазах разными методами посвящено много работ, в которых обнаружен ряд особенностей, чья природа пока окончательно не выяснена. В частности, очень интересным оказался ход его электропроводности в зависимости от давления и температуры. К тому же азот является важным компонентом химических технологий при синтезе многих энергетических материалов. Все это в целом подчеркивает актуальность рассматриваемой задачи и в конечном итоге может благоприятствовать выбору правильной физической модели, адекватной полученным результатам [93, 94].

Основной целью исследований, проведенных в данном направлении с привлечением спектроскопии КАРС, была попытка по характеру и поведению колебательных линий выяснить вопрос о том, в какой мере аномалии электропроводности можно связать с диссоциацией молекул азота и оценить верхний предел колебательной релаксации с возбужденных колебательных уровней, заселенных, как уже говорилось, за счет сильного локального нагревания вещества. В первой работе на эту тему были достигнуты давления до 34 ГПа и температуры до 4400 К [93]. В последующей работе [94] названный диапазон удалось заметно расширить.

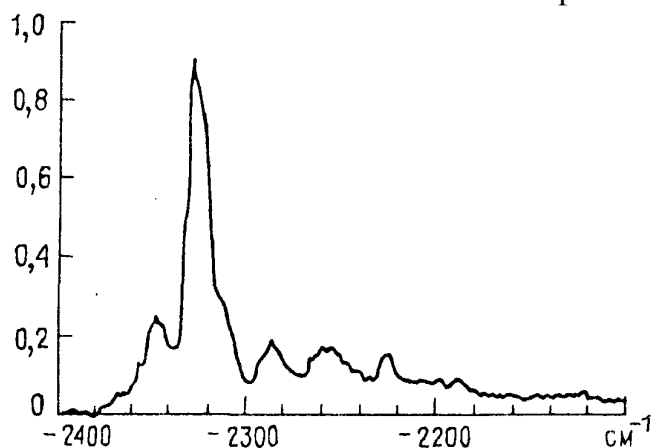
Детально экспериментальная установка описана авторами в работе [100]. Здесь же ограничимся ее краткими характеристиками. Запущенный посредством двухступенчатой пушки на легком газе снаряд динамически сжимает образец, помещенный в устройство, которое отражает сигнал КАРС. Описание криогенной части дается в [101]. Для решения данной задачи установка в целом несколько модифицирована. В частности, предусмотрена возможность отражения взрывной волны, усиливающего воздействие на образец. Для широкополосной накачки использован лазер на растворе красителя, позволяющего получать континуум в пределах более 600 см^{-1} . Пробным служило уз-

копосное излучение около 557 нм другого такого же лазера. Применена многоканальная приемно-регистрирующая система. Давления, плотности и температура измерялись с помощью обычных для взрывного эксперимента процедур.

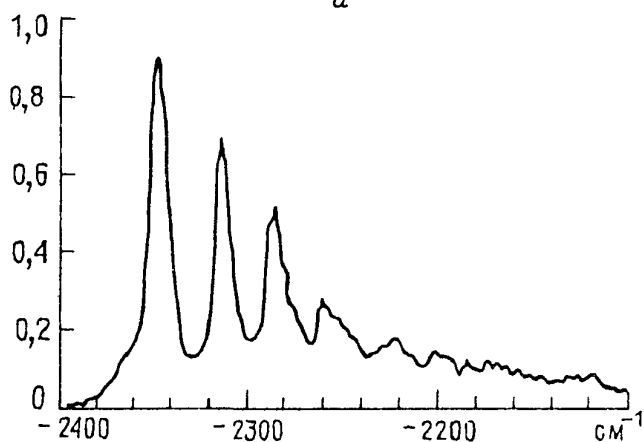
В результате проведенных авторами [93, 94] исследований в весьма жестких условиях (вплоть до 40,8 ГПа и 5020 К — при отражении взрывной волны) измерены колебательные частоты, ширины линий и восприимчивости $\chi^{(3)}$ для переходов с основного и ряда возбужденных (в некоторых случаях до шестого) колебательных состояний. В частности, обнаружено, что до динамических нагрузок около 17,5 ГПа без отражения взрывной волны или 30 ГПа — с отражением частоты монотонно возрастают, а при дальнейшем повышении нагрузок начинают также монотонно падать. Данные об интенсивности переходов и ширине линий свидетельствуют о том, что термическое равновесие достигается скорее, чем за 10 нс. Показано, что ширина линий при ударном воздействии в широких пределах пропорциональна температуре и что при максимальной нагрузке время дефазировки колебаний падает приблизительно до 1 пс. Эффекты частотного экстремума предположительно связываются с измерением характера межмолекулярных сил либо же с диссоциацией и ионизацией молекул, с чем также сопоставляются факты утраты образцами прозрачности.

О качестве и информативности спектров позволяет судить рис. 11.

Очень большое внимание в спектроскопической литературе, как известно,



а



б

Рис. 11. Типичные спектры КАРС азота при ударном сжатии 18,8 (а) и 35,4 (б) ГПа. Спектры записаны при однократном и двукратном действиях ударной нагрузки [94]

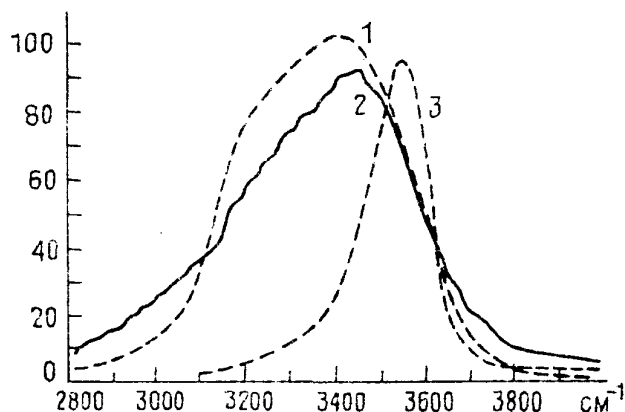
уделено изучению воды. Тем не менее (и это парадоксально!) ее структура до сих пор не установлена однозначно. Предложен ряд физических моделей, по крайней мере частично объясняющих многие ее свойства. В частности, получила распространение так называемая суперпозиционная модель, в основе которой лежит предположение о сосуществовании в жидкой воде спектроскопически хорошо различимых двух типов молекул. Одному из них соответствуют сильные водородные связи, приводящие к образованию кластеров, другому же, напротив — слабые водородные связи, что позволяет рассматривать эти молекулы как мономерные, подобные составляющим паровую фазу вещества [102].

Поскольку взрывная волна способна активно воздействовать на внешние и внутренние связи, авторы [91] применили этот метод для апробации на-

званной модели. Другая задача заключалась в попытке идентифицировать в ударно-сжатом образце ионы H_3O^+ или же OH^- , образование которых может быть объяснен гигантский скачок электропроводности при изменениях давления и температуры, наблюдаемый в ряде работ.

Пробным был сигнал СКР в области слабоструктурированной весьма широкой полосы валентных колебаний OH , сам же спектр СКР возбуждался широкой (до $\sim 20 \text{ см}^{-1}$) линией 248 нм импульсного лазера на KrF . Взрывной эксперимент обеспечивался аппаратурой, мало чем отличающейся от кратко описанной выше.

Рис. 12. Участок спектров СКР полосы валентного колебания группы OH жидкой воды в разных условиях эксперимента. 1 — исходный образец при комнатной температуре и атмосферном давлении, 2 — ударно-сжатый образец, 3 — образец при статическом давлении 0,4 ГПа и температуре 670°C [89]



На рис. 12 приведен участок спектра СКР ударно-сжатой воды в сравнении со спектрами исходного образца, а также образца, подвергнутого при температуре 640°C статическому давлению. Если отвлечься от смешения главных максимумов, то видно, что спектры различаются существенным образом один от другого в области меньших колебательных частот, а именно, тем, что просматриваемая там другая полоса СКР, свойственная "невозмущенной" воде, ослабляется или же вовсе исчезает в результате воздействия на образец давления. Этот эффект становится особенно разительным после разделения всей сложной полосы на гауссовы контуры.

Согласно модели, предложенной в [102], низкочастотный компонент принадлежит тем молекулам, которые в воде ассоциированы сильной водородной связью. Напротив, высокочастотный компонент соотносят со "свободными" молекулами. Значит, полученные результаты свидетельствуют о том, что под влиянием динамической нагрузки происходит частичное разрушение водородных связей. Тем самым довольно убедительно доказывается правдоподобность представлений, развитых в работе [102], о структуре жидкой воды. Отметим также, что проведенное исследование, однако, не позволило установить никаких признаков существования анион-радикалов OH или других ионных форм. Тем не менее не исключается, что они все-таки содержатся в воде, но в очень малых количествах, неадекватных низкой чувствительности метода спектров СКР.

Единственная работа, в которой действие взрывной волны зондировалось с помощью ВКР, посвящена исследованию жидкого бензола [89]. Ей предшествовали две публикации по вынужденному мандельштам-бриллюэновскому рассеянию в тех же условиях в воде и ацетоне.

Схема примененной в [89] установки показана на рис. 13. Бензол подвергался динамическому давлению $1,18 - 0,2 \text{ ГПа}$, нагреваясь при этом приблизительно до 200°C . Ударное воздействие достигалось посредством однокаскадной газовой пушки. Для генерации ВКР применено моноимпульсное излучение второй гармоники лазера на кристалле ИАГ: Nd^{3+} . Наблюдение велось в геометрии "назад". Спектральным прибором служил однометровый спектрограф Черни—Тернера. Регистрация сигнала фотографическая. В интересах наглядности на одно и то же место пленки фотографировался и спектр ВКР бензола в отсутствие динамической нагрузки.

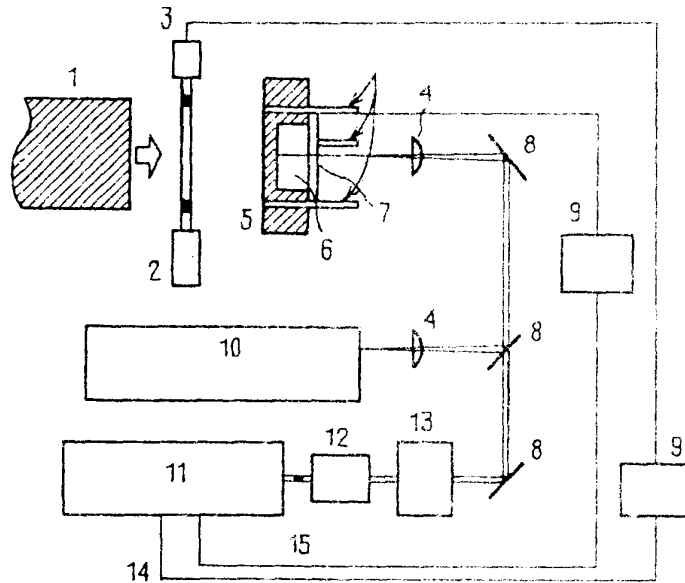


Рис. 13. Схема экспериментальной установки для наблюдения обратного сигнала ВКР в ударно-сжатом бензоле. 1 — снаряд, 2 — гелий-неоновый лазер, 3 — фотодиод, 4 — фокусирующие линзы, 5 — мишень, 6 — рабочий образец, 7 — кварцевое окошко, 8 — зеркала с диэлектрическим покрытием, 9 — система временной задержки, 10 — спектрограф, 11 — лазер на кристалле ИАГ: Nd^{3+} , 12 — генератор второй гармоники, 13 — устройство для пространственного разделения гармоник, 14 — лампа-вспышка в системе временной задержки, 15 — устройство для модуляции добротности [89]

Помимо линии полносимметричного ("дыхательного") колебания бензольного кольца (992 см^{-1}), на полученном снимке со стороны больших колебательных частот обнаружена новая линия сравнимой интенсивности, чье спектральное положение оказалось критичным к величине нагрузки. Так, при изменении последней от 0,6 до 1,2 ГПа ее смещение увеличивалось от ~ 4 до $\sim 9 \text{ см}^{-1}$. Согласно авторам [89] в рабочем диапазоне давлений бензол может сохраняться жидким либо же переходить в кристаллическую фазу (так называемый бензол-П). Если верен первый вариант интерпретации, то это значит, что по достижении критических нагрузок в конденсированном бензоле разрушаются межмолекулярные связи. В данном утверждении нет ничего удивительного и оно коррелирует с рассмотренными выше результатами исследования жидкой воды. С другой стороны, особых возражений априори не встречает и второй вариант интерпретации. Более того, он представляется предпочтительнее, поскольку на его основе можно понять зависимость смещения от величины нагрузки. Действительно, если при мощной ударной нагрузке заметно уменьшаются расстояния между молекулами, то образующийся кристалл в строгом смысле уже не может рассматриваться как молекулярный, соответственно чему могут наблюдаться к некоторым монотонным смещениям частоты его колебательных мод.

Факт смещения рассматриваемой спектральной линии установлен и в более ранней работе, в которой исследование велось в более широком диапазоне условий с использованием спектроскопии КАРС. Несмотря на заметное ударное уширение линии при промежуточной нагрузке 2,1 ГПа, в спектре отчетливо виден интенсивный высокочастотный компонент. То же самое наблюдается и в спектре нитрометана, который зарегистрирован в этой работе в области $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ колебаний связи CN при нагрузке 3,3 ГПа. Дальнейшее увеличение нагрузок в обоих случаях сопровождается появлением сильного

квазисплошного фона и общим усложнением спектров, что можно сопоставить с распадом молекул или же с заселением высших колебательных уровней [92].

Принимая во внимание известное свойство процесса обычного ВКР, который затрагивает, как правило, одну самую интенсивную и узкую линию СКР, а при нарастании мощности накачки развивается в сторону генерации ее гармоник разного порядка, некоторые авторы выражают сомнение в перспективности применения одноимпульсного ВКР в исследованиях короткоживущих продуктов взрывного воздействия на вещество. В связи с этим заметим, что указанным недостатком не отличается резонансное ВКР, в спектре которого представлен практически полный набор разрешенных колебаний [65, 66], чем и снимается обсуждаемое ограничение. Вместе с тем экспериментальные средства реализации резонансов в ВКР достаточно многообразны.

Как уже подчеркивалось, весьма привлекательной показалась задача исследования взрывчатых веществ в реальных условиях, т.е. в момент воздействия на них динамической нагрузки, с использованием для индикации разных методов спектроскопии КР. При этом имелось в виду, что подобные эксперименты могут дать чрезвычайно ценную информацию о внутренних механизмах протекания взрывов на разных стадиях процесса и в конечном итоге способствовать сознательному выбору наиболее эффективных взрывчатых материалов.

Нам известны работы этого направления, выполненные на основе спектроскопии СКР [96, 97]. Исследовались пентаэритритол тетранитрата и 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол в виде прессованных таблеток. Кроме того, получены спектры ряда родственных соединений в обычных условиях также при моноимпульсном возбуждении. В контексте настоящего обзора особый интерес представляет второе из названных веществ. Оптическая часть примененной в [96] установки позволяла получать спектры с помощью излучений с разными длинами волн: 355 нм (третьей гармоники лазера на ИАГ: Nd^{3+}), 683 нм, формируемого из второй гармоники того же лазера и ВКР от сильно сжатого водорода, а также излучений 448 и 530 нм, генерируемых красителем, который накачивался лазером на XeCl . Во всех экспериментах приемником служил ОМА. Дискриминация люминесценции и других помех производилась его стробированием при ширине строба 100 нс.

На рис. 14 воспроизведен участок спектра исследованного вещества, включающий валентное колебание связи $\text{C}-\text{N}$ и полносимметричное колебание

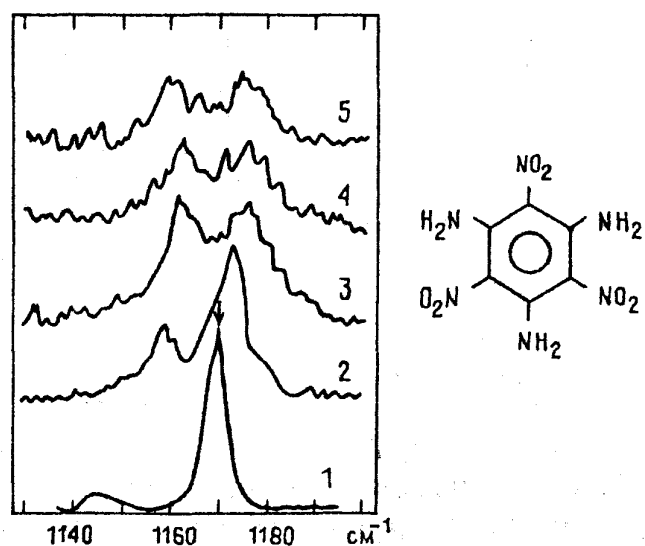


Рис. 14. Одновспышечные спектры СКР в области $1130-1200 \text{ см}^{-1}$ от симметричного замещенного бензола с группами $-\text{NH}_2$ и $-\text{NO}_2$. 1 — образец, не подвергнутый ударному воздействию, 2 — 5 — образцы при динамических нагрузках 3,0, 5,5, больше 7,0 и больше 7,5 ГПа соответственно. Стрелкой показана линия полносимметричного колебания группы $-\text{NO}_2$ [97]

группы NO_2 , в зависимости от ударной нагрузки, которая варьировалась в пределах от 3 до $\sim 7,5$ ГПа [97]. Хорошо видно, что полоса полностью симметричного колебания группы NO_2 расщепляется на два компонента, причем их интенсивность по мере ужесточения ударной нагрузки не только выравнивается, но, по-видимому, даже обращается. Расстояние между компонентами составляет около 8 см^{-1} и сохраняется постоянным. Наблюденный эффект авторы [97] объясняют разрывом внутренних и внешних водородных связей, которые свойственны этому соединению, что коррелирует с постоянством частоты наблюдаемой новой линии. Конкретным механизмом их разрыва может быть локальное мгновенное нагревание вещества.

Ранее авторами работ [103] обнаружено внешне очень сходное явление, а именно — расщепление одной линии спектров ВКР родственных соединений — *p*-нитроанилина и его замещенного (*p*-нитронометиланилина) по мере роста мощности импульсов накачки. В дизамещенном расщепление не было наблюдеено. Результаты качественно интерпретированы в рамках представлений о резонансе типа Ферми, который согласно [104] может возникнуть между двумя или несколькими колебаниями одинакового порядка и симметрии. Считалось, что достаточно мощное электромагнитное поле световой волны способно вызвать заметное штарковское смещение уровней и индуцировать механическую ангармоничность самих колебаний. Однако позже было показано теоретически, что в таких условиях резонанс невозможен, во всяком случае при учете только кубической ангармоничности [105]. Попробуем поэтому рассмотреть полученные в [103] результаты с новой точки зрения, опирающейся на интерпретацию других фактов в [97].

Известно, что атомы кислорода нитрогруппы и атомы водорода аминогруппы при достаточной близости способны к образованию внешней водородной связи. Предположим далее, что последние рвутся под воздействием мощного светового импульса. Вероятный механизм подобного процесса будет уточнен ниже. Если это так, то аналогичная картина, т.е. перераспределение интенсивности между компонентами расщепления (без заметного изменения расстояния между ними), должна наблюдаться и в спектрах СКР тех же веществ в зависимости от их разбавления в жидких растворах. Первые такие эксперименты были проведены еще в 1957 г. [106] и повторены недавно с использованием фотоэлектрической регистрации (3*). Полученные при этом результаты для *p*-нитроанилина представлены на рис. 15.

Видно отчетливое подтверждение сделанного выше предположения. Оказалось, что при доступном разбавлении раствора (в 25 раз) возрастает относительная интенсивность более узкого спутника, который естественно интерпретировать как линию колебания невозмущенных молекулярных групп. Что же

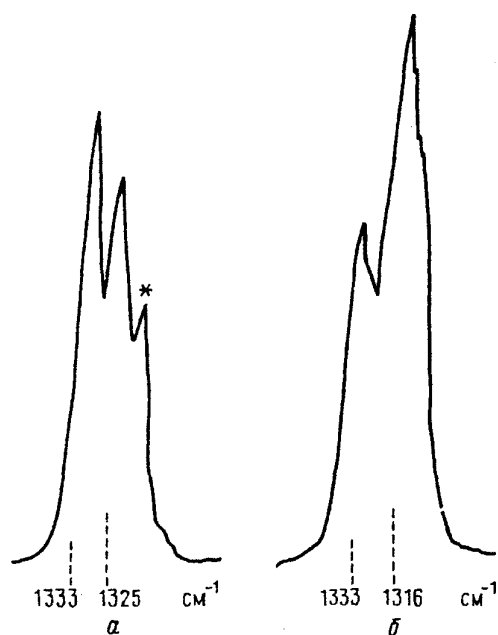


Рис. 15. Участок спектра СКР молекул *p*-нитроанилина при двух концентрациях вещества, растворенного в диоксане — 0,06 м/л (а) и 1,5 м/л (б). Звездочкой показана линия растворителя

касается п-диметилнитроанилина, не способного к образованию водородной связи, то и здесь наблюдается со стороны меньших колебательных частот некая структура, чувствительная к разбавлению раствора, природа которой, однако, неясна.

Таким образом, в целом можно утверждать, что обнаруженное ранее влияние мощного электромагнитного поля на спектры ВКР [103] неплохо согласуется с моделью водородной связи, хотя не исключает полностью и модель колебательного резонанса типа Ферми, если только брать в расчет ангармоничность четвертого порядка. Действительно, в ряде случаев по величине она может быть соизмеримой с кубической ангармоничностью [107].

Что касается механизма разрушения водородных связей в ситуации ВКР, то заметим следующее. Уже давно установлен так называемый светогидравлический эффект, заключающийся в том, что при действии гигантского лазерного импульса на жидкие или твердые образцы в них возникают ударные волны, особенно мощные, когда эти системы заметно поглощают свет. Пионерская работа в данном важном направлении принадлежит Прохорову с сотр. [108]. В обзоре [109] описаны разные физические модели, ответственные за этот эффект. Можно полагать, что именно такие условия реализуются в случае с возбуждением ВКР в поликристаллических п-нитроанилинах. При этом высокая локальная температура в зоне фокусного пятна и прорабатываемого действующим импульсом канала в образце наряду со специфическими особенностями ударной волны и являются истинными причинами разрушения водородных связей.

Акцентируем теперь внимание на чисто методической стороне дела. Из приведенного выше "одновспышечного" спектра СКР видно, что он довольно слаб при высоком уровне шумов. Следовательно, актуальна задача дальнейшего совершенствования всего комплекса измерительной аппаратуры. С аналогичной ситуацией сталкиваются, в частности, при изучении методом СКР стационарных спектров весьма тонких пленок [110] либо же поверхностных слоев монокристаллов и стекол [111] и т.д. Модернизация может коснуться разных узлов такой аппаратуры.

Поскольку в настоящем разделе речь идет об одновременной регистрации более или менее широкого участка спектра, что связано с применением ОМА того или иного типа, то для приема предельно слабого выходного сигнала, как обычно, целесообразно охлаждать фотокатод ОМА. В соответствии с результатами авторов [112 — 114] таким способом можно достичь увеличения чувствительности от одного до двух порядков величины (см. также [110]).

Эффект еще разительнее, если в качестве приемно-усилительной системы принимается комбинация ОМА с микроканальной пластиной (МКП).

В схематическом виде усиление изображения на основе МКП показано на рис. 16. Насадка представляет собой фотокатод, нанесенный на волоконно-оптическую планшайбу, вблизи которой расположена МКП с каналами диаметром от 10 до 40 мкм, имеющими резистивное покрытие и соединенными с обеих сторон металлическими электродами. Сторона, обращенная к фотокатоду, находится под положительным по отношению к нему потенциалом. Близкая геометрия фотокатода и МКП мало искажает изображение, которое визуализируется экраном со слоем люминофора. Подробное описание ряда подобных систем можно найти в [115].

Описаны и другие технические реализации МКП. Так, например, авторы [116] предложили и осуществили двухмерный визуализирующий счетчик фотонов, который позволяет получать высокое ($3 \cdot 10^7$) и стабильное усиление

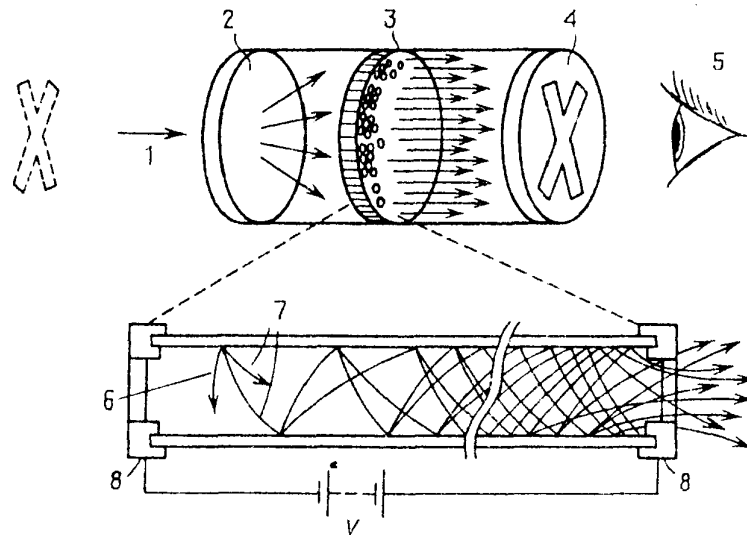


Рис. 16. Схематический вид усилителя изображения на основе МКП. 1 — падающий световой пучок, 2 — фотокатод, 3 — МКП, 4 — люминесцирующий экран, 5 — наблюдатель, 6 — входной электрон, 7 — вторичные электроны, 8 — контакты [115]

электронов, что основано на применении нескольких (до пяти) МКП. Разумеется, МКП могут работать и в сочетании с ФЭУ, когда разные участки спектра СКР выделяются последовательно во времени путем вращения диспергирующего элемента спектрометра. Именно так и поступил автор работы [110] при исследовании весьма тонких пленок разных материалов методом СКР.

В общей иерархии многоканальных приемников особое место занимают так называемые приборы с зарядовой связью (ПЗС, по англоязычной номенклатуре — CCD), которые были разработаны еще в 1969 г. и к настоящему времени превратились в важнейшее изделие микроэлектроники, выпускаемое промышленностью многих стран и совершенствуемое по сей день. Фотокатод этих приемников представляет собой многоэлементную полупроводниковую структуру, а измеряемой величиной является заряд [115, 117].

К числу чрезвычайно ценных характеристик ПЗС относятся практически нулевой уровень шумов, высокий квантовый выход, имеющий максимум около 600 нм, и широкий динамический диапазон. Все эти качества ПЗС стимулировали их внедрение в спектроскопическую практику. Одна из первых работ такого направления выполнена в связи с проблемами астрономии [118]. Ее авторы детально проанализировали задачу оптимизации всего комплекса аппаратуры, придаваемой ПЗС, разработали и создали дьюаровский сосуд для охлаждения самого ПЗС и соответствующей электроники и т.д.

В литературе появился и ряд публикаций о применении этой техники в СКР, например, для получения высококачественных спектров при красном возбуждении от веществ, которые сильно поглощают более коротковолновое излучение либо обнаруживают под его воздействием сильную люминесценцию, затрудняющую или полностью исключающую регистрацию слабых линий СКР. Недавно было высказано предположение о возможности и целесообразности использования ПЗС в экспериментах по временной моноимпульсной спектроскопии СКР со всеми вытекающими отсюда преимуществами [119]. Однако сведений об апробации этого предположения пока нет.

4. Спектры КР в масштабе реального времени (пико- и фемтосекундный диапазоны)

4.1. Внутримпульсное ВКР: нерезонансный случай. Все приведенные выше примеры, иллюстрирующие богатые потенциалы динамической спектроскопии КР, относятся к изучению неравновесных, короткоживущих структур и состояний, когда регистрируемые сигналы получаются и изображаются традиционным образом, т.е. в частотных координатах. Но далеко не менее важны, хотя пока и не столь распространены исследования временной эволюции спектров КР. В большинстве случаев речь идет об измерениях релаксационных характеристик такими импульсами накачки и опроса, чья длительность значительно больше периода колебательных мод. При выполнении обратного условия процессы приобретают качественно новые черты. В частности, становится возможным сам эффект ВВКР, что и является предметом рассмотрения в настоящем разделе обзора.

Как подчеркивалось ранее, в зависимости от частоты изучаемого колебания соотношение $\tau < 2\pi/\omega$ реализуется уже в пикосекундном диапазоне. Это — ситуация акустических мод типа компонентов мандельштам-бриллюэновского рассеяния, а также межмолекулярных колебаний акустической и оптических ветвей. В данном направлении проведено множество важных исследований, охватывающих кристаллические, стеклообразные и жидкие среды. В рамках предложенного обзора автор намерен сконцентрировать главное внимание на поведении оптических мод со сравнительно низкими частотами ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$), которые доступны при современном уровне развития фемтосекундной лазерной техники. Вместе с тем заметим, что все названные выше ситуации описываются теорией одинаковым в принципиальном отношении образом.

Будем считать, что спектры ВВКР возбуждаются по однопучковой схеме. К аналогичным конечным результатам приводит и анализ проблемы для случая пересекающихся пучков накачки, хотя в ряде, на взгляд автора, второстепенных деталей оба метода отличаются один от другого. Очень существенно, однако, что первый из них имеет решающие преимущества принципиального характера, поскольку допускает отдельное наблюдение разных эффектов, особенно когда исследование ведется в условиях резонанса, т.е. внутри полосы собственного поглощения системы.

Основные черты и особенности процесса описываются уже в классическом приближении. Пусть на вещество воздействует сверхкороткий импульс, подчиняющийся условию $\tau < 2\pi/\omega$. Тогда в нем световое электромагнитное поле этого импульса инициирует мгновенную вынуждающую силу, что в конечном итоге благодаря электрострикции приводит к генерации ВКР и к возникновению когерентных, однородных по фазе в поперечных направлениях бегущих колебательных волн, модулирующих диэлектрическую проницаемость среды, а потому рассеивающих пробный импульс той же длительности, посылаемый в вещество с переменкой временной паузой^(4*).

Принципиально важное значение имеет то обстоятельство, что импульс накачки проходит через образец за конечное время. Это как раз и есть причина того, что разным его срезам в направлении распространения импульса соответствуют неодинаковые фазы когерентной колебательной волны, поскольку передний слой испытывает воздействие вынуждающей силы раньше, чем, скажем, задний слой. В итоге по мере проникновения импульса в среду фаза меняется, причем, как показано, линейно с расстоянием.

Таким образом, в зависимости от величины временной паузы пробного импульса удается "прощупать" внутри колебательных волн разные их фазы от узлов ($Q(t') = 0$, когда $t_D = 0, \tau/2, \tau, 3\tau/2$ и т.д.) до пучностей ($Q(t') = \pm Q'_0$, когда $t_D = \tau/4, 3\tau/4, \tau/4$ и т.д.). Если эти импульсы относительно слабы, то для них рассматриваемое когерентное колебательное движение является как бы замороженным и они передают мгновенную картину процесса. Развитая в первой работе [120] теория показала себя вполне пригодной для описания главных особенностей и закономерностей ВВКР. Так, с ее помощью была выявлена индикатриса рассеянного излучения, сделаны количественные оценки величины рада побочных эффектов — амплитуды колебаний, красного смещения накачки, вызванного ее истощением, влияния на накачку мощных пробных импульсов и др., интерпретированы многие известные факты, а также вскрыта прямая связь ВВКР с суперпозицией близких когерентных состояний. На основе предложенной в работе [120] наглядной физической модели удалось сформулировать ряд принципиальных со спектроскопической точки зрения задач и новых приложений метода в смежных областях науки. Дальнейшие усилия той же группы авторов были направлены на расширение и обобщение первоначальной теории, а частности, на установление детальных связей между временным и частотным подходами к проблеме [121, 122].

Отправным пунктом теории [120] послужили уравнения для обычного ВКР, записанные в классической форме и включающие в себя все необходимые характеристики генерируемой моды, электромагнитного поля световой волны и самой среды [123]:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q}{\partial t} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 : EE, \quad (4.1)$$

$$\nabla \times (\nabla \times E) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 : \frac{\partial^2}{\partial t^2} (QE),$$

где γ и ω_0 — константа затухания и частота избранной моды соответственно, N — мера плотности осцилляторов, α — тензор поляризуемости, E — напряженность электромагнитного поля световой волны, n — показатель преломления среды, которая для простоты принимается изотропной, c — скорость света, Q — колебательная координата. Среда считается прозрачной, что позволяет пренебречь дисперсией, по крайней мере в случае небольших колебательных частот. Это же предопределяет коллинеарную геометрию фазового синхронизма действующих пучков. Используется также приближение заданного поля накачки. При соблюдении перечисленных условий уравнения (4.1) существенно упрощаются, преобразуясь к виду

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q}{\partial t} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{2} N \alpha' E_L^2, \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} N \alpha' \frac{\partial^2}{\partial t^2} (QE_L), \quad (4.3)$$

где $\alpha' = (\partial \alpha / \partial Q)_0$. На их основе авторам [120] удалось воссоздать достаточно полную картину механики и электрооптики когерентных колебаний, генери-

руемых в процессе внутриимпульсного ВКР, а также описать многие свойства рабочей среды.

Не входя в детали (что не является задачей настоящего обзора), назовем только главные результаты проведенного исследования. Во-первых, установлено амплитудное и фазовое поведение колебательной координаты $Q(z, t)$ по мере проникновения падающего импульса в глубь образца в направлении оси z , которое в аналитической форме может быть записано как

$$Q(z > 0, t > 0) = Q_0 \exp[-\gamma(t - zn/c)] \sin[\omega_0(t - zn/c)],$$

где нулевая амплитуда Q_0 колебания равна $2\pi I N \alpha' e^{-\omega_0^2 \tau_L^2 / 4} \omega_0 n c$, а буквой I для краткости обозначено выражение $n c A^2 \tau_L / 8\pi^{1/2}$ — интегральная интенсивность импульса накачки). Экспонента $e^{-\omega_0^2 \tau_L^2 / 4}$ передает требование, чтобы длительность этого импульса (τ_L) была короче периода колебания. В противном случае амплитуда Q_0 обращается в нуль. Отсюда же следует, что процесс ВВКР является беспороговым и распространяется в направлении "вперед", благодаря чему его можно наблюдать в традиционном частотном представлении во встречном пучке.

Вполне очевидно, далее, что при развитии процесса ВВКР накачка должна истощаться. Это выражается в красном смещении импульса. По оценкам в [120] для типичных величин расчетных параметров такое смещение легко обнаружимся. В том случае, когда пробные импульсы достаточно мощны, нужно также считаться с их влиянием на накачку и на саму среду, что в решающей степени зависит от того, в какую фазу когерентной колебательной волны они попадают. В [120] показано, что в результате совокупного действия тех и других импульсов увеличивается амплитуда колебаний. Так как по отношению к пробным импульсам разные моды находятся в неодинаковых фазовых состояниях, т.е. заданной временной задержке таких импульсов для одной моды может соответствовать, например, пучность, а для другой — узел либо же противофаза, то тем самым в общем случае повышается и модовая избирательность метода ВВКР.

Исключительно важное место в теории [120] занимает и вывод, что протекание процесса ВВКР сопровождается интерференцией когерентных состояний. В рассмотренном случае нерезонансного ВВКР ими являются нулевой и первый возбужденный колебательные уровни основного электронного состояния.

Важно, наконец, отметить еще ряд других особенностей ВВКР, если спектры возбуждаются по одноимпульсной схеме. Как показывает теория, в этом случае можно отдельно воздействовать на разные компоненты тензора диэлектрической восприимчивости, следовательно, инициировать, например, эффект Керра в образце и измерять его с помощью поляризационной техники, как и при изучении РИКЭ. Кроме того, названный вариант ВВКР позволяет возбуждать и квантовые биения разной природы на краю полос пропускания вещества.

Специфическая черта фемтосекундного ВКР в частотных координатах состоит в широкополосной накачке. Такие эксперименты применительно к другому диапазону проводились при изучении обычного ВКР. Например, рассматривая генерацию ВКР в резонаторе, авторы [124] показали, что ее эффективность в сильной степени зависит от соотношения ширины линий возбуждающего излучения и СКР, тогда как сам контур линии ВКР сохраняется

узким. Работа [125] посвящена получению количественных данных в этом направлении. Позже [126] те же авторы поставили вопрос, не будут ли результаты зависеть от того, что ширина возбуждающей линии станет соизмеримой с частотой линии СКР (либо другого типа рассеяния) или даже превосходить ее, с чем сопоставимо главное условие наблюдения ВВКР. Чтобы реализовать такую ситуацию в наносекундном диапазоне длительностей, проведены эксперименты с ВРМБ в сжатых газах. Установлено, что никаких ощутимых эффектов это за собой не влечет.

Приведем несколько примеров исследования ВВКР, которые относятся главным образом к измерениям в схеме пересекающихся пучков.

В работе [23] сообщаются результаты, полученные последним методом для монокристалла α -перилена в области температур 20 — 300 К при разных ориентациях его кристаллографических осей. Авторы полагают, что это первая работа по оптическому ВВКР с фемтосекундным разрешением. Сам по себе выбор объекта определился тем, что α -перилен играет важную роль в термической активации процесса образования эксимеров. Базовый источник — кольцевой лазер на красителе. Рабочие импульсы — длительностью 70 фс с длиной волны 620 нм. После четырехступенчатого усиления световой пучок расщеплялся на два возбуждающих и один пробный с энергией 1 мДж. Угол между возбуждающими пучками 3° . Для достижения фазового синхронизма пробного пучка использована неплоская геометрия. Кривые строились по точкам, получаемым усреднением пяти лазерных вспышек при пяти сканированиях для усреднения медленных флуктуаций в системе,

В разных по волновым векторам и ориентации образца условиях эксперимента удалось импульсно раскачать два его фундаментальных колебания

с частотами 80 и 104 см^{-1} с интенсивностями, соответствующими их поляризационным характеристикам, а также их суммарные и разностные комбинации. Временной ход именно последнего колебания представляет особый интерес, поскольку оно приводит к периодическому сближению электронно-возбужденных молекул α -перилена, что влечет за собой образование эксимеров. Предполагается, что электронное возбуждение происходит по механизму двухфотонного поглощения. Были проведены измерения дефазировки колебаний в зависимости от температуры образца. Соответствующие спектры представлены на рис. 17.

Очень важной сферой приложений спектроскопии ВВКР является изучение неравновесных конфигураций молекул,

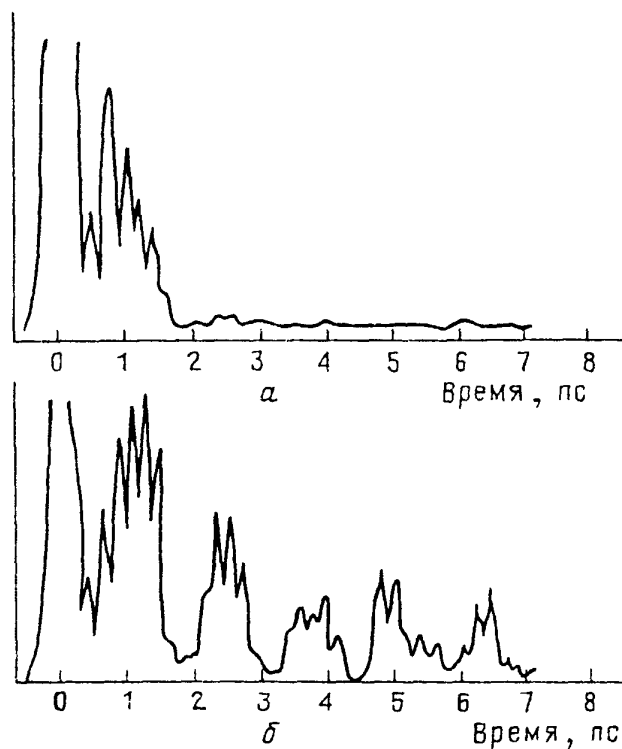


Рис. 17. Спектры ВВКР монокристалла α -перилена при двух температурах 298 К (а) и 18 К (б). Фундаментальные моды 80 и 104 см^{-1} и их суммарные и разностные комбинации [23]

совершающих неполносимметричные валентные и деформационные колебания. С целью иллюстрации приведем временной спектр жидкого дибромметана, зарегистрированный также в схеме пересекающихся пучков с их поляризацией в плоскости V , в области деформационных колебаний атомов брома с частотой 173 см^{-1} (рис. 18). Мало чем отличается другой спектр, который относится к тому же веществу, но возбужденный в геометрии $V-H$, когда импульсы накачки поляризованы в направлениях V и H , пробный импульс — в направлении V , а сигнал — в направлении H [127].

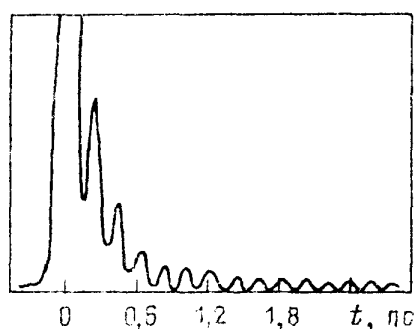


Рис. 18. Спектр ВВКР жидкого дибромметана в области деформационного колебания 173 см^{-1} , полученный по схеме пересекающихся пучков с их $V-H$ -поляризацией [127]

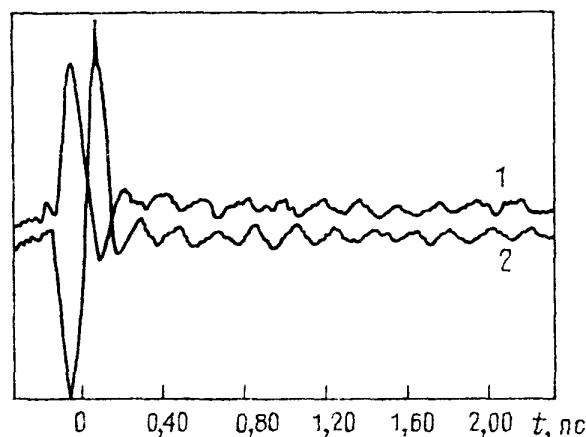


Рис. 19. То же при однопучковой накачке излучением с длиной волны 615 нм . Поляризация в плоскости V . 1 — пробный импульс 620 нм , 2 — пробный импульс 609 нм . Оба поляризованы в той же плоскости [127]

На приводимых рис. 18, 19 отчетливо видны осцилляционные пики разной интенсивности, огибающая которых быстро спадает по величине в начале процесса с тенденцией к насыщению в его конце. Как всегда в таких случаях, расстояние между пиками равно периоду исследуемого колебания, а значит, однозначно определяет и его частоту. Первый пик соответствует мгновенному отклику электронной подсистемы молекул на нерезонансные воздействия импульса накачки. За ход огибающей ответственны индуцированная ориентация молекул и их деформация самой внутренней модой. Первоначальное довольно резкое уменьшение амплитуды пиков прямо не связано с дефазировкой колебаний, а является скорее следствием ориентационных движений молекул: наиболее эффективно раскачиваются колебания в тех молекулах, которые выстраиваются параллельно вектору V -поляризации возбуждающих импульсов. Поскольку пробные импульсы также поляризованы в том же направлении, то в этих условиях и они лучше рассеиваются. Весь комплекс затронутых вопросов подвергнут теоретическому анализу в работах [20, 127, 128], чего мы касаться, однако, не будем.

Спектр, представленный на рис. 19, 20, относится к дибромметану, возбужденному по однопучковой схеме. Приблизительно коллинеарные импульсы накачки и опроса поляризованы в плоскости V . В данном случае последние диспергируются с помощью монохроматора, благодаря чему имеется возможность наблюдения "красных" и "синих" компонентов вблизи задающей длины волны 615 нм . Их природа обусловлена ранее уже отмечавшейся особенностью воздействия проходящих зондирующих импульсов на когерентную колеба-

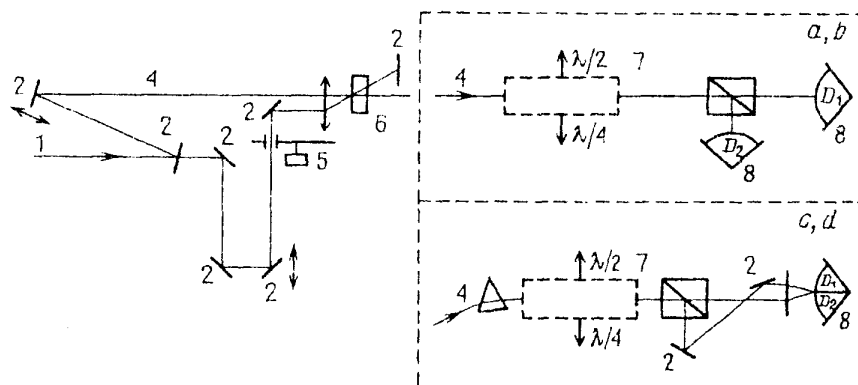


Рис. 20. Общая схема установки для изучения резонансного ВВКР и схемы четырех ее вариантов, предназначенных для измерения разных физических величин. 1 — импульс лазерного источника, 2 — диэлектрические зеркала, 3 — накачка, 4 — пробное излучение, 5 — модулятор, 6 — рабочий образец, 7 — компенсатор, 8 — приемники. Варианты *a* — *d* соответствуют измерениям наведенных дихроизма и двулучепреломления, модуляции частоты и амплитуды, что определяется выбором пластинок $\lambda/2$ или $\lambda/4$ [131, 132]

тельную волну в веществе, созданную накачкой, а именно тем обстоятельством, попадают эти импульсы при выбранной временной задержке в ее фазу либо же противофазу, а следовательно, отдают энергию рассматриваемой волне или же заимствуют ее. Таким образом, полученные результаты хорошо укладываются в теоретическую модель ВВКР, построенную в классическом приближении авторами [120].

Помимо дибромметана последним методом исследованы другие жидкие вещества: трихлортолуол, *t*-бутилбензол, фторбензол и т.д. (деформационные колебания 188, 135 и 240см^{-1} соответственно). Дибромметану и некоторым другим анизотропным молекулам посвящены такие измерения в варианте РИКЭ [127, 129].

Дополнительные сведения экспериментального и теоретического характера содержатся в работе [136].

4.2. Внутриимпульсное ВКР: резонансный случай. Одна особенность рассматриваемого процесса заключается в том, что благодаря поглощению мощных сверхкоротких импульсов накачки в какой-то степени заселяется первое верхнее электронное состояние. Тем самым делаются реализуемыми комбинационные переходы между его колебательной подсистемой уровней. Это, однако, привносит необходимость их идентификации, что является непростой задачей, прямо связанной с соотношением между длительностью импульсов и релаксационными характеристиками конкретной системы. Если к тому же уширенные импульсы перекрывают одновременно по крайней мере по паре рабочих уровней в нормальном и электронно-возбужденном состояниях, то в спектре внутриимпульсного ВКР должна обнаружиться суперпозиция квантовых биений обоого происхождения.

Далее, из общих соображений следует, что именно в условиях резонанса имеются шансы отдельного наблюдения квантовых биений различной физической природы. Это обстоятельство сделало актуальным анализ проблемы влияния временной паузы пробного импульса на его характеристики с тем, чтобы осуществить адекватные схемы экспериментов. Этому комплексу вопросов посвящены две работы [131, 132].

В основу анализа по-прежнему положен случай однолучевого возбуждения спектров. Падающий на систему сверхкороткий импульс записывается как $E_0(t)\exp(i\omega_0 t)$. Принимается, что под его воздействием в ней индуцируются колебания γ и γ' нормального, а также колебания β и β' верхнего электронных

состояний^(5*). Принят метод матриц плотности первого приближения, в котором, как обычно, их элементы $\rho_{\gamma\gamma'}$ и $\rho_{\beta\beta'}$ для $\gamma = \gamma'$ и $\beta = \beta'$ описывают движение заселенностей, а для $\gamma \neq \gamma'$ и $\beta \neq \beta'$ — возбуждение КР. При этом колебательная координата Q_γ нижнего электронного состояния или же колебательная координата Q_β верхнего электронного состояния могут быть записаны в виде

$$Q_\gamma(t) \sim \sum_\gamma \rho_{\gamma,\gamma+1} q_{\gamma+1,\gamma} + \text{к.с.} \quad \text{и} \quad Q_\beta(t) \sim \sum_\beta \rho_{\beta,\beta+1} q_{\beta+1,\beta} + \text{к.с.} \quad (4.4)$$

соответственно.

Сложный характер взаимных влияний накачки и среды, а также реакция на это пробного излучения определяют целый ряд эффектов, поддающихся наблюдению и требующих своего учета и подробного анализа. Действительно, напряженность электромагнитного поля опрашивающего светового импульса, посылаемого в среду спустя весьма короткий промежуток времени τ и прошедшего толщу l образца с наведенными когерентными колебательными волнами, неизбежно окажется промодулированной. В аналитической форме этот процесс может быть записан как

$$\begin{aligned} E_0'(t - \tau, l) &= E_0'(t - \tau) \exp(a(t) + i\psi(t)) = \\ &= E_0'(t - \tau) \exp\left(-\frac{\Delta\Gamma(t)l}{2} + i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta n(t)l\right), \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $\Delta\Gamma(t)$ и $\Delta n(t)$ — зависящие от времени коэффициент поглощения и показатель преломления среды соответственно. В свою очередь модуляция последних величин задается выражениями

$$\Delta\Gamma(t) \sim \left(\frac{\partial\sigma_\gamma}{\partial q_\gamma} Q_\gamma(t) + \frac{\partial\sigma_\beta}{\partial q_\beta} Q_\beta(t)\right), \quad (4.6)$$

$$\Delta n(t) \sim \frac{2\pi}{9n}(n^2 + 2)^2 \frac{\partial\alpha_\gamma}{\partial q_\gamma} Q_\gamma(t) + \frac{\partial\alpha_\beta}{\partial q_\beta} Q_\beta(t), \quad (4.7)$$

в которых σ и α — молярное сечение поглощения и действительная часть поляризуемости излучаемого состояния соответственно, отнесенные к отдельной колебательной амплитуде q . Можно также ожидать частотной модуляции пробного пучка, приближенно описываемой как

$$\Delta\omega(t) \sim \frac{4\pi^2}{9\lambda n}(n^2 + 2)^2 l \left(\frac{\partial\alpha_\gamma}{\partial q_\gamma} \frac{\partial Q_\gamma(t)}{\partial t} + \frac{\partial\alpha_\beta}{\partial q_\beta} \frac{\partial Q_\beta(t)}{\partial t}\right), \quad (4.8)$$

и его амплитудной модуляции $\Delta f(t) = -\partial\alpha(t)/\partial t$, зависящей от временной паузы

$$\Delta f(t) \sim l \left(\frac{\partial\alpha_\gamma}{\partial q_\gamma} \frac{\partial Q_\gamma(t)}{\partial t} + \frac{\partial\alpha_\beta}{\partial q_\beta} \frac{\partial Q_\beta(t)}{\partial t}\right). \quad (4.9)$$

Чтобы полностью описать резонансную специфику внутриимпульсного ВКР, авторы [131, 132] перешли ко второму порядку приближения и вычислили элементы матрицы плотности, включающие константы затухания. Сделано упрощающее предположение, что время дефазировки T электронной под-

системы много короче длительности импульса и что каждому вибронному состоянию соответствует узкое распределение ширины колебательных уровней около значения $1/T$. В этих условиях имеем

$$\rho_{\gamma\gamma'}^{(2)}(t) \sim -\frac{M_{\gamma\gamma'}}{\hbar^2} \left(\frac{\rho_{\gamma}^0}{i(\omega_0 - \omega_e) + (1/T)} + \frac{\rho_{\gamma'}^0}{-i(\omega_0 - \omega_e) + (1/T)} \right) \times \\ \times \int_0^{\infty} \exp \left[-\left(i\omega_{\gamma\gamma'} \frac{1}{T_{\gamma\gamma'}} \right) t' \right] E_0^2(t - t') dt', \quad (4.10)$$

где $T_{\gamma\gamma'}$ — время колебательной дефазировки, ω_e — частота электронного перехода (для простоты — ее значение в максимуме полосы поглощения). Опуская подробности, отметим, что из полученных выражений для матрицы плотности следуют важные выводы. А именно, если падающий импульс $E_0^2(t)$ содержит при частотах $\omega_{\gamma\gamma'}$ и $\omega_{\beta\beta'}$ колебательных мод сильные компоненты Фурье, то только в этом случае возникает внутриимпульсное ВКР как в основном, так и в верхнем электронных состояниях. Аппроксимируя эти выражения простейшей моделью гармонического осциллятора, авторам [131, 132] удастся также записать в явном виде функции $Q_{\gamma}(t)$ и $Q_{\beta}(t)$ опрашивающих сигналов, анализ которых позволил выявить все особенности поведения когерентных колебаний в зависимости от остроты резонанса.

Развитые теоретические представления послужили основой для осуществления четырех вариантов эксперимента, показанных на рис. 20. Схема *a* соответствует измерению вращения плоскости поляризации пробного импульса, что дает линейную меру анизотропного насыщения поглощения, т.е. дихроизма, индуцированного накачкой. При этом сигнал $S_a(\tau)$ в зависимости от паузы τ меняется, как $\Delta\Gamma_{\parallel}(\tau) - \Delta\Gamma_{\perp}(\tau) * c(\tau)$, где $*$ — имеет смысл свертки с корреляционной функцией, имеющей вид $c(\tau) = \int E_0^2(\tau) E_0'^2(t + \tau) dt$. Индексы \parallel и \perp означают, что $\Delta\Gamma$ измерялось в соответствующих поляризациях возбуждающего и пробного импульсов. В другой схеме (*b*) употребляется пластинка $\lambda/4$, эллиптически поляризующая пробный импульс, прежде чем он пространственно разделяется с накачкой. Тем самым реализуются экспериментальные условия измерения РИКЭ ($S_b(\tau) \sim (\Delta n_{\parallel}(\tau) - \Delta n_{\perp}(\tau) * c(\tau))$). Переход от измерения индуцированного поглощения $S_a(\tau)$ к $S_b(\tau)$ производится юстировкой компенсатора — катушки Бабины. Наконец, две последние схемы *b* и *г* позволяют измерять частотную и амплитудную модуляции пробного импульса, индуцированные накачкой ($S_c(\tau) \sim (\Delta\omega_{\parallel}(\tau) - \Delta\omega_{\perp}(\tau) * c(\tau))$ и $S_d(\tau) \sim (\Delta f_{\parallel}(\tau) - \Delta f_{\perp}(\tau) * c(\tau))$).

Кратко очерченные выше аспекты достаточно сложного процесса резонансного внутриимпульсного ВКР исследованы в цитированных работах на примере водного раствора малахитового зеленого. Частота колебательной моды этого красителя близка к 220 см^{-1} . В спектре она изолирована, так как моды с меньшими частотами относятся к сильно затухающим торсионным деформациям, а моды с **большими** частотами не укладываются в уширенный контур импульса накачки, а потому не возбуждаются. Для накачки применены импульсы длительностью 50 — 60 фс при длине волны 625 нм, резонирующей

с полосой поглощения красителя. Последнее обстоятельство обеспечивает такие условия эксперимента, которые адекватны развитой теории. Раствор прокачивался и исследовался в виде струи толщиной 160 мкм. Энергия возбуждающего импульса 0,2 нДж. Небольшая его доля под малым углом совмещалась в среде с последним, выполняя при этом функцию зондирования системы.

Итак, предложенная авторами [131,132] теория и выполненные ими эксперименты позволили вскрыть природу эффекта внутриимпульсного ВКР, включая и его резонансный вариант, что имеет исключительно большое значение для понимания всех сопутствующих процессов, в частности, самого элементарного акта поглощения света. При этом показано, что однозначная интерпретация квантовых биений, т.е. их отнесение к конкретным физическим характеристикам вещества, которые меняются при возбуждении внутриимпульсного резонансного ВКР, возможны только для однопучковой схемы эксперимента. Развита в четырех воплощениях аппаратура, основанная на поляризационной методике регистрации выходных сигналов, отличающаяся высокой чувствительностью и линейным откликом. С помощью этой аппаратуры впервые наблюдаются раздельно фазовая, амплитудная и частотная модуляции выходных сигналов — новые эффекты, предсказанные теорией, расширяющие и углубляющие, наши представления о физике рассматриваемого процесса. Установлено, что одно из главных влияний резонансных условий возбуждения заключается в обеспечении сосуществования процессов поглощения и дисперсии. Выявлено также, что при резонансе поведение инициируемых когерентных колебаний уже не описывается простой классической моделью, так как сечение рассеяния входит в комплексное выражение. В общем случае во внутриимпульсное ВКР вовлекаются колебания, соответствующие переходам в электронно-возбужденных молекулах или кристаллах. Даются критерии, позволяющие отделить их от переходов, совершаемых в нормальном состоянии этих систем. В итоге создаются уникальные возможности изучения релаксационных характеристик одновременно в обеих ситуациях.

Таким образом, авторы [131, 132] "наводят мост" между корректными исследованиями внутриимпульсного ВКР и теми результатами по квантовым биениям, которые ранее были обнаружены и описаны в работах [14 — 18] с использованием методов возбуждения спектров по схеме пересекающихся пучков и регистрации по схеме оптической корреляции. Это является весьма существенным шагом вперед по пути развития временной спектроскопии колебательных и электронных переходов в сложных молекулярных системах.

Все результаты, описанные выше, а также в предыдущем разделе обзора, относятся к случаю, когда спектры ВВКР возбуждаются одним или двумя фемтосекундными импульсами излучения. С этим фактом связаны определенные требования к мощности таких импульсов: она должна быть достаточной для получения заметных выходных сигналов, но не настолько, чтобы превосходить порог разрушения образца. Поэтому (и по причинам принципиальной важности) возникла идея накачивать систему очень длинным цугом значительно менее мощных импульсов. Формально аналогичная дилемма рассматривалась ранее при исследованиях гиперкомбинационного рассеяния [133].

Недавно эта задача была успешно решена, а некоторые преимущества такого метода проиллюстрированы на примере α -перилена в работе [134]. Не касаясь пока научной идеологии, на которой покоится интерпретация полученных в [134] результатов, обратимся к технической стороне дела.

В основу созданной аппаратуры был положен новый метод формирования

весьма длинных последовательностей сверхкоротких импульсов со строго заданными и стабильными характеристиками (по принятой англоязычной терминологии — Pulse-Shaping-Method), заложенный соотношениями Фурье между временными и спектральными свойствами этих импульсов. Для его реализации необходим трехстадийный процесс: спектральное разложение импульса, т.е. получение разнесенных в пространстве его компонентов, преобразование спектра, т.е. изменение относительных величин последних с помощью амплитудного или фазового фильтров, и, наконец, "сворачивание" спектра — процесс, обратный первому. В конечном счете образуется импульс с новой временной формой. В качестве фильтров служат специальные маски. Если они выполнены в виде "гребенки", то на выходе будет получен цуг импульсов с интервалом между компонентами $\Delta t \sim 1/\Delta\omega$, где $\Delta\omega$ — спектральный период модуляции на второй стадии процесса.

Эксперименты, выполненные в работе [134], основаны на использовании геометрии двух пересекающихся пучков от длинного цуга сверхкоротких импульсов, интервал между которыми был настроен на одну из колебательных мод — 80 или же 104 см^{-1} . Для получения такого цуга фемтосекундный моноимпульс пропусклся через оптическую систему, состоящую из двух дифракционных решеток, двух линз и маски-гребенки, чьи функции, характер и последовательность действия описаны выше.

Убедительно продемонстрирована селективность усиления избранной моды, авторы [134] интерпретировали эффект с помощью простейшей модели раскачиваемой качели, т.е. более или менее резкого увеличения амплитуды классического осциллятора при его возбуждении "в такт". Этот вывод был, однако, справедливо оспорен в работах [135, 136] на том основании, что распространение классических представлений об энергетических характеристиках системы особенно на область высоких возбуждений не правомерно. Строгий анализ проблемы совместим с точкой зрения, что значительное повышение модовой селективности связано с движением заселенности первого возбужденного колебательного уровня, скорее чем с увеличением энергии отдельных осцилляторов. Иначе говоря, дело заключается в росте макроскопической поляризации среды, а не в энергетических свойствах и поведении отдельных молекул [135, 136].

В этой проблеме нельзя, однако, упускать из виду следующие обстоятельства. Аргументация авторов [135, 136] основана на предположении, что энергия моноимпульса равна суммарной энергии цуга. Если же последняя значительно больше, то ядерные движения могут раскачиваться сильнее в отсутствие разрушения образца. Кроме того, важные коррективы в теорию вносятся резонансными условиями возбуждения ВВКР, на что обращается внимание в [135], [136]. Поэтому приготовление осцилляторов с большой амплитудой при помощи процесса ВВКР отнюдь не является безнадежной задачей.

4.3. Прогнозирование путей развития спектроскопии ВВКР. Возможные сферы новых приложений. Ключевую роль в физике твердого тела и в молекулярной спектроскопии, как известно, играют фонон-фононные и электрон-фононные взаимодействия в основном и возбужденном электронных состояниях системы. В сущности говоря, именно наличие последних определяет саму возможность возникновения процесса КР в разных его вариантах. С другой стороны, величина этих взаимодействий определяется естественной и наведенной ангармоничностью колебаний, в связи с чем встает задача изучения прямых и косвенных влияний такого рода в различных мыслимых ситуациях.

В подавляющем числе спектроскопических работ используется приближение малых (гармонических) колебаний, на чем основано принятие нормальных колебаний. При больших ангармоничностях оно утрачивает силу, что неизбежно приводит к ряду новых эффектов, чья интерпретация требует уже других подходов.

Для спектроскопии сложных соединений привычным является представление о характеристических колебаниях, справедливое в случае, когда та или другая функциональная группа резко отличается от скелета молекулы своими динамическими или кинематическими параметрами. Таковы, например, группы $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, связи $-\text{C}=\text{C}-$, ароматические и другие кольца и т.д. Обычно в подобных случаях интерпретация колебаний производится на основе локальной симметрии. Но взаимодействие колебаний с большой наведенной амплитудой может нарушить их характеристичность, что повлечет за собой изменение группы симметрии и кажущееся нарушение правил отбора. Сюда, в частности, относится проблема снятия вырождения, свойственного малым колебаниям некоторых многоатомных группировок. Такое явление впервые наблюдалось в [137] при исследовании ВКР в растворе сложного красителя — трисцианина, возбужденного весьма мощным световым импульсом рубинового лазера. Оказалось, что в зависимости от концентрации вещества спектр ВКР в области около 600 см^{-1} сильно меняется, а именно в наиболее концентрированных растворах наблюдается одна линия (606 см^{-1}), а по мере их разбавления появляется систематически усиливающаяся новая линия (601 см^{-1}) при одновременном ослаблении вплоть до полного исчезновения первой из них (см. рис. 5). В этой области находится дважды вырожденное колебание бензольных колец, входящих в структуру красителя. Было сделано естественное предположение, что под воздействием больших амплитуд оно расщепляется на два компонента с симметрией A_1 и B_1 , которые по вибронной теории рассеяния должны быть по-разному чувствительны к резонансу с полосой поглощения (генерации), смещаемой концентрационно. Возможности таких экспериментов неизмеримо возрастут, если применить метод резонансного ВВКР при многоимпульсной накачке. Кроме того, его легко перенести на случай более простых молекул, поскольку существующие фемтосекундные лазеры покрывают весьма широкий спектральный диапазон. Ранее обращалось внимание на принципиальную возможность управления резонансами типа Ферми путем наведения ангармоничности. Не вызывает сомнений, что круг подобных задач может быть расширен за счет накачки систем длинным цугом сверхкоротких импульсов. Имея в виду большие успехи в создании лазеров, генерирующих импульсы длительностью до $10 - 15 \text{ фс}$, можно рассчитывать на покрытие всего диапазона скелетных колебаний молекул.

Особое место в спектроскопии молекул и твердых тел занимает так называемый эффект Яна—Теллера. Он наблюдается при наличии вырожденных электронных состояний в нелинейных молекулах и состоит в снятии этого вырождения некоторыми неполносимметричными смещениями ядер. Согласно теореме тех же авторов, в нелинейной молекуле всегда есть по крайней мере одна неполносимметричная координата, обладающая такими свойствами. Новые потенциальные поверхности имеют минимумы, которые не соответствуют симметричному положению ядер и располагаются тем дальше от него, чем значительнее электрон-фононное взаимодействие [138].

Будучи чрезвычайно интересным сам по себе, а потому вполне заслуживающим самостоятельного изучения с помощью новой техники, эффект Яна—Теллера своеобразно проявляется и в резонансной спектроскопии КР. А именно — он активизирует те колебания, которые свойственны только антисим-

метричному тензору рассеяния, и обращает степень деполяризации ($\rho > 0,75$) принадлежащих им спектральных линий (см., например, [139 — 142]). Особенно сильные влияния, распространяемые и на нерезонансные условия возбуждения КР, наблюдаются, если эффект затрагивает нормальное (исходное) электронное состояние. Кроме того, исследования в этом направлении имеют и прикладное значение, в частности, в связи с проблемой фазовых превращений в активированных кристаллах [120].

Интересно также проследить за развитием во времени другого процесса взаимодействия электронного и колебательного движений под влиянием деформационных мод (эффект Ренера—Геллера [138]).

Оптическое возбуждение энергетических состояний световыми импульсами, чья длительность меньше характеристических времен изучаемой системы, сопровождается очень интересными явлениями, к числу которых относится фотонное эхо и самоиндуцированная прозрачность. Понять и описать их можно с учетом процессов интерференции различных состояний, наступающей, когда эти последние представляют собой линейную суперпозицию других состояний. При такой ситуации в системе возникает гигантский макроскопический осциллирующий дипольный момент, обязанный упорядочению фаз квантовых переходов в ансамбле образующих систему частиц. Возможны разные схемы реализации эффекта, который при использовании сигналов ВКР получил название "рамановского эха" [143].

Так же как и во всех методах временной спектроскопии, для наблюдения "рамановского эха" на систему посылаются с управляемой паузой два импульса: один prepares когерентные состояния, другой опрашивает систему. Определяющую роль при этом играет характер уширения эха-сигнала. Авторы работы [23] полагают актуальной обратную задачу — с помощью видоизмененной техники возбуждения ВВКР, приспособленной к случаю рассматриваемого эффекта, получать важную информацию о параметрах неоднородного и однородного уширения в спектрах различных систем. Однако до сих пор в литературе сообщения о проведенных экспериментах отсутствуют.

Одной из фундаментальных проблем современной спектроскопии продолжает оставаться выяснение причин и механизмов размытия полек при электронно-колебательных переходах в многоатомных молекулах. Согласно экспериментальным исследованиям [144 — 148] свой вклад в этот эффект могут внести нелинейные взаимодействия колебательных степеней свободы, т.е. ангармоничность их движений. Проведенный недавно теоретический анализ подтвердил и в существенных деталях уточнил сделанное ранее предположение об особой роли в данном процессе некоторых деформационных и либрационных мод [149]. В связи со сказанным выше и важностью самой проблемы было бы интересно изучить спектры ВВКР с временным разрешением в области названных мод и, в частности, при многоимпульсном возбуждении с наведенной ангармоничностью.

Авторами [150] показано, что возникновение квантовых биений на краю полос пропускания возможно при условии нарушения адиабатического и кондоносского приближений. Временные эксперименты способны пролить свет на протекание соответствующего процесса.

С тех пор, как были изобретены лазеры, мечтой химиков стала идея использовать их для инициирования направленных реакций, скажем, локализованных на отдельных химических связях. Так возникла лазерная химия, основанная на многофотонном поглощении ИК квантов излучения. Большие успехи в этой области, однако, не снимают проблему. Следующий важный

шаг может быть сделан на пути развития и совершенствования метода спектроскопии ВВКР. В связи с этим заметим следующее.

В работе [134] высказываются опасения по поводу разрушающего действия импульсов фемтосекундной длительности. По мнению автора обзора, эти опасения преувеличены. В серии работ по резонансному ВКР от гигантских моноимпульсов наносекундного диапазона (см., например, [137]) на многочисленных примерах показано, что прекрасным средством обойти эту трудность является замораживание раствора в стеклующейся матрице. При этом в образце хотя и образуется неглубокий канал за счет испарения и удаления части вещества, но на протяжении всего эксперимента излучение все же рассеивается на неразрушенной (свежей) поверхности образца. Из общих соображений также следует, что паровая фаза не может стать источником собственного сигнала, искажающего полезный, регистрируемый. По понятным причинам еще благоприятнее условия для сверхкоротких импульсов со значительно меньшей энергией.

Таким образом, резонансная спектроскопия ВВКР, включая и ее вариант многоимпульсного возбуждения, адекватна задачам лазерной химии.

Рассматривая поведение вещества в поле мощной взрывной волны, мы акцентировали внимание на требованиях к быстродействию оптической части аппаратуры, которое пока не удовлетворяется в полной мере и ограничивается длительностью зондирующего светового импульса (единицами и десятками пикосекунд). Серьезные шансы улучшить эту важную характеристику, а вместе с тем повысить временное и пространственное разрешение измерений на всех этапах эксперимента, по-видимому, может дать накачка и зондирование системы с помощью техники многоимпульсного ВВКР при оптимизации параметров соответствующего цуга импульсов. Эти спектры могут также оказаться полезными в связи с изучением в масштабе реального времени процессов синтеза (при громадных динамических нагрузках на многокомпонентные мишени) новых соединений, которые не образуются в обычных условиях [151].

Сразу же после открытия эффекта высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в соединениях типа купратов [152, 153] начались экспериментальные и теоретические исследования ее механизмов (см., например, [154]). Свой вклад внесли в эту проблему и спектроскопические работы, в частности, по КР. Названный метод впервые применен авторами [155]. Затем последовала серия публикаций на данную тему.

Среди ряда механизмов ВТСП в литературе рассматриваются и такие, в которых учитывается роль колебательных степеней свободы материала. При этом их можно условно разделить на две группы. Для первой из них считается, что сильное электрон-фононное взаимодействие обусловлено недостаточной экранировкой кулоновских сил в ВТСП, для которых характерна значительная ионность химических связей. Во втором механизме берется в расчет большая ангармоничность фононов в двухъямном потенциале, предполагающая модификационную нестабильность материала. Для случая купратов состава $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ последняя сопоставляется с переходом кристаллов от тетрагональной в орторомбическую сингонию. Обнаруживаются разные подходы к микроскопической трактовке многочисленных фактов, в том числе и относящихся к изучению колебательных спектров ВТСП [156 — 167].

Таким образом, задача апробации истинного механизма ВТСП достаточно сложна и пока ~~еще~~ отнюдь не решена.

Недавно описана первая попытка применения к данной проблеме метода

резонансного ВВКР [168]. Спектры возбуждались по двухимпульсной схеме и наблюдались в виде квантовых биений на краю полосы пропускания пленки соединения, имеющего состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x < 0,4$). Варьируя конкретные значения x , удавалось получить вещество с полупроводниковыми или же сверхпроводящими свойствами. При этом в первом случае четко обнаруживались осцилляции с периодом 142 см^{-1} , принадлежащие активным в СКР колебаниям симметрии A_{1g} . При переходе вещества в сверхпроводящее состояние они исчезали из спектра ВВКР. Близкая картина ранее наблюдалась в одноимпульсных резонансных спектрах ВВКР монокристаллов, пленок разной толщины и порошков висмута и сурьмы, которые заведомо не относятся к классу ВТСП [169]. Отсюда был сделан единственно правильный вывод, что истинная причина исчезновения линии 142 см^{-1} из резонансного спектра ВВКР состоит не в разрушении под действием накачки каких-то структур, актуальных для ВТСП, а в нарушении правил отбора при резонансных условиях возбуждения. Это хорошо согласуется с тем отмечавшимся результатом теории, что в резонансных спектрах ВВКР сечение рассеяния входит в комплексное выражение [131, 132]. Следовательно, в высшей степени актуален дальнейший теоретический анализ данного вопроса. Кроме названных работ, в основу такого анализа могут быть положены, например, результаты, полученные авторами [170, 171].

Автору настоящего обзора также представляется, что было бы чрезвычайно интересно распространить на круг рассматриваемых объектов вариант нерезонансного ВВКР, когда нарушения правил отбора заведомо исключены. Если к тому же возбуждение спектров будет производиться длинным цугом импульсов, то это позволит проследить за развитием процесса при наведении ангармоничности. Заранее нельзя исключить и появления температурного скачка ВТСП в момент действия накачки.

Еще в 1974 г. было обнаружено, что под влиянием столкновений или в более широком смысле — межмолекулярного взаимодействия в ансамбле частиц конденсированных систем — часто возбуждаются новые спектральные полосы, запрещенные правилами отбора для изолированных частиц. Этот эффекту вполне аналогичный тому, который наблюдался в кристаллах в мощных внешних электрических полях, применительно к рассеянию света был назван индуцированным КР [172]. Он сразу же привлек внимание многих исследователей и стимулировал большое число публикаций (см., например, [173]).

Вполне очевидно, что спектры индуцированного КР несут новую информацию о характере межмолекулярных сил, которую дополнительно можно извлечь из временных измерений.

Применение методов колебательной спектроскопии КР с временным разрешением может оказать неоценимую помощь при исследовании на молекулярном уровне ряда макроскопических свойств вещества. Сюда относятся динамика модификационных переходов 1-го и 2-го рода (в частности, общая проблема мягких мод в кристаллах разного класса, в том числе сегнеэлектриков), характер изменений в твердом теле, наступающих вблизи точки его плавления, разные аспекты стеклообразования и ситаллизации вещества, поведение низкочастотных акустических колебаний в субмикроскопических частицах при фазовом распаде стекол и в системах с множеством точечных дефектов и т.д.

5. Заключение

Динамическая спектроскопия комбинационного рассеяния света представляет собой важнейшее направление современной молекулярной и твердотельной спектроскопии в широком смысле, которое продолжает до сего дня бурно развиваться, совершенствоваться и обогащаться новыми идеями принципиального свойства и техническими средствами их воплощения. К числу последних в первую очередь нужно отнести лазеры пико- и фемтосекундного диапазонов, генерирующие достаточно мощные моноимпульсы и их весьма длинные последовательности, строго и управляемо регламентированные по своим параметрам и покрывающие УФ, видимую и близкую ИК области спектра.

В основу всех методов динамической спектроскопии положена простая мысль: с помощью подходящего светового импульса в системе возбуждается то или другое неравновесное состояние, которое зондируется (опрашивается) вторым импульсом, задержанным по времени и имеющим в общем случае другую частоту. При этом в интересующей нас ситуации регистрируются сигналы спонтанного либо же когерентного комбинационного рассеяния света, реализованного практически во всех известных вариантах.

Круг задач, решаемых с помощью динамической спектроскопии комбинационного рассеяния света, необычайно широк и разнообразен. Предметом изучения являются структура и некоторые особенности короткоживущих соединений типа молекул, тем или иным способом переведенных в первое триплетное либо же синглетно-возбужденное состояние, их ионных форм и других продуктов фотолиза и радиоллиза, а также промежуточных продуктов распада или, напротив, синтеза, образующихся в веществе, например, под воздействием на него весьма мощных динамических нагрузок. В последнем случае время жизни продуктов, являющихся объектами исследования, определяется уже не внутренними свойствами электронно-колебательных переходов, а скоростью фронта взрывной волны. Тем самым задаются и требования ко всей оптике конкретной схемы установки.

При всей важности очерченных выше направлений для изучения физико-химического поведения вещества со спектроскопической точки зрения на передний план все же выступает другая задача, а именно прямые измерения с достаточным временным разрешением релаксационных характеристик спектров, т.е. скоростей распада и дефазировки колебательных состояний. Специфическая особенность таких экспериментов, выполненных во множестве разных вариантов, заключается в том, что им присущи длительности импульсов накачки и зондирования, которые значительно превышают период изучавшихся колебательных мод.

Если удовлетворяется обратное условие, в самой физике и в течении процесса рассеяния появляются качественно новые черты. В частности, с неизбежностью возникает чрезвычайно интересный эффект — внутриимпульсное вынужденное комбинационное рассеяние, наблюдаемое в масштабе реального времени в виде квантовых биений на избранных частотах, чем дается с большей точностью прямая количественная мера релаксационного поведения колебательных мод. На эту тему уже опубликовано большое число экспериментальных работ, охватывающих кристаллические, стеклообразные и жидкие среды. Кроме того, также созданы основы теоретических представлений об этом эффекте, годные для его описания как в области прозрачности, так и поглощения вещества, т.е. в условиях его резонансного возбуждения.

Можно утверждать без преувеличения, что изучение внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния уже превратилось в магистральное направление сегодняшней спектроскопии с временным разрешением. Перспективы ее дальнейшего развития и возможности разнообразных, приложений в смежных разделах знания и техники столь богаты, сколь и трудно пока обозримы. Обозначим только направления, которые представляются главными.

Большое число мыслимых исследований объединено их прямой или косвенной связью с ангармоничностью колебаний — важнейшей характеристикой реальных систем. Сюда относится ряд, так сказать, внутренних проблем самой спектроскопии (правила отбора, эффект Яна—Теллера и особенно его проявления в комбинационном рассеянии, размытие полос поглощения и люминесценции в многоатомных молекулах и т.д.), а также многие хотя и специальные, но исключительно важные задачи, например, создание на основе внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния нового метода лазерной химии, апробация природы и механизмов высокотемпературной сверхпроводимости и др. Практически во всех ситуациях весьма существенна возможность дозированного наведения ангармоничности, что, в принципе, может быть достигнуто при многоимпульсной накачке.

Дальнейшее развитие последнего метода настоятельно требует освоения новых лазерных источников с тем, чтобы стали доступными исследования в широкой области спектра. Теоретической задачей первостепенной актуальности является также вывод правил отбора для резонансного варианта внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния. В литературе уже отмечалось, что они отличны от обычных, с чем можно поставить в связь своеобразную зависимость интенсивности этих спектров от сечения СКР.

Временная спектроскопия имеет большие потенции как метод раскрытия на молекулярном уровне механизмов протекания множества макроскопических процессов в твердом веществе, таких как фазовые переходы, плавление, теплопроводность и др. В этом интересном направлении сделаны только первые шаги.

Автор благодарит В.Л. Богданова за обсуждение результатов и Н.М. Беляевскую за помощь при оформлении рукописи.

ПРИМЕЧАНИЯ

(1) Для сохранения фонетического сходства русской и иностранной аббревиатур соответствующий процесс целесообразно расшифровать как "резонансный индуцированный керр-эффект" — РИКЭ.

(2) Частное сообщение А.Н. Сидорова.

(3) Автор благодарит М.Я. Ценер за проведенный эксперимент.

(4) В схеме пересекающихся пучков накачки, благодаря ВВКР, в веществе, напротив, образуются стоячие волны, что находит отражение в несколько ином описании и деталей самого процесса.

(5) Здесь и далее применены обозначения авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Портер Дж.//Усп. химии. 1970. Т. 39. С. 319.
2. Migus A., Antonetti A., Etchepare J. et al. // Opt. Soc. Am. В. 1985. V. 2. P. 584.
3. Wilbrandt R., Pagsberg P., Hansen K.B., Weisberg K.V.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 36. P. 76.
4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967.
5. Kroon R., Baggen M., Lagendijk Ad.//J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 74.
6. Heritage J.P.//Appl. Phys. Utt. 1979. V. 34. P. 470.
7. Laubereau A., Keiser W. //Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 607.
8. Поливанов Ю.Н., Сяхов Р.Ш.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. С. 1152.
9. Bogani F., Calocci M., Neri M., Querzoli R.//Nuovo Cimento. 1984. V. 4. P. 453.

10. *Bogani F., Carraresi L.*//Sol. State Commun. 1988. V. 67. P. 1123.
- [11] *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.*//УФН. 1977. Т. 123. С. 405; Методы нелинейной оптики и спектроскопии рассеяния света. — М.: Наука, 1981.
12. *Heiman D., Helwarth R.V., Levenson M.D., Martin G.*//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 189.
13. *Levenson M.D., Song J.J.*//J. Opt. Soc. Am. 1976. V. 66. P. 641.
14. *Rosker M.J., Wise F.W., Tang C.L.*//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 321.
15. *Ha J.M.Y., Marise H.J., Risen W.M. et al.*//Ibidem. P. 3302.
16. *Nelson K.A., Williams L.R.*//Ibidem. V. 58. P. 745.
17. *Tang C.L., Wise F.W., Walsmley I.A.*//Rev. de Phys. Appl. 1987. T. 22. P. 1695.
18. *Wise F.W., Rosker M.J., Tang C.L.*//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2827.
19. *Haroche S., Paisner J.A., Shawlow A.L.*//Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. P. 948.
20. *Yan Y.X., Cheng L.T., Nelson K.A.*//Advances in Nonlinear Optics/Eds. R.H.J. Clark, R.E. Hester. — Chichester: Wiley, 1989. — P. 280.
- [21] *Nelson K.A., Miller R.J.D., Lutz D.R., Payer H.D.*//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 1144.
22. *Robinson M., Yan Y.X., Gamble E.B. et al.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. P. 491.
23. *Silvestri S.D., Fujimoto J.G., Ippen E.P. et al.*//Ibidem. 1985. V. 116. P. 146.
24. *Williams L.R., Gamble E.B., Nelson K.A. et al.*//Ibidem. 1987. V. 139. P. 244.
25. *Williams L.R., Nelson K.A.*//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 7346.
26. *Ruhman S., Williams L.R., Joly A.G. et al.*//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2237.
27. *Ruhman S., Koller B., Joly A.G., Nelson K.A.*//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141. P. 16.
28. *Ruhman S., Joly A.G., Koller B. et al.*//Rev. de Phys. Appl. 1987. T. 22. P. 1717.
29. *Ruhman S., Joly A.G., Nelson K.A.*//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6563.
30. *Nelson K.A.*//Raman Spectroscopy: Sixty Years on Vibrational Spectra and Structure/Eds. H.D. Bist, J.R. Dung, and J.F. Bullivan. — Amsterdam: Elsevier, 1989. — V. 17B. P. 83.
- [31] *Hamaguchi H.*//J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7.
32. *Okamoto H., Yoshikawa K.*//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 323.
33. *Myers A.B.*//J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1536.
34. *Sun Q., Tripathi G.N.R.*//Ibidem. 1990. V. 94. P. 2216.
35. *Александров И.В., Бобович Я.С.*//Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. — М.: Наука, 1978. — С. 279.
36. *Advances in Laser Spectroscopy. V. 1* /Eds. B.A. Garelz, J.R. Lombard. — Heidelberg, 1982.
37. *Time-resolved Vibrational Spectroscopy*/Eds. A. Laubereau, M. Stockburger. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1985.
38. *Time-resolved Laser Raman Spectroscopy*/Eds. D. Phillips, G. Atkinson. — Harwood: Academic, 1987.
39. *Time-resolved Spectroscopy with Applications to Photobiological Systems*//Chem. Phys. 1989. V. 131.
40. *Nishizawa Ei-ichi, Koyama Y.*//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 317.
- [41] *Hashimoto H., Koyama Y.*//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2101.
42. *Kaminaka S., Ogura T., Kitagawa T.*//J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 23.
43. *Hashimoto H., Koyama Y.*//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 162. P. 523.
44. *Dallinger R.F., Farquharson S., Woodruff W.H., Rodgers M.A.J.*//J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7433.
45. *Langkilde F.W., Wilbrandt R.W., Negri F., Orlandi C.*//Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. P. 66.
46. *Kelly P.B., Westre S.G.*//Ibidem. 1988. V. 151. P. 253.
47. *Tahara T., Hamaguchi H., Tasumi M.*//J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 170.
48. *Tripathi G.N.R., Schuler R.H.*//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4289.
49. *Sun Q., Tripathi G.N.R., Schuler R.H.*//J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6273.
50. *Katagawa K., Fujii T., Kitagawa R.*//Appl. Spectra. 1987. V. 42. P. 248.
- [51] *Fujii T., Katagawa K., Kitagawa T.*//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 17.
52. *Wilbrandt R., Jensen M.H., Pagsberg P. et al.*//Nature. 1978. V. 276. P. 167.
53. *Баранов А.В., Бобович Я.С., Ермолаев В.Л.*//Опт. и спектр. 1982. Т. 52. С. 466.
54. *Бобович Я.С., Борткевич А.В.*//Опт. и спектр. 1969. Т. 26. С. 1060; Письма ЖТФ. 1970. Т. 11. С. 85.
55. *Адреев Р.Б., Бобович Я.С., Борткевич А.В. и др.*//Ibidem. 1967. Т. 41. С. 782.
56. *Lenz K., Weigmann A.J., Pfeiffer M. et al.*//Intern. Tagung "Laser und ihre Anwendung". — Leipzig, 1970. — S. 62.
57. *Кеиташвили И.К., Мелишук М.В., Тихонов Е.А., Шпак М.Т.*//Тезисы докладов Всесоюзной конференции по нелинейной оптике. — М.: МГУ, 1970. — С. 89.
58. *Мелишук М.В., Тихонов Е.А., Шпак М.Т.*//ЖПС. 1972. Т. 16. С. 42.
59. *Pfeiffer M., Lau A., Weigman H.J., Lenz K.*//Opt. Commun. 1972. V. 6. P. 284.
60. *Непорент Б.С., Шилов В.Б.*//Опт. и спектр. 1971. Т. 30. С. 1074.
- [61] *Непорент Б.С., Спино А.Г., Шилов В.Б., Файнберг Б.Д.*//Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 33. С. 133.

62. *Спиро А.Г., Непорент В.С., Файнберг Б.Д., Шилов В.Б.* //ЖПС. 1981. Т. 35 С. 52.
63. *Бобович Я.С., Борткевич А.В.*//УФН. 1971. Т. 103. С. 3.
64. *Бобович Я.С., Борткевич А.В.*//КЭ. 1977. Т. 4. С. 485.
65. *Петров В.И., Бобович Я.С.*//Ibidem. 1983. Т. 10. С. 264.
66. *Бобович Я.С., Петров В.И.* //ЖПС. 1982. Т. 37. С. 971.
67. *Hermann J.*//Fortsehr. Phys. 1977. Bd. 25. S. 167.
68. *Апанасевич П.А., Квач В.В., Козич В.П., Орлович В.А.*//ЖПС. 1983. Т. 38. С. 961.
69. *Аттал Б., Дрзе С., Таран Ж.-П.*//Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике. — М., 1973. — Т. 2. С. 38.
70. *Carreira L.A., Maguire T.C., Malloy T.B.*//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2621.
- [71] *Devlin J.P., Rockley M.G.*//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56, P. 608.
72. *Werncke W., Weigmann H.J., Petzold J. et al.*//Ibidem. 1974. V. 61. P. 105.
73. *König R., Lau A., Weigmann H.J.*//Ibidem. 1980. V. 69. P. 87.
74. *Lau A., König H., Pfeiffer M.*//Opt. Commun. 1980. V. 32. P. 75.
75. *Matsubara S., Takashi H.*//Chem. Phys. Utt. 1984. V. 108. P. 475.
76. *Апанасевич П.А., Квач В.В., Козич В.П., Орлович В.А.* Резонансное когерентное комбинационное рассеяние в растворах металлопорфирипов, — Минск, 1985 Препринт №381).
77. *Камалов В.Ф., Квач В.В., Коротеев Н.И. и др.*//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 69.
78. *Chikichev A.Yu., Kamalov V.P., Koroteev N.I. et al.*//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. P. 90.
79. *Апанасевич П.А., Квач В.В., Козич В.П., Орлович В.А.*//ЖПС. S982. Т. 36. С. 215.
80. *Albrecht A.C.*//J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1476,
- [81] *Strekas T.C., Spiro T.G.I.*//J. Raman Spectr. 1973. V. 1. P. 387.
82. *Hilinski E.F., Straub K.D., Renzepis P.M.*//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. P. 333.
83. *Артамонов А.А., Епишева П.Г.*//ЖПС. 1974. Т. 21. С. 889.
84. *Сечкарев А.В., Епишева П.Г., Беляева И.П.*//Ibidem. 1976. Т. 25. С. 855.
85. *Сечкарев А.В., Герасимов В.П., Епишева П.Г.*//Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. — Л.: ЛГУ, 1983. — Вып. 3. С. 1 П.
86. *Епишева П.Г.*//Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1978.
87. *Бацанов С.С., Бобович Я.С., Бокарев В.П. и др.* //Опт. и спектр. 1990, Т. 58. С. 1084.
88. *Moore D.S., Schmidt S.C.*//Shock-Waves in Condensed Matter/Eds. S.C. Schmidt, N.C. Holmes. — New York, 1988. — P. 35.
89. *Schmidt S.C., Moore D.S., Schiferl D., Shaner J.W.*//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 661.
90. *Moore D.S., Schmidt S.C., Shaner J.W.*//Ibidem. 1985. V. 55. P. 1819.
- [91] *Holmes N.C., Nellis W.J., Graham W.B., Walrafen G.E.*//Ibidem, P. 2433.
92. *Schmidt S.C., Moore D.S., Shaner J.W. et al.*//Physica. B+C. 1986. V. 139/140. P. 587.
93. *Schmidt S.C., Moore B.C., Shaw M.S.*//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 493.
94. *Moore D.S., Schmidt S.C., Shaw M.S., Johnson J.D.*//J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1368.
95. *Gupta Y.M., Horne P.D., Yoo C.S. et al.*//Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 33.
96. *Trott W.M., Renlund A.M.*//Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 520.
97. *Trott W.M., Renlund A.M.*//J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5921.
98. *Кулер Р., Роïc Е.*//Физика высоких плотностей энергии; Пер. с англ./Под ред. П. Кальдироуды, Г. Кнопфеля. — М.: Мир, 1974. — С. 60.
99. *Dodson B.W., Verturini E.L., Rogers J. W.*//Shock Waves in Condensed Matter/Ed. Y.M. Gupta, — Plenum. 1986. — P. 897.
100. *Schmidt S.C., Moore D.S., Shaw M.S., Johnson J.D.* //Shock Waves in Condensed Matter/Eds. S.C. Schmidt, N.C. Holmes. — Amsterdam, 1988. — P. 489.
- [101] *Nellis W.J., Mitchell A.C.*//J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 6137.
102. *Walrafen G.E.*//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 114.
103. *Бобович Я.С., Борткевич А.В.*//Письма ЖЭТФ. 1968. Т. 7. С. 20; Опт. и спектр. 1968. Т. 25. С. 763.
104. *Герцберг Г.*//Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: Пер. с англ./Под ред. М.А. Ельяшевича. — М.: ИЛ, 1949. — С. 234.
105. *Лисица М.П., Яремко А.М.*//Резонанс Ферми. — Киев, Наукова думка, 1984. — С. 11.
106. *Бобович Я.С., Пивоваров В.М.*//От. и спектр. 1957. Т. 3. С. 387.
107. *Бобович Я.С., Центрер М.Я.*//Ibidem. 1982. Т. 53. С. 562.
108. *Аскарьян Г.А., Прохоров А.М., Чантурья Г.Ф., Шипуло Г.П.*//ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 2S80.
109. *Бункин Ф.В., Комиссаров В.М.*//Акуст. ж. 1973. Т. 19. С. 305.
110. *Tsang J.C.*//Dynamics on Surfaces//Eds. B. Pullman, J. Jortner. A. Nitzan, and B. Gerber. — Dordrecht: Boston; Lancaster: D. Reidel, 1984. — P. 379.
- [111] *Бобович Я.С.*//ЖПС. 1988. Т. 49. С. 359.
112. *Campion A., Brown J.K., Grizzle V.M.*//Surf. Sci. 1982. V. 115 P. L153.
113. *Tsang J.C., Avouris Ph., Kirtley J.R.*//L. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 493.
114. *Dornhaus K.J., Long M.B., Brenner R.E., Chang R.K.*//Surf. Sci. 1980. V. 93. P. 240.
115. *Ченг Р., Лонг М.*//Рассеяние света в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. — М.: Мир, 1984. — С. 238.
116. *Firtmani C., Ruiz E., Careson C.W. et al.*//Rev. Sci. Instrum. 1982. V. 53. P. 570.

117. Носов Ю.Р., Шилин В.А.//Основы физики приборов с зарядовой связью. — М.: Наука, 1977. — С. 319.
118. Gudehus D.H., Hegyi D.J.//Astr. J. 1985. V. 90. P. 130.
119. Polleiter M.J.//Appl. Spectr. 1990. V. 44. P. 1699.
120. Yan Y.-X., Gamble E.B., Nelson K.A.//J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5391.
- [121] Yan Y.-X., Nelson K.A.//Ibidem. 1987. V. 87. P. 6240.
122. Yan Y.-X., Nelson K.A.//Ibidem. P. 6257.
123. Shen Y.R., Bloembergen N.//Phys. Rev. A. 1965. V. 137. P. 1787.
124. Бочаров В.В., Гангардт М.Г., Грасюк А.З. и др.//ЖЭТФ. 1969. Т. 57. С. 1585.
125. Зубарев И.Г., Михайлов С.И.//КЭ. 1974. Т. 1. С. 629.
126. Зубарев И.Г., Михайлов С.И.//Ibidem. С. 1239.
127. Ruhman S., Joly A.G., Nelson K.A.//IEEE. J. Quantum Electron. 1988. V. 24. P. 460.
128. Yan Y.-X., Cheng L.T., Nelson K.A.//Advances in Nonlinear Spectroscopy/Eds. R.J.H. Clark, R.E. Hester. New York: Wiley, 1988. — P. 299.
129. Shen Y.R. The Principles of Nonlinear Optics. — New York, Wiley, 1984.
130. См. [30].
- [131] Mokhtari A., Chesnoy J.//Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 523.
132. Chesnoy J., Mokhtari A.//Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3566.
133. Маурин Б.Н.//Докт. диссертация. — Троицк, Моск. обл., 1984.
134. Weiner A.M., Leaird D.E., Wiederrecht G.P., Nelson K.A.//Science. 1990. V. 247. P. 1317.
135. Mukamel S., Yan Y.-X.//J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1015.
136. Yun Y.-X., Mukamel S.//J. Chem. Phys. 1990. V. 94. P. 997.
137. Бобович Я.С., Борткевич А.В., Центер М.Я.//Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 20. С. 111.
138. Герцберг Г.//Электронные спектры и строение многоатомных молекул: Пер. с англ./Под ред. В.М. Татевского. — М.: ИЛ, 1969. — С. 44.
139. Верлан Э.М.//Канд. диссертация. — Киев, 1967.
140. Child M.S., Longuet-Higgins H.C.//Phyl. Trans. 1961. V. 254. P. 259.
- [141] Koningstein J.A. Introduction to the Theory of the Raman Effect. Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1972.
142. Александров И.В., Беляевская Н.М., Бобович Я.С. и др.//ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 1274.
143. Hartmann S.R.//IEEE. J. Quantum Electron. 1968. V. 4. P. 802.
144. Непорент В.С.//Ж. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1111.
145. Непорент Б.С.//Ibidem. 1950. Т. 24. С. 1219.
146. Непорент Б.С.//ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 172.
147. Непорент Б.С.//Ж. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1048.
148. Непорент Б.С., Куля С.В., Спиро А.Г.//Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 367.
149. Непорент Б.С., Федотов С.А., Ярунин В.С.//ЖЭТФ. 1991. Т. 99. С. 447.
150. Мазуренко Ю.Т., Смирнов В.А.//Опт. и спектр. 1988. Т. 64. С. 713.
- [151] Бацапов С.С.//Усп. химии. 1986. Т. 60. С. 579.
152. Wu M.K., Ashburn J.K., Torng C.J. et al.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
153. Cava R.J., Batlogg B., van Dover R.B. et al.//Ibidem. P. 1676.
154. Гинзбург В.Л.//УФН. 1991. Т. 161. С. 1.
155. Rosen H., Engler E.M., Strand T.C. et al.//Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 726.
156. Plakida N.M., Aksenov V.L., Drechsler S.L.//Europhys. Lett. 1987. V. 4. P. 1309.
157. Drechsler S.L., Plakida N.M.//Phys. Stat. Sol. b. 1987. V. 144. P. КПЗ.
158. Taliani C., Zamboni R., Ruani G. et al.//Sol. State Commun. 1988. V. 66. P. 487.
159. Hardy J.R., Floken J.W.//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 2191.
160. Genzel L., Wittlin A., Bauer M. et al.//Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 2170.
- [161] Batistic T., Bishop A.R., Martin R.L.//Ibidem. P. 6896.
162. Chwalek J.M., Uher C., Wutaker J.F. et al.//Appl. Phys. Utt. 1990. V. 57. P. 1697.
163. Muller K.A.//Zs. Phys. B. 1990. Bd. 80. S. 193.
164. Mustre L.J., Conradson S.D. et al.//Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1675.
165. Zhang M.Sh., Yin Zh., Hu G., Chen Q.//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 2003.
166. Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.//Письма ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 242.
167. Жернов А.Л., Мамедов Т.А.//Сверхпроводимость. 1991. Т. 4. С. 1045.
168. Chwalek J.M., Uher C., Wutaker J.E. et al.//Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 980.
169. Cheng T.K., Brorson S.D., Kaseroonian A.S. et al.//Ibidem. 1990. V. 57. P. 1004.
170. Walmsley T.A. et al.//Chem. Phys. Lett. 1989. V. 154. P. 315.
- [171] Walsh A.M., Loring R.E.//Ibidem. V. 160. P. 299.
172. Gelbart W.M.//Adv. Chem. Phys. 1974. V. 26. P. 1.
173. Буланин М.О., Коузлов А.П.//Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 450.

Статья поступила 4.10.91 г.,
после доработки 12.02.92 г.