

Сверхбыстрая поляризационная спектроскопия фотоиндуцированных зарядов в полупроводниковом полимере

А.А.Бакулин, Д.Ю.Паращук, П.Х.М. ван Лоосдrecht, М.С.Пшеничников

Перестраиваемые параметрические генераторы сверхкоротких световых импульсов, предложенные и разработанные С.А.Ахмановым и его коллегами, в настоящее время являются основным инструментом для исследования динамики молекулярных процессов в физике, химии и биологии. В данной работе показаны возможности использования сверхбыстрой поляризационной спектроскопии для изучения генерации и транспорта зарядов в полупроводниковых (сопряженных) полимерах и донорно-акцепторных смесях на их основе.

Ключевые слова: полупроводниковый полимер, сверхбыстрая спектроскопия, комплекс с переносом заряда, экситон.

«Все пути начинались от наших дверей...»
Б. Гребенщиков. «Небо становится ближе»

1. Введение

Около 50 лет назад С.А.Ахманов и Р.В.Хохлов были в числе первых ученых, предложивших концепцию параметрического генератора света (ПГС) [1–3]. Спустя всего три года Ахманов с коллегами экспериментально продемонстрировали параметрический усилитель света (ПУС), работающий в ближнем ИК диапазоне [4, 5]. Вскоре после этого был запущен ПГС, перестраиваемый в широком диапазоне частот, и первый ПГС с пикосекундной длительностью импульсов [6]. Уже в этих пионерских работах по основам и принципам ПГС авторы четко указали, что «основными приложениями перестраиваемых генераторов света является химия возбужденных молекул и спектроскопия» [6]. Экспериментальные исследования, прямо подтверждающие прозрачность этого предвидения, не заставили себя ждать [7, 8]. С тех пор, благодаря интенсивному развитию фемтосекундных источников излучения [9] и разработке более совершенных нелинейно-оптических кристаллов [10], ПГСы и ПУСы превратились в незаменимые лабораторные инструменты, в которых уникальное (5 фс) временное разрешение [11] сочеталось с гибкостью в перестройке частоты излучения от ближнего УФ до ИК диапазона [12]. В настоящее время исследователи широко используют как самодельные ПГСы, обладающие специфическими и зачастую уникальными характеристиками, так и универсальные и простые в использовании коммерческие модели. Оба

типа инструментов представлены в настоящей работе, где фемтосекундные ПУСы, генерирующие излучение в видимом и ИК диапазонах, применяются для исследования процессов генерации и рекомбинации зарядов в активных слоях органических солнечных фотоэлементов.

Прогресс в разработке пластиковых солнечных фотоэлементов привел к созданию полимер-фуллереновых фотовольтаических ячеек с эффективностью преобразования солнечной энергии в диапазоне 4 % – 6 % [13–15]. Одним из ключевых процессов в работе фотоэлемента является преобразование поглощенного фотона в пару разделенных зарядов – процесс, который происходит за времена значительно меньше наносекунды. Кроме того, вероятность рекомбинации зарядов вскоре после их разделения может существенно понизить эффективность фотоэлектрического преобразования. Поэтому значительную роль играет также транспорт зарядов в первые несколько десятков пикосекунд после их образования. Характерные времена, на которых происходят вышеупомянутые процессы, недоступны для большинства традиционных экспериментальных методов – таких, например, как спектроскопия фототока. В то же время оптические методы позволяют получать информацию о динамике фотовозбужденных зарядов даже на более коротких временах.

Одним из методов изучения динамики зарядов в органических молекулах является спектроскопия фотоиндуцированного поглощения (ФИП) [16]. Спектроскопия ФИП основана на том факте, что дополнительный заряд на молекуле вызывает перестройку ее энергетического спектра. В частности, в оптической щели появляются новые разрешенные состояния, которые приводят к возникновению дополнительных полос поглощения в среднем и ближнем ИК диапазонах. Например, хорошо известными признаками заряженных состояний в полупроводниковом полимере МЕН-PPV являются высокоэнергетический (HE) и низкоэнергетический (LE) «поляроны» пики поглощения, лежащие в области 1.3 и 0.5 эВ

А.А.Бакулин, П.Х.М. ван Лоосдrecht, М.С.Пшеничников. Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, the Netherlands; e-mail: A.A.Bakulin@RuG.nl, p.h.m.van.loosdrecht@rug.nl, M.S.Pshenichnikov@RuG.nl
Д.Ю.Паращук. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет; Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: paras@polys.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 27 апреля 2009 г.

соответственно [17] (следуя сложившейся терминологии, будем называть их «поляронными состояниями»).

Спектроскопия ФИП с временным разрешением (с применением пикосекундных [18] и фемтосекундных [19, 20] ПУСов) является уникальным методом изучения фотофизики органических молекул. В качестве источников излучения обычно используют пару синхронизованных по времени ПУСов. Один из них генерирует импульс накачки в видимой области, тогда как второй – задержанный импульс, использующийся для зондирования динамики концентрации заряженных состояний в образце по поглощению в поляронных полосах ФИП. Дополнительные возможности открываются в случае использования поляризационно-чувствительного варианта спектроскопии ФИП [21], в котором индуцированная анизотропия может использоваться для определения локализации возбужденных состояний. Однако до сих пор такая техника не получила широкого распространения при изучении динамики поляронных состояний.

В настоящей работе на примере трех смесей сопряженного полимера с органическими акцепторами показаны возможности использования двухцветной сверхбыстрой спектроскопии для определения эффективности генерации зарядов в донорно-акцепторных смесях на основе полупроводниковых (сопряженных) полимеров. Кроме того, продемонстрировано, что поляризационно-чувствительные фемтосекундные измерения могут дать дополнительную информацию о локализации возбужденных состояний в полимере.

2. Образцы

В настоящей работе использовались смеси полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) с тремя органическими акцепторами: 1,5-динитроантрохиноном (DNAQ), 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) и растворимой производной фуллерена C_{60} (PCBM). Каждое из веществ растворяли в хлорбензоле с концентрацией 2 г/л, затем растворы полимера и акцептора смешивали в весовых соотношениях 1 : 0.3 для TNF и DNAQ и 1 : 0.2 для фуллерена. Из получившихся растворов методом полива на гори-

зонтальную подложку из фторида кальция приготавливались пленки толщиной ~ 200 нм.

На рис.1 представлены спектры поглощения МЕН-PPV и смесей МЕН-PPV – фуллерен, МЕН-PPV – DNAQ, МЕН-PPV – TNF. Спектры поглощения акцепторов не показаны, т. к. их экстинкция в данной области спектра незначительна. Спектр поглощения смеси МЕН-PPV – фуллерен фактически повторяет спектр поглощения полимера. Напротив, спектры смесей МЕН-PPV – DNAQ и МЕН-PPV – TNF демонстрируют значительный сдвиг края поглощения по сравнению со спектром полимера и появление дополнительного плеча поглощения в красной и ближней ИК областях спектра. В работах [22, 23] эти изменения объяснялись формированием комплекса с переносом заряда (КПЗ) в смеси донора и акцептора.

3. Методика эксперимента

Спектрохронография ФИП была реализована в двух различных вариантах экспериментальных установок, оптимизированных для достижения широкой перестройки ИК излучения и для получения высокого временного разрешения. Первая установка была создана на базе коммерческого фемтосекундного усилителя света на кристалле сапфира (Hurricane, Spectra-Physics) и двух коммерческих ПУСов (TOPAS, Light Conversion), работающих соответственно в видимом (500 – 700 нм) и ИК (1.3 – 20 мкм) диапазонах. Импульсы первого усилителя служили для возбуждения, а второго – для зондирования образца. Поляризации обоих пучков были линейными и идентичными. Ширина кросс-корреляционной функции для импульсов накачки и зондирования не превышала 400 фс.

Вторая экспериментальная установка обладала значительно более высоким временным разрешением (менее 100 фс) и лучшим отношением сигнал/шум, но без возможности значительной перестройки частоты зондирующего излучения [24]. Собранный в нашей лаборатории многопроходный оптический усилитель на кристалле титаната сапфира использовался для накачки двух самодельных ПУСов: неколлинеарного параметрического усилителя света (НПУС) видимого диапазона, генерирующего импульсы возбуждения (40 фс, до 1 мкДж в импульсе), и параметрического усилителя с трехкаскадной инфракрасной накачкой для генерации зондирующего ИК излучения [25]. Зондирующие импульсы мощностью 50 нДж и длительностью ~ 70 фс, генерированные этим усилителем, имели фиксированную частоту 3300 см^{-1} , соответствующую максимуму поляронной полосы LE. Поляризация зондирующего импульса была повернута на 45° по отношению к поляризации импульса возбуждения. После прохождения через образец одна из компонент импульса зондирования (параллельная или перпендикулярная поляризации накачки) выделялась при помощи тонкого поляризатора-решетки (контраст 1 : 100) и регистрировалась охлаждаемым фотоприемником на антимолибдате индия. Все измерения были проведены при комнатной температуре образца в атмосфере азота.

Для удобства интерпретации поляризационных экспериментов изотропный отклик системы ΔT_{iso} и фотоиндуцированная анизотропия $r(t)$ рассчитывались из параллельных и перпендикулярных сигналов пропускания образца при помощи следующих выражений [26]:

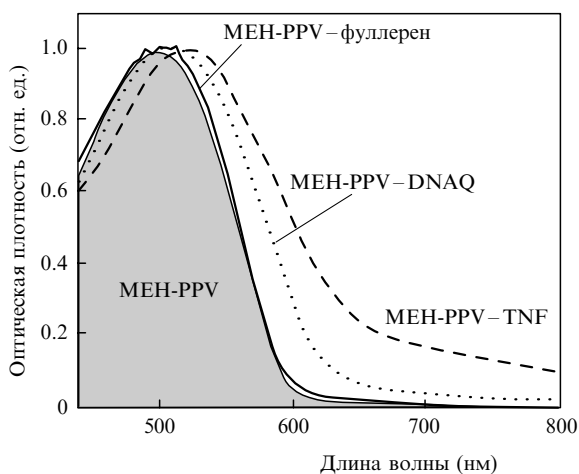


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения исследуемых образцов: смесь МЕН-PPV : фуллерен = 1 : 0.2 (сплошная кривая), смесь МЕН-PPV : DNAQ = 1 : 0.3 (пунктир) и смесь МЕН-PPV : TNF = 1 : 0.3 (штриховая кривая). Выделенная область соответствует спектру поглощения пленки чистого полимера.

$$\Delta T_{\text{iso}}(t) = \frac{\Delta T_{\parallel}(t) + 2\Delta T_{\perp}(t)}{3}, \quad (1)$$

$$r(t) = \frac{\Delta T_{\parallel}(t) - \Delta T_{\perp}(t)}{3\Delta T_{\text{iso}}(t)}, \quad (2)$$

где ΔT_{\parallel} и ΔT_{\perp} – компоненты, отвечающие импульсу зондирования с поляризацией, параллельной и перпендикулярной поляризации накачки. Для случая однородного ансамбля не взаимодействующих диполей в изотропной среде индуцированная анизотропия убывает от начального (максимального) значения 0.4 до нуля (когда неоднородность в ориентации диполей полностью утрачена, например в результате их вращательной динамики). Изотропный сигнал, в котором эффекты ориентации диполей полностью исключены, демонстрирует в таком случае лишь релаксацию фотоиндуцированной населенности состояний.

4. Результаты

На рис.2 показан типичный отклик смеси МЕН-PPV – DNAQ после накачки в полосу поглощения КПЗ на длине волны 650 нм. По горизонтальным осям отложены время задержки между импульсами возбуждения и зондирования и частота соответствующего импульса зондирования. Видно, что фотовозбуждение смеси приводит к появлению двух ярко выраженных полос ФИП на частотах 1000 и 3000 см^{-1} . Низкочастотную полосу обычно связывают с изменением амплитуды и частоты дипольного момента ИК активных вибрационных мод сопряженного полимера (IRAV) [19, 27]. Полоса поглощения на 3000 см^{-1} соответствует электронному переходу LE внутри запрещенной зоны и также является признаком наличия заряженных состояний, в полимере [17] (см. вставку на рис.2). Еще одна полоса поглощения, характерная для заряженных состояний, – поляронный пик HE – расположена в области 10000 см^{-1} (лежит вне доступного спектрального окна). После практически мгновенного появления сигналы ФИП начинают убывать с одинаковыми временными константами, что свидетельствует об их одинаковой природе: модификация энергетического спектра полимера происходит под влиянием избыточного заряда.

Спектр ФИП не показывает заметной спектральной динамики, например сдвига или уширения пиков поглощения. Следовательно, изменения в эффективном сечении поглощения поляронных состояний можно считать незначительными [24]. В этом случае абсолютная величина сигналов ФИП прямо пропорциональна концентрации заряженных состояний в пленке, а временные изменения сигналов ФИП (как функция задержки между импульсами возбуждения и зондирования) отражают процессы генерации и рекомбинации зарядов. Поскольку поляронный пик LE является наиболее выраженным в спектре ФИП, в дальнейших исследованиях мы сконцентрируемся на его поведении при изучении динамики фотогенерации зарядов в сопряженном полимере.

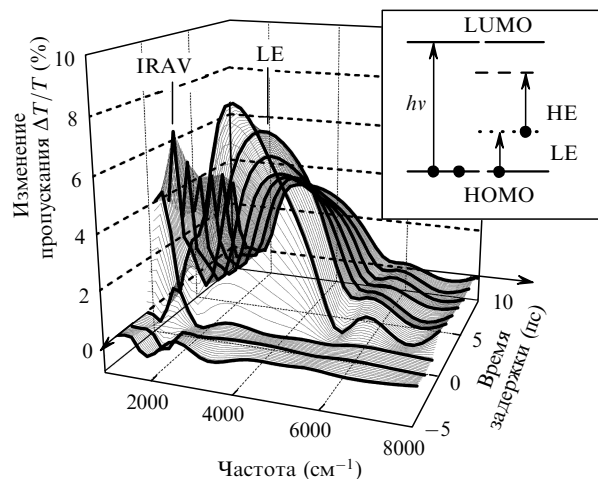


Рис.2. Отклик ФИП для смеси МЕН-PPV – DNAQ после возбуждения на длине волны 650 нм. Указаны полосы поглощения IRAV и LE полимера МЕН-PPV, связанные с появлением зарядов (поляронный пик HE на частоте 10000 см^{-1} находится вне исследуемого спектрального диапазона). На вставке показана энергетическая диаграмма поляронных переходов; HOMO (LUMO) соответствуют уровню энергии верхней (нижней) заполненной (незаполненной) молекулярной орбитали, круги иллюстрируют заполнение молекулярных орбиталей, соответствующее поляронному состоянию молекулы, стрелками показаны оптические переходы.

На рис.3 представлены результаты экспериментов для трех донорно-акцепторных смесей. Смесь полимера с фуллереном возбуждали в области максимума линии поглощения полимера (на длине волны $\lambda = 540$ нм), а смеси полимера с DNAQ и TNF – в полосу КПЗ (на $\lambda = 650$ нм). На рисунках верхнего ряда изображены изменения пропускания $\Delta T/T$ параллельных и перпендикулярных накачке компонент отклика ФИП, непосредственно измерявшихся в эксперименте. Значительное различие между амплитудами параллельной и перпендикулярной компонент указывает на то, что отклик ФИП сильно анизотропен, т. е. существует корреляция между дипольными моментами переходов, отвечающих поглощению полимера (возбуждению экситона) и поглощению полярона. Наличие подобной корреляции, как будет показано ниже, открывает широкие возможности для изучения миграции заряженных состояний [24, 28]. С другой стороны, анизотропию отклика необходимо учитывать при использовании амплитуд сигналов ФИП для оценки концентрации фотовозбужденных зарядов.

На рис.3 (средний ряд) показан изотропный отклик исследуемых образцов, рассчитанный по формуле (1). Во всех образцах отклик ФИП появлялся сразу после возбуждения, что соответствует мгновенной (в пределах разрешения эксперимента) фотогенерации зарядов. Затем сигнал ФИП начинал убывать со временем, что разумно связать с уменьшением концентрации зарядов в пленке в результате их рекомбинации. Видно, что для смеси МЕН-PPV – фуллерен уменьшение сигнала ФИП в пер-

Табл.1. Параметры модели для экспериментальных данных, представленных на рис.3.

Акцептор	Изотропная компонента ФИП				Анизотропия			
	$A_1(T_1)$	$A_2(T_2)$	$A_3(T_3)$	A''_0	r_0	$a_1(\tau_1)$	$a_2(\tau_2)$	r''_0
TNF	0.31 (0.3 пс)	0.43 (5.8 пс)	0.26 (22 пс)	0.03	0.29	0.2 (0.7 пс)	0.8 (0.6 нс)	0.4
DNAQ	0.32 (0.3 пс)	0.45 (3.5 пс)	0.23 (35 пс)	0.08	0.29	–	0.95 (> 1 нс)	0.4
фуллерен	0.22 (3.5 пс)	0.31 (30 пс)	0.47 (> 1 нс)	–	0.18	0.53 (0.5 пс)	0.47 (50 пс)	–

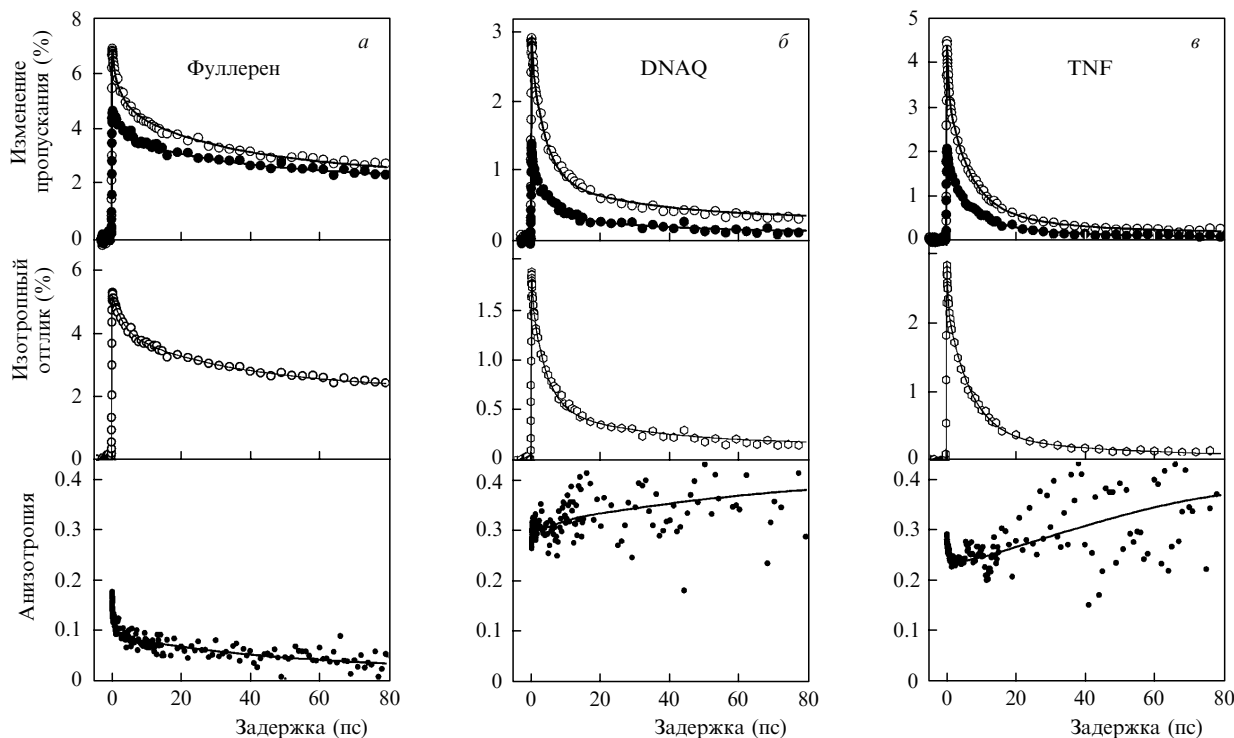


Рис.3. Кинетики ФИП для смеси МЕН-PPV – фуллерен при возбуждении на длине волны 540 нм (а) и для смесей МЕН-PPV с DNAQ (б) и TNF (в) при возбуждении на 650 нм. Показаны измеренные поляризационные компоненты кинетик с параллельной (○) и перпендикулярной (●) поляризациями относительно поляризации накачки (верхний ряд рисунка), а также рассчитанные по формулам (1) и (2) изотропный (средний ряд) и анизотропный (нижний ряд) отклики. Линии – аппроксимация экспериментальных данных моделью, описанной в тексте.

вые 100 пс сравнительно невелико и, следовательно, значительная часть возбужденных зарядов является долгоживущей (табл.1). Напротив, кинетики ФИП для смесей полимера с DNAQ и TNF характеризуются быстрым убыванием отклика, а значит, быстрой рекомбинацией фотовозбужденных зарядов. Лишь небольшая часть поляронных состояний (10 % и 5 % для DNAQ и TNF соответственно) существует дольше 100 пс.

Временные зависимости анизотропии, рассчитанные из экспериментальных данных по формуле (2), представлены в нижнем ряду рис.3. В смеси МЕН-PPV – фуллерен анизотропия непосредственно после возбуждения невелика – около 0.17. Кроме того, на временных масштабах ~ 0.5 и 50 пс она продолжает падать. Низкий уровень анизотропии указывает на то, что наблюдаемый отклик отвечает поляронным дипольным моментам переходов, которые в среднем беспорядочно ориентированы относительно дипольного момента экситонного перехода. Угол между дипольными моментами поляронного и экситонного переходов на одном и том же сегменте сопряженной цепи не превышает 20° (см. ниже). Вращательная и торсионная динамика цепей полимера в пленке сильно затруднена, поэтому пространственные изменения положения хромофора не могут быть ответственны за потерю анизотропии на пикосекундном временном масштабе. Таким образом, низкий уровень анизотропии свидетельствует о том, что зондируемый и возбуждаемый переходы принадлежат различным хромофорам (сопряженным сегментам полимера). Иначе говоря, возбужденное состояние быстро делокализуется. Два различных масштаба времен, наблюдаемых в динамике анизотропии, указывают на два различных механизма делокализации. На основании литературных данных можно ожидать, что быстрая (менее 0.5 пс) компонента деполаризации соот-

ветствует движению экситона по цепи полимера, а медленная (50 пс) – диффузии поляронного состояния [29].

Анизотропия в смесях, в которых наблюдалось формирование КПЗ (МЕН-PPV – TNF и МЕН-PPV – DNAQ), значительно выше, чем в смеси МЕН-PPV – фуллерен (рис.3, б, в). В частности, начальное значение анизотропии $r_0 \approx 0.3$ близко к максимально возможному значению 0.4. Разница между наблюдаемым непосредственно после возбуждения значением и предельной величиной определяет максимальный угол между экситонным и поляронным дипольными моментами переходов. Так, $r_0 \approx 0.3$ соответствует [26] среднему углу в 20° между экситонным и поляронным диполями одного и того же сегмента сопряжения полимерной цепи. Следует отметить, что это верхняя оценка, т. к. начальная потеря анизотропии может быть также связана с быстрой делокализацией заряженных состояний в пределах нескольких сегментов сопряжения [23]. В целом относительно высокая начальная анизотропия указывает на то, что процесс разделения зарядов происходит, скорее всего, на том же сегменте цепи полимера, где произошло фотовозбуждение. Это хорошо согласуется с моделью Милликена [30], которая предполагает непосредственное разделение зарядов при возбуждении в полосу поглощения КПЗ. Небольшое ($\sim 20\%$) падение анизотропии на временах около 1 пс, наблюдаемое в смеси МЕН-PPV – TNF, сложно объяснить однозначно. Оно может быть связано как с деформацией вовлеченного в КПЗ сопряженного сегмента после его возбуждения, так и с частичной делокализацией заряженных состояний.

Возрастание анизотропии в КПЗ спустя несколько пикосекунд можно было бы интерпретировать как спонтанное упорядочение системы, если бы это не противоречило здравому смыслу. Следовательно, рост анизотро-

пии со временем не может быть объяснен в приближении однородного ансамбля диполей. С другой стороны, наблюдаемые эффекты могут проявляться в результате интерференции откликов от различных подансамблей, поскольку анизотропия является неаддитивной величиной и как таковая должна рассматриваться в совокупности с изотропным откликом. Ниже представлена модель для адекватного описания экспериментальных результатов.

5. Моделирование и обсуждение анизотропии ФИП

Будем считать амплитуду сигнала ФИП пропорциональной концентрации зарядов в исследуемом образце. Полную концентрацию зарядов N разделим на два подансамбля – N' и N'' :

$$N(t) = N'(t) + N''(t). \quad (3)$$

В соответствии с экспериментальными результатами временную динамику первого подансамбля представим набором экспоненциальных кинетик, отвечающих динамике изотропных и анизотропных сигналов:

$$N'(t) = A_1 \exp(-t/T_1) + A_2 \exp(-t/T_2) + A_3 \exp(-t/T_3), \quad (4)$$

$$R'(t) = r_0[a_1 \exp(-t/T_1) + (1 - a_1) \exp(-t/T_2)]. \quad (5)$$

Здесь переменные A_i ($A_3 = 1 - A_1 - A_2$) – нормированные амплитуды, а T_i – времена релаксации различных компонент изотропных сигналов; r_0 – начальное значение фотоиндуцированной анизотропии; a_i и τ_i – амплитуды и времена релаксации компонент анизотропных сигналов.

Второй подансамбль заряженных состояний будем считать долгоживущим (на масштабе времен эксперимента) и сохраняющим постоянную величину анизотропии:

$$N''(t) = A''_0, \quad (6)$$

$$R''(t) = r''_0. \quad (7)$$

В таком случае параллельная ($\Delta T_{\parallel}(t)$) и перпендикулярная ($\Delta T_{\perp}(t)$) компоненты отклика ФИП могут быть выражены следующим образом:

$$\Delta T_{\parallel}(t) = A\{N'(t)[1 + 2R'(t)] + N''(t)[1 + 2R''(t)]\}, \quad (8)$$

$$\Delta T_{\perp}(t) = A\{N'(t)[1 - R'(t)] + N''(t)[1 - R''(t)]\}, \quad (9)$$

где A – нормировочный коэффициент. Используя формулы (1) и (2), можно получить выражения для изотропного отклика и величины анизотропии:

$$\Delta T_{\text{iso}}(t) = A[N'(t) + N''(t)], \quad (10)$$

$$r(t) = \frac{N'(t)R'(t) + N''(t)R''(t)}{N'(t) + N''(t)}. \quad (11)$$

Как видно из формулы (10), изотропный отклик не зависит от динамики анизотропии (например, от пере-

ориентации дипольного момента зондируемых переходов). Напротив, анизотропия отклика ФИП, рассчитанная по формуле (11), зависит как от ориентационной динамики, так и от кинетики населенности. Следовательно, в случае распределения наблюдаемых величин по нескольким подансамблям с разной динамикой концентрации зарядов анизотропию необходимо анализировать только с учетом кинетики населенности.

Учитывая сложность системы, при моделировании экспериментальных результатов мы использовали процедуру одновременной аппроксимации параллельной и перпендикулярной компонент сигнала и анизотропии. Соответствующие экспериментальные кинетики и рассчитанная по ним анизотропия были аппроксимированы теоретическими зависимостями, полученными из выражений (8), (9) и (11) после свертки с временной аппаратной функцией экспериментальной установки (функция Гаусса с шириной на полувысоте 100 фс). Анализ показал, что включение анизотропии в моделирование значительно стабилизирует процедуру аппроксимации, в особенности на длительных временах задержки, где абсолютная величина сигналов ФИП мала. Результаты моделирования показаны линиями на рис.3, а параметры модели приведены в табл.1.

Модель, использованная для интерпретации кинетик сигналов ФИП в КПЗ, предполагает наличие двух различных подансамблей зарядов. В рамках предложенной модели все поляронные состояния демонстрируют высокую начальную анизотропию. Большинство из них (90 % – 95 %) имеют начальную анизотропию $r_0 = 0.3$ (в результате частичной делокализации) и практически полностью рекомбинируют в первые 50 пс. При этом небольшая часть зарядов (5 % – 10 %) сильно локализована в низких по энергии состояниях (ловушках) и поэтому имеет $r'_0 = 0.4$ и долгое время жизни. По мере того как вклад первого ансамбля исчезает в результате рекомбинации, вклад второго начинает доминировать в динамике анизотропии. Это и объясняет рост анизотропии на больших временах, наблюдавшийся в эксперименте (рис.3, б, в).

6. Выводы

В настоящей работе показано, как сверхбыстрая спектроскопия может использоваться для изучения динамики зарядов в полупроводниковом полимере. Изотропный сигнал ФИП содержит информацию о концентрации заряженных состояний в пленке полупроводникового полимера. Начальная анизотропия отклика отражает уровень локализации заряженных состояний. В то же время анализ анизотропии на временах более 10 пс затруднен вследствие ее неаддитивного характера. Поэтому в случае, когда ансамбль зарядов сильно неоднороден по свойствам, динамики изотропного и анизотропного отклика должны анализироваться совместно.

Авторы признательны В.В.Красникову за обсуждение результатов, Д.Фишману и М.Донкеру за помощь в экспериментах с ПГСами TOPAS, а также Г.Анни за идею эпиграфа.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 08-02-12170-ofi).

Эта статья посвящена памяти С.А.Ахманова, и один из авторов (М.С.П.) хотел бы сделать несколько замечаний личного характера.

Я имел честь сначала учиться, а потом и работать на кафедре общей физики и волновых процессов (ОФивП), руководимой С.А.Ахмановым, с 1979 по 1991 гг. Собственно, на кафедру ОФивП меня, в то время студента 2-го курса физфака МГУ, С.А. привел за руку (в буквальном смысле этого слова) после одной из своих лекций по физической оптике. Тогда, в лаборатории ныне покойного Д.П.Криндача, состоялось мое первое знакомство со сверхбыстрыми лазерами. Несколькими годами позже меня крайне вдохновила публичная лекция С.А. в Доме Ученых, посвященная нелинейной оптической спектроскопии и той уникальной информации, которую с помощью этого метода можно получить о веществе. В итоге два этих ключевых слова – «сверхбыстрый» и «спектроскопия» – произнесенные С.А., стали определяющими в моей научной деятельности. И теперь, спустя уже почти 20 лет, я люблю заходить на кафедру ОФивП в корпус нелинейной оптики, чтобы ощутить эту специальную «ахмановскую» атмосферу и еще раз прикоснуться к тем дверям (см. эпитаф), с которых начинались мои – и не только мои – научные пути.

1. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. *ЖЭТФ*, **43**, 351 (1962).
2. Kingston R.H. *Proc. IRE*, **50**, 472 (1962).
3. Giordmai J.A., Miller R.C. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 973 (1965).
4. Ахманов С.А., Ковригин А.И., Пискарскас, А.С., Фадеев В.В., Хохлов Р.В. *Письма в ЖЭТФ*, **2**, 300 (1965).
5. Akhmanov S.A., Dmitriev V.G., Kovrigin A.I., Khokhlov R.V. *Phys. of Quantum Electronics Conf. Proc.* (1965).
6. Ахманов С.А., Ковригин А.И., Колосов В.А., Пискарскас А.С., Фадеев В.В., Хохлов Р.В. *Письма в ЖЭТФ*, **3**, 241 (1966).
7. Akhmanov A.G., Akhmanov S.A., Khokhlov R.V., Kovrigin A.I., Piskarskas A.S., Sukhorukov A.P. *IEEE J. Quantum Electron.*, **4**, 828 (1968).
8. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. *УФН*, **88**, 439 (1966).
9. Akhmanov S.A., Vysloukh V.A., Chirkin A.S. *Optics of Femtosecond Laser Pulses* (New York: Amer. Inst. of Physics, 1992).
10. Dmitriev G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. *Handbook of Non-linear Optical Crystals* (Berlin: Springer, 1991).
11. Baltuska A., Fuji T., Kobayashi T. *Opt. Lett.*, **27**, 306 (2002).
12. Cerullo G., De Silvestri S. *Rev. Sci. Instr.*, **74**, 1 (2003).
13. Peet J., Kim J.Y., Coates N.E., Ma W.L., Moses D., Heeger A.J., Bazan G.C. *Nature Mater.*, **6**, 497 (2007).
14. Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A.J. *Science*, **317**, 222 (2007).
15. Парашук Д. Ю., Кокорин А. И. *Рос. хим. эс.*, **LII**, 107 (2008).
16. Sariciftci N.S., Smivowits L., Wu R., Gettinger C., Heeger A.J., Wuld F. *Phys. Rev. B*, **47**, 13835 (1992).
17. Wei X., Vardeny Z.V., Sariciftci N.S., Heeger A.J., *Phys. Rev. B*, **53**, 2187 (1996).
18. Ахманов С.А., Борисов А.В., Данелюс Р.В., Пискарскас А.С., Разживин А.П., Самуилов В.Д. *Письма в ЖЭТФ*, **26**, 655 (1977).
19. Moses D., Dogariu A., Heeger A.J. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 356 (2000).
20. Sheng C.-X., Tong M., Singh S., Vardeny Z.V. *Phys. Rev. B*, **75**, 085206 (2007).
21. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
22. Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Golovnin I.V., Parashuk D.Yu., Triebel M.M., Tolstov I.V., Frankevich E.L., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. *Synthetic Metals*, **147**, 221 (2004).
23. Bruevich V.V., Makhmutov T.S., Elizarov S.G., Nechvolodova E.M., Parashuk D.Yu. *J. Chem. Phys.*, **127**, 104905 (2007).
24. Bakulin A.A., Martyanov D.S., Parashuk D.Yu., Pshenichnikov M.S., van Loosdrecht P.H.M. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13730 (2008).
25. Yeremenko S., Baltuska A., de Haan F., Pshenichnikov M.S., Wiersma D.A. *Opt. Lett.*, **27**, 1171 (2002).
26. Gordon R.G. *J. Chem. Phys.*, **45**, 1643 (1966).
27. Mizrahi U., Shtrichmana I., Gershoni D., Ehrenfreund E., Vardeny Z.V. *Synthetic Metals*, **102**, 1182 (1999).
28. Muller J.G., Lupton J.M., Feldmann J., Lemmer U., Scharber M.C., Sariciftci N.S., Brabec C.J., Scherf U. *Phys. Rev. B*, **72**, 195208 (2005).
29. Westenhoff S., Beenken W.J.D., Friend R.H., Greenham N.C., Yartsev A., Sundstrom V. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 166804 (2006).
30. Mulliken R.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).