

УДК 535.33

М. РЯТСЕП, Р. КААРЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕСНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НА СВЕТОНАВЕДЕННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ РЕШЕТКАХ

(Представил П. Саари)

### Введение

Метод фотовыжигания устойчивых спектральных провалов [1-4] является мощным инструментом исследования процессов распада фотовозбуждения примесных молекул в твердых низкотемпературных матрицах, имеющих широкие неоднородно уширенные спектры поглощения и испускания. Однако продолжительность цикла выжигания и регистрации провала составляет обычно как минимум 1—100 с, и тем самым определяемые по ширине провала однородные спектральные характеристики и соответствующие времена релаксации возбужденного состояния молекулы могут быть искажены медленными флюктуациями частоты перехода за цикл измерения. Для установления и исключения таких искажений следует провести измерение времен релаксации за более короткий период.

В данной работе показано, что весьма перспективным является метод рассеяния на светонаведенных спектральных решетках (РССР) с использованием наносекундных некогерентных лазерных импульсов с широкими спектрами генерации, который применялся для определения возможного вклада спектральной диффузии в релаксационные характеристики примесных молекул в стеклообразных матрицах, определенных по результатам фотовыжигания спектральных провалов.

Указанный метод назывался раньше методом аккумулярованного фотонного эха с некогерентным светом [5-8] или методом четырехволнового смешивания с временной задержкой [9-11]. Предложенное нами название подчеркивает сходство метода РССР с хорошо известным методом рассеяния на светонаведенных пространственных решетках и на его связь с пространственно-временной голографией [12-14]. Как показано в [13], характерные особенности пространственно-временных голограмм остаются в силе и в случае некогерентных световых полей. Это дает возможность при трактовке РССР опираться на общие и физически наглядные представления, выработанные в пространственно-временной голографии.

В данной работе:

1) исследуются возможности применения метода РССР в условиях насыщения поглощения;

2) на основе результатов по пространственно-временной голографии [13-15] интерпретированы кривые затухания интенсивности сигнала РССР в низкотемпературных примесных системах;



3) измерены времена фазовой релаксации  $T_2$  системы октаэтилпорфин—полистирол при температурах (2,15—1,60 К) и проведено сравнение с результатами, полученными из экспериментов по стационарному выжиганию провалов.

### Описание и анализ особенностей метода рассеяния на светонаведенных спектральных решетках

Метод РССР заключается в следующем. Лазерный импульс разделяется на два импульса, которые направляются на объект под малым углом  $\theta$  и с задержкой  $t_{12}$  относительно друг друга. Если однородная ширина линий молекулярной системы  $\Gamma_{00} \ll 1/t_{12}$ , то такая пара импульсов создает в неоднородно уширенном спектре примесного поглощения синусоидальную решетку пропускания с шагом  $\Delta\nu = 1/t_{12}$ . Эта решетка появляется в результате селективного уменьшения заселенности основного уровня согласно фурье-спектру поглощенных импульсов и сохраняется до тех пор, пока не проходит энергетическая релаксация фотовозбуждения и не восстанавливается первоначальная заселенность основного состояния.

В результате рассеяния третьего, зондирующего импульса на этой частотной светонаведенной решетке с задержкой  $t_{34} = t_{12}$  высвечивается четвертый сигнальный импульс.

По своему характеру сигнальный импульс есть когерентный отклик среды типа стимулированного светового эха [16, 17]. Относительная интенсивность сигнала зависит от глубины модуляции наведенной решетки, которая определяется сверткой фурье-спектра возбуждающих импульсов и однородного спектра поглощения примеси  $K(\omega - \omega_0)$ . Уменьшение шага  $\Delta\nu$  (рост  $t_{12}$ ) и его становление сравнимым с  $\Gamma_{00}$  приводят к увеличению сглаживающего действия однородного спектра  $K(\omega - \omega_0)$  в свертке и соответственно к уменьшению контраста и сигнала. Если форма однородного спектра лоренцева, интенсивность сигнала падает при увеличении  $t_{12}$  экспоненциально [6]

$$I(t_{12}) \sim \exp(-4t_{12}/T_2). \quad (1)$$

Таким образом, по зависимости интенсивности сигнала РССР от задержки  $t_{12}$  между возбуждающими решетку импульсами можно определить время фазовой релаксации  $T_2$ . При этом временное разрешение определяется не длительностью, а временем когерентности импульсов  $\tau_c$  [5, 9, 18]. Следовательно, при помощи наносекундных лазерных импульсов можно провести измерение субнаносекундных и даже субпикосекундных времен  $T_2$ , если только спектральная ширина импульсов  $\Delta\nu \sim 1/\tau_c$  достаточно большая. С изменением плавно задержки  $t_{12}$  эффективное время определения каждой точки на кривой ( $I$ ) может достигать 10—20 нс. Если теперь до прихода следующей тройки импульсов восстанавливается полностью первоначальное состояние образца, исключается влияние более медленных процессов на результат измерения.

Удобным с точки зрения эксперимента свойством РССР является хорошая направленность сигнала согласно условию фазового синхронизма

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_1, \quad (2)$$

где  $\vec{k}_n$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) волновые векторы пары возбуждающих решетку импульсов, зондирующего и эхо-импульсов соответственно.



Из формулы (2) следует, что если меняется очередность возбуждающих импульсов ( $\vec{k}_1 \rightleftharpoons \vec{k}_2$ ), то направление импульса отклика ( $\vec{k}_4$ ) переключается в другую сторону от направления зондирующего импульса (рис. 1).

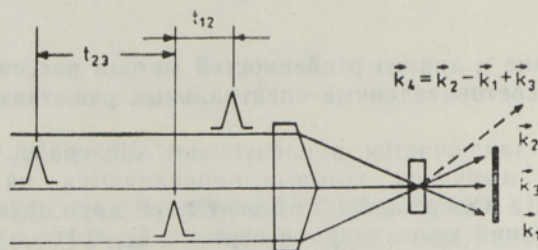


Рис. 1. Геометрия импульсов возбуждения. Направление сигнала РССР  $\vec{k}_4$  зависит от очередности поступления импульсов  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  на образец.

Временные и пространственные характеристики сигнала РССР могут быть объяснены в рамках теории стимулированного светового эха [17]. В данной работе мы постараемся описать поведение сигнала РССР исходя из структуры и свойств индуцированной пространственно-спектральной решетки как линейного фильтра [13, 14]. Под спектральными решетками мы везде подразумеваем решетки, индуцированные по неколлинеарной схеме, описанной на рис. 1, которые обеспечивают угловую селективность рассеяния.

1. Как показано в [12–14], задержка сигнального импульса относительно третьего зондирующего импульса появляется за счет того, что при прохождении зондирующего импульса через образец как линейный фильтр, его спектр преобразуется согласно спектру пропускания индуцированной в образце спектральной решетки. Как уже отмечалось, шаг этой решетки определяется задержкой  $t_{12}$  между возбуждающими решетку первыми двумя импульсами. В итоге, согласно фурье-образу спектра выходного излучения, за зондирующим импульсом с задержкой  $t_{34} = t_{12}$  высвечивается рассеянный решеткой импульс.

2. Направленность сигнала обусловлена дифракцией монохроматических фурье-компонентов зондирующего импульса на скрытой пространственной структуре индуцированных спектральных решеток. Пространственная структура спектральных решеток скрыта в том смысле, что в условиях образования спектральной решетки ( $t_{12} > \tau_c$ ) возбуждающие импульсы не могут интерферировать непосредственно и не формируют в образце пространственную голографическую решетку, наблюдаемую в «белом» свете. Однако анализ показывает, что регулярные пространственные решетки в образце все же существуют для всех фурье-компонентов зондирующего импульса в отдельности. Но начальные фазы этих «монохроматических подрешеток» со слегка различными постоянными решетки раздвинуты таким образом, что интегрально по спектру зондирующего импульса пропускание образца в каждой точке пространства остается одинаковой. В спектральной решетке наблюдается лишь зависимость фазы модуляции от пространственной координаты. В итоге, фурье-компоненты зондирующего импульса дифрагируют на резонансных «монохроматических подрешетках», согласно условию фазового синхронизма (2), хорошо известного из теории дифракционных решеток.



3. Односторонность и переключение направления рассеяния обеспечиваются вкладом в рассеяние фазовой составляющей спектральной решетки, возникающей за счет модуляции показателя преломления среды [13]. Согласно соотношению Крамерса—Кронига, последняя неизбежно сопровождается спектральную модуляцию амплитудного пропускания.

Учет только амплитудной составляющей спектральной решетки приводил бы к выводу о двустороннем рассеянии в направлениях  $\vec{k}_4 = \vec{k}_3 \pm (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ , как и в случае пространственных индуцированных решеток. Однако, если один из компонентов рассеяния (в направлении  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ ) высвечивается с задержкой  $t_{12}$ , то другой компонент (в направлении  $\vec{k}_3 - (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ ) должен появиться с опережением на  $t_{12}$  относительно зондирующего импульса, что не удовлетворяет принципу причинности линейных откликов.

Учет при РССР модуляции как мнимой, так и действительной части диэлектрической проницаемости среды, т. е. учет сопряженности амплитудной и фазовой спектральных решеток устраняет это противоречие и автоматически обеспечивает соблюдение причинности [13, 14],

налагая запрет на рассеяние в направлении  $\vec{k}_4 = \vec{k}_3 - (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ .

Исходя из односторонности рассеяния, переключение направлений рассеяния при изменении очередности возбуждающих решетку импульсов становится очевидным.

В заключение следует еще обратить внимание на некоторые вопросы, немаловажные с точки зрения разработки экспериментальной схемы.

Во-первых, в ходе наведения спектральных решеток наблюдается самодифракция, как и в случае наведенных пространственных голографических решеток, которая, однако, наблюдается только в направлении  $\vec{k}_4 = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ . Таким образом, появляется возможность определения времени фазовой релаксации  $T_2$  по зависимости интенсивности самодифракции от  $t_{12}$ , что позволяет упростить схему эксперимента.

Во-вторых, угол между направлениями возбуждающих сигнал РССР импульсов должен быть достаточно малым, чтобы трехмерность образованной спектральной решетки не привела бы к исчезновению сигнала. Как показано в [13, 14], условие синхронизма, хорошо известное для трехмерных пространственных голографических решеток, допускающее рассеяние только тогда, когда  $\vec{k}_3 = \vec{k}_1$ , т. е. в направлении

$\vec{k}_4 = \vec{k}_2$ , распространяется и на трехмерные спектральные решетки.

В-третьих, применение методики РССР к системам, склонным к фотовыжиганию провалов, требует тщательной проверки и специальных мер предосторожности для исключения влияния процесса выжигания стабильных спектральных провалов в ходе регистрации зависимости сигнала РССР от  $t_{12}$ .

Кроме того, следует учесть процессы насыщения, если интенсивности возбуждения настолько высоки, что приводят к значительному изменению заселенности основного уровня.

### Схема эксперимента

В наших экспериментах возбуждение осуществлялось лазером на красителе (ЛК), который накачивался эксимерным лазером на ХеСl (рис. 2). Импульсы ЛК направлялись в интерферометр типа Майкел-

сона, где формировалась пара импульсов с волновыми векторами  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$ , которые направлялись на объект под углом  $2^\circ$  относительно друг друга и индуцировали там переходную синусоидальную решетку пропускания в полосе примесного поглощения. Задержка между импульсами изменялась при помощи регулируемой линии задержки.

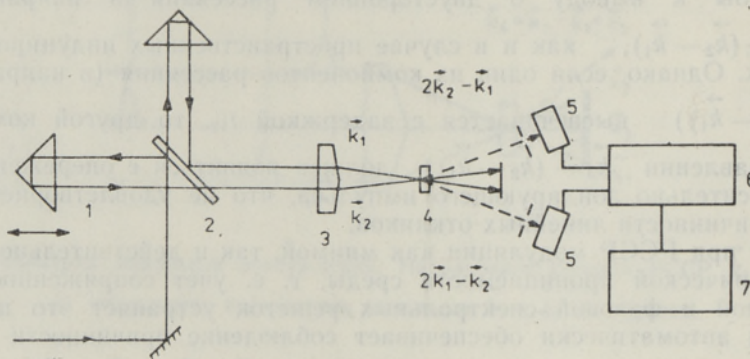


Рис. 2. Схема эксперимента РССР. 1 — линия задержки, 2 — светоделитель, 3 — призма Френеля, 4 — объект в криостате, 5 — фотодиод, 6 — стробирующий усреднитель, 7 — регистрирующее устройство.

Сигнал самодифракции на динамической спектральной решетке в направлении  $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$  выделялся пространственно и падал на фотодиод. Интенсивность сигнала самодифракции в зависимости от задержки  $t_{12}$  регистрировалась при помощи стробирующего усилителя в памяти ЭВМ. Спектральная ширина импульсов ЛК (частота повторения 10 Гц) на длине волны возбуждения  $\lambda = 619$  нм была 2,4 нм. Этому соответствует ширина пика автокорреляционной функции импульсов возбуждения  $\tau_c \approx 0,45$  пс, которая определяет временное раз-

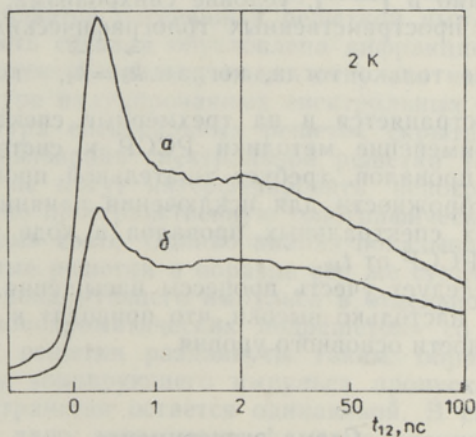


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала РССР от задержки импульсов  $t_{12}$  в образце ОЭП-ПС. Скорость сканирования задержки  $t_{12}$  увеличивалась в 33 раза в точке 2,0 пс. Интенсивности возбуждения:  $a$  —  $I = 3I_s$ ,  $b$  —  $I = 1,5I_s$ , где  $I_s$  — интенсивность насыщения для бесфононной линии.



решение в эксперименте. Пиковая интенсивность возбуждения на образце была 50—15 кВт/см<sup>2</sup>, что обуславливало суммарную дозу облучения до 15 Дж/см<sup>2</sup> за время регистрации кривой затухания. Объектом исследования служила полистироловая пленка с примесью октаэтилпорфина (ОЭП-ПС) толщиной  $\approx 0,5$  мм и оптической плотностью  $D=0,6$ . Объект погружался в гелиевый криостат, где температура на участке  $T < 4,2$  К определялась по давлению паров над уровнем гелия и по калиброванному сопротивлению на участке  $T > 4,2$  К.

Хотя доза облучения была сравнительно большой, сигнал, обусловленный фотовыжиганием стабильных спектральных провалов, не превышал уровня шума и не обнаруживался. Это можно объяснить широким спектром лазерного возбуждения и постоянным перемещением интерференционных максимумов решетки по спектру.

Чувствительность регистрирующей аппаратуры не позволяла нам получать детектируемый сигнал при малых уровнях возбуждения, где заселенность уровней изменяется незначительно и эффекты насыщения не приводят к увеличению скорости затухания сигнала РССР.

В наших условиях возбуждения наблюдалась зависимость скорости затухания сигнала РССР от интенсивности. Поэтому  $T_2$  определялся с учетом параметра насыщения по двум кривым затухания, снятым при разных интенсивностях возбуждения (рис. 3).

### Результаты эксперимента и обсуждение [19, 20]

Полученные кривые затухания сигнала РССР (рис. 3) имеют явно выраженный двухэкспоненциальный характер, обусловленный наличием двух различных процессов дефазировки, соответствующих уширению бесфоновой линии  $\Gamma_{00} \sim 1/T_2$  и образованию фоновного крыла в однородном спектре поглощения [21]. Широкому фоновому крылу соответствует быстрый компонент затухания (рис. 3), а узкой бесфоновой линии — медленный.

Провал в области 1 пс связан с тем, что быстрый компонент затухает быстрее, чем медленный достигает своего максимума.

Соотношение интенсивностей быстрого и медленного компонентов сигнала РССР зависит от фактора Дебая—Валлера и от интенсивности возбуждения, так как интенсивности насыщения поглощения через фоновое крыло и бесфоновую линию могут быть различными (см. рис. 3).

Если интенсивность насыщения [22] обозначить через  $I_s$ , время фазовой релаксации через  $T_2$ , интенсивность возбуждения через  $I$ , то в насыщенной системе время релаксации будет следующим:

$$T'_2 = T_2 / (1 + I/I_s)^{1/2}. \quad (3)$$

Наши экспериментальные результаты были в хорошем соответствии с формулой (3).

На рис. 3 хорошо видны зависимости скорости затухания сигнала и соотношения быстрого и медленного компонентов от интенсивности.

В экспериментах максимальная интенсивность возбуждения была  $I = 3I_s$ , где значение  $I_s$  взято для медленного компонента затухания. Из-за заметного насыщения поглощения и малого угла  $\theta$  между направлениями импульсов наблюдались и высшие порядки рассеяния в направлениях  $\vec{k}_4 = \vec{k}_2 + n(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ , где  $n = 1, 2, 3$ .

На рис. 3 четко наблюдается и сдвиг максимума сигнала от нулевой задержки ( $t_{12} = 0$ ), при которой возбуждающие импульсы пере-



крываются, а также зависимость сдвига от времени фазовой релаксации  $T_2$  (рис. 4).

Такой сдвиг обусловлен ростом сигнала за счет интерференции вкладов от амплитудной и фазовой составляющих пространственно-спектральной решетки при увеличении  $|t_{12}|$  в пределах времени когерентности импульса. В пространственно-временной голографии эта интерференция приводит к большим дифракционным эффективным по сравнению с пространственными амплитудно-фазовыми голограммами [13]. Зависимость сдвига максимума сигнала РССР от  $T_2$ , определяемая конкуренцией рассмотренного механизма роста сигнала с его ослаблением, согласно формуле (1), позволяет по величине сдвига определить значения  $T_2$ , если они одного порядка или меньше времени когерентности возбуждающего света.

С учетом насыщения поглощения по кривым затухания РССР вычислены времена фазовой релаксации  $T_2$  возбужденного состояния октаэтилпорфина в полистироле при температурах  $T=2,15-1,57$  К. Время дефазировки, соответствующее быстрому компоненту затухания ( $T_2=1,4$  пс), не зависело заметно от температуры.

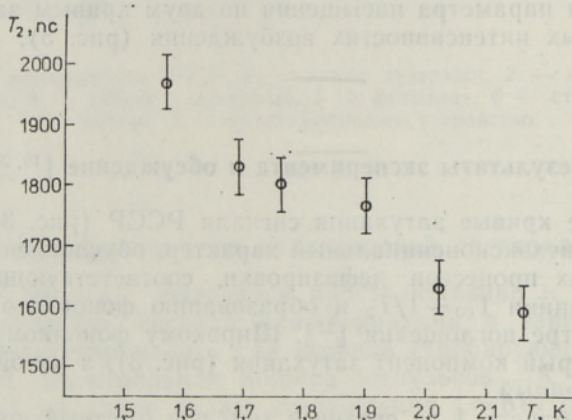


Рис. 4. Температурная зависимость времени фазовой релаксации  $T_2$ .

Сравнение результатов по фотовыжиганию провалов [22] (при  $T=1,5-2,0$  К,  $T_2=0,71-0,49$  нс) указывает на значительный вклад процессов спектральной диффузии в ширину провалов. При  $T=1,5-2,0$  К провалы уширены в  $\sim 3$  раза, хотя теория предсказывает для матрицы полистирола более короткие характерные времена спектральной диффузии, чем время измерения в нашем эксперименте. К сожалению, из-за малости температурного промежутка нельзя было достаточно точно определить закон температурного уширения бесфоновой линии. По нашим результатам можно лишь утверждать, что  $\Gamma(T) \sim T^n$ , где  $0,5 < n < 0,9$ . Кроме того, сравнение с результатами фотовыжигания провалов носит качественный характер, т. к. концентрации примесей в объектах не соответствовали (в нашем объекте концентрация октаэтилпорфина была в  $\sim 3$  раза больше и достигала  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Для получения количественно сравнимых результатов следует провести эксперименты по фотовыжиганию провалов и по РССР с одинаковыми объектами.



## Заключение

В данной работе доказано, что методика рассеяния на светонаведенных спектральных решетках с помощью некогерентных лазерных импульсов является плодотворной при изучении сверхбыстрых процессов релаксации в примесных стеклах. Экспериментально установлено наличие процессов спектральной диффузии в твердом растворе октаэтилпорфина в полистироле при  $T \sim 2\text{K}$  и показана возможность определения времен фазовой релаксации методом РССР в условиях насыщения поглощения.

Авторы выражают благодарность К. К. Ребане за поддержку и постоянный интерес к работе, П. Саари за полезные обсуждения и И. Ренге за приготовление объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. // Письма в ЖЭТФ, 1974, **20**, 474—476.
2. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaya, L. A. // Opt. Commun., 1974, **12**, 191—193.
3. Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V. // Appl. Phys., 1982, **В 29**, 235—250.
4. Friedrich, J., Haarer, D. // Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.), 1984, **23**, 113—140.
5. Beach, R., Hartmann, S. R. // Phys. Rev. Lett., 1984, **53**, 663—666.
6. Asaka, S., Nakatsuka, H., Fujiwara, M., Matsuoka, M. // Phys. Rev., 1984, **А 29**, 2286—2289.
7. Fujiwara, M., Kuroda, R., Nakatsuka, H. // J. Opt. Soc. Amer., 1985, **В 2**, 1634—1639.
8. Defour, M., Keller, J. C., Le Gouët, J. L. // J. Opt. Soc. Amer., 1986, **В 3**, 544—547.
9. Morita, N., Yajima, T. // Phys. Rev., 1984, **А 30**, 2525—2536.
10. Golub, J. E., Mossberg, T. W. // J. Opt. Soc. Amer., 1986, **В 3**, 554—559.
11. Hattori, T., Kobayashi, T. // Chem. Phys. Lett., 1987, **133**, 230—234.
12. Ребане А. К., Каарли Р. К., Саари П. М. // Письма в ЖЭТФ, 1983, **38**, 320—322.
13. Саари П. М., Каарли Р. К., Ребане А. К. // Квант. электроника, 1985, **12**, 672—681.
14. Saari, P., Kaarli, R., Rebane, A. // J. Opt. Soc. Amer., 1986, **В 3**, 527—534.
15. Weiner, A. M., De Silvestri, S., Ippen, E. P. // J. Opt. Soc. Amer., 1985, **В 2**, 654—662.
16. Mossberg, T. W., Kachru, R., Hartmann, S. R., Flusberg, A. M. // Phys. Rev., 1979, **А 20**, 1976—1996.
17. Hesselink, W. H., Wiersma, D. A. // Phys. Rev. Lett., 1979, **43**, 1991—1994.
18. Кузнецова Т. И. // Тр. ФИАН, 1975, **84**, 62—164.
19. Каарли Р. К., Рятсен М. Л. Новые методы лазерной спектроскопии молекул в низкотемпературных средах. Таллин, 1987, 39—40.
20. Каарли Р. К., Рятсен М. Л. Люминесценция молекул и кристаллов. Таллин, 1987, 61.
21. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. Москва, 1968.
22. Gorokhovskii, A. A., Korrovits, V. N., Palm, V. V., Trummel, M. A. Laser Optics in Condensed Matter. Proc. 3rd USSR-USA Symp. Leningrad, 1987 (in press); Gorokhovskii, A. A., Rebane, K. K. Abstracts of the Third International Conference on Unconventional Photoactive Solids. West Germany, Schloss Elman, 1987, 75.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
1/II 1988



# MADALATEMPERATUURILISTE LISANDISÜSTEEMIDE RELAKSATSIOONI- PROTSESSIDE UURIMINE OPTILISELT INDUTSEERITUD SPEKTRAAL- VÕREDELT TOIMUVA HAJUMISE ABIL

On analüüsitud laia spektriga mittekoherentsete laserimpulsside kasutamist lisandisüsteemide ülikiirete relaksatsiooniprotsesside uurimiseks. Kasutades optiliselt indutseeritud spektraalvõrelelt valguse hajumise meetodikat on 10-nanosekundiliste laserimpulssidega saavutatud ajaline lahutus 0,45 ps. Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud spektraalse difusiooni olemasolu  $H_2$ -oktaetüülporfiini lisandiga polüstüroolis, milles on leitud faasirelaksatsiooni kiirused temperatuuridel 1,57—2,15 K. Edasi on näidatud, et meetod on kasutatav ka lisandisüsteemi neeldumise tugeva küllastuse korral, ning on uuritud hajumissignaali iseloomu madalatemperatuuriliste lisandisüsteemide korral.

M. RÄTSEP and R. KAARLI

## RELAXATION PROCESSES IN LOW-TEMPERATURE IMPURITY GLASS STUDIED BY THE METHOD OF SCATTERING FROM TRANSIENT FREQUENCY GRATINGS

This paper analyses the method of scattering from a light-induced spectral grating for measuring ultrafast dephasing times in condensed matter. The time resolution 0.45 ps has been obtained by using temporally incoherent nanosecond dye laser pulses with a smooth and broad spectrum. The homogeneous optical dephasing times ( $T_2$ ) of  $H_2$ -octaethylporphyrin in polystyrene glass was measured at temperatures 1.57—2.15 K and the presence of spectral diffusion has been established. The application of the method in case of high saturation of absorption is considered and the two-exponential character of decay curves is interpreted.