

УДК [535.217 : 535.34] : 539.219.1

Я. КИКАС, К. ХАЛЛЕР

НЕРЕЗОНАНСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПРИМЕСНОЕ СТЕКЛО ПРИ 6 К: ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ И ПОРоговые ЯВЛЕНИЯ В КИНЕТИКЕ ФОТОВЫЖИГАНИЯ

J. KIKAS, K. HALLER. LISANDIKLAASI MITTERESONANTNE LASERMÕJUTUS TEMPERAATUURIL 6 K: HÜSTEREES JA LÄVINÄHTED VALGUSSÄLKAMISE KINEETIKAS

J. KIKAS, K. HALLER. NONRESONANT LASER ACTION ON AN IMPURITY GLASS AT 6 K: HYSTERESIS AND THRESHOLD EFFECTS IN SPECTRAL HOLEBURNING

(Представил К. К. Ребане)

1. Благодаря методам селективной лазерной спектроскопии, особенно методу фотовыжигания спектральных провалов в примесных спектрах [1,2], накоплена богатая экспериментальная информация о (равновесных) процессах в низкотемпературных аморфных средах [3]. Вместе с тем вопрос о влиянии лазерного излучения на аморфные примесные системы, кроме феноменологически относительно тривиального эффекта селективного выжигания [1,4,5], изучен весьма слабо. Отчасти трудности связаны с тем, что монохроматическое лазерное облучение выполняет двоякую роль — как зонд и источник исследуемых процессов. В экспериментах по определению равновесных характеристик (однородных ширин линий, например) последнее влияние обычно пытаются свести к минимуму (ограничения на интенсивность, время и дозу облучения). Имеющиеся сведения о нетривиальном воздействии лазерного излучения на примесные стекла (предположение о светоиндуцированной спектральной диффузии [6], световое стирание спектральных провалов, не коррелирующее с эффективностью примесного поглощения [7]) весьма скудны и не имеют когерентной интерпретации.

В настоящем сообщении обнаружено и исследовано влияние нерезонансного лазерного излучения на кинетику спектрально селективного фотовыжигания примеси тетрацена в аморфной матрице этанола.

2. Насыщенный раствор тетрацена в этаноле (концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л), находящийся в плоскопараллельной кварцевой кювете толщиной 0,2 мм, охлаждался со скоростью ≥ 1 К с^{-1} до температуры 6 К в парах гелия. Образовавшийся при этом оптически качественный образец стеклообразного твердого раствора поддерживался в гелиевом криостате типа УТРЕКС при температуре $6,0 \pm 0,1$ К. Облучение его осуществлялось двумя линиями ($\lambda_1 = 476,5$ нм и $\lambda_2 = 514,5$ нм) аргоновых лазеров (ILA-120 и INNOVA 100-20 соответственно), мощность излучения которых стабилизировалась с точностью $\pm 2\%$. Диафрагмированные лазерные лучи проходили отверстие диаметром 1 мм в поставленной непосредственно перед кюветой маске и выводились из криостата. Возбуждение флуоресценции тетрацена осуществлялось линией λ_1 , попавшей в неоднородную 0—0-полосу $S_1 \leftarrow S_0$ -поглощения примеси (максимум при 475 нм, полуширина ≈ 250 см $^{-1}$). Селективно возбужденная флуоресценция регистрировалась на максимуме выбронной ли-

нии $\nu_{00} = 310 \text{ см}^{-1}$ [8] через двойной монохроматор «Срех 1402» (голографические решетки, ширина щелей $2,5 \text{ см}^{-1}$) в режиме счета фотонов с помощью программируемого многоканального анализатора LP 4900.

3. Интенсивность возбужденной линией λ_1 флуоресценции I_Φ уменьшается со временем из-за процесса фотовыжигания [8, 9] (см. на рисунке кривые 1, 1'). С включением света λ_2 (кривые 3, 3') наблюдается резкий скачок интенсивности флуоресценции I_Φ на Δ_1 . Время скачка меньше 0,2 с (максимально использованное временное разрешение). Поведение сигнала флуоресценции при выключении света λ_2 существенным образом зависит от интенсивности I_2 (сравни кривые 1, 1' на рисунке, а). При $I_2 \leq 2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ наблюдается непрерывный спад интенсивности I_Φ с характерным временем 15–35 с (см. ниже пункт 3.8). При $I_2 \geq 2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ спаду предшествует резкий скачок интенсивности I_Φ на Δ_2 — зависимость $I_\Phi(I_2)$ проявляет гистерезисный характер. Появление скачка Δ_2 имеет ярко выраженный пороговый характер (на вставке рисунка, б приведена зависимость амплитуды скачка от интенсивности света I_2). С появлением скачка Δ_2 коррелирует также насыщение амплитуды скачка Δ_1 при росте I_2 . Зависимость $\Delta_1(I_2)$ (кривая 1 на рисунке, б в промежутке времени от 660 до 730 с) снята линейным по времени сканированием I_2 (кривая 3 на рисунке, б):

Дополнительно нами установлено следующее:

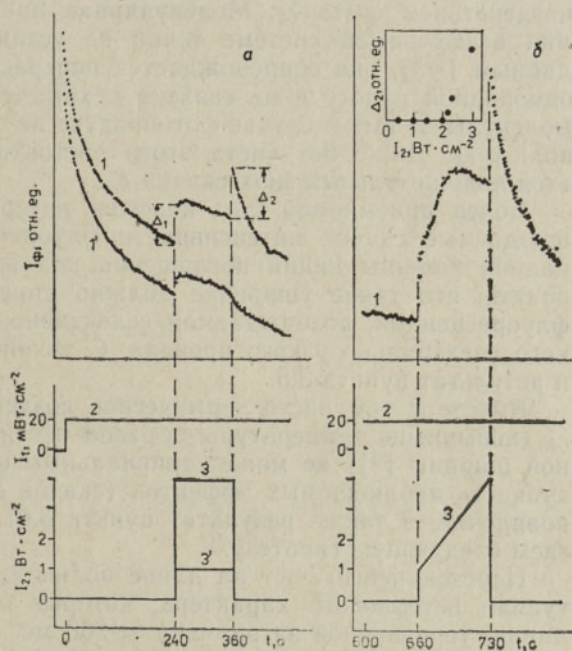
3.1. Облучение только светом с длиной волны λ_2 не вызывает свечения образца и не дает добавки к темновому фону.

3.2. Скачков интенсивности свечения образца не наблюдается после растройки длины волны регистрации на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ в коротковолновую сторону от вибронной линии флуоресценции.

3.3. Не обнаружено длительного послесвечения образца (свечение затухает за время $< 200 \text{ мс}$ после выключения света λ_1).

Временные зависимости интенсивности вибронной ($\nu_{00} = 310 \text{ см}^{-1}$) линии флуоресценции тетрацена в твердом этаноле при бихроматическом лазерном облучении: резонансно в 0–0-полосе ($\lambda_1 = 476,5 \text{ нм}$, $I_1 = 20 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) и вне резонанса ($\lambda_2 = 514,5 \text{ нм}$, $I_2 = 4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (1) и $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (1')) (а). Кривые 1, 1' сдвинуты друг относительно друга в вертикальном направлении. При $t = 240 \text{ с}$ величина I_Φ составляет 45% начального значения ($t = 0$). Временной ход интенсивностей лазеров описывают кривые 2, 3 (соответствуют 1) и 2, 3' (соответствуют 1'). Начало отсчета времени здесь и в части б — момент включения света λ_1 .

Те же временные зависимости при линейном сканировании интенсивности света I_2 от 1 до $4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (б). На вставке приведена зависимость амплитуды второго скачка интенсивности флуоресценции Δ_2 от интенсивности света I_2 .



3.4. Скачок интенсивности Δ_1 и характерный спад после выключения света λ_2 наблюдается и в случае, когда во время его воздействия свет λ_1 был выключен и включался одновременно с выключением света λ_2 .

3.5. Амплитуда скачка Δ_1 зависит от общей дозы облучения светом λ_1 , обнаруживая быстрый рост в начальной стадии облучения, максимум при времени облучения 360 ± 20 с ($I_1 = 20$ Вт·см⁻²) и последующий весьма медленный спад.

3.6. Добавление к раствору примеси, поглощающей излучение λ_2 (родамин 6Ж, концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, оптическая плотность в 0,2 мм слое 0,04), не влияет на наблюдаемые эффекты.

3.7. Медленное ($\leq 0,1$ К·с⁻¹) охлаждение раствора после выдержки в течение двух часов при температуре 150 К, приводящее к образованию сильно потресканного образца, существенно меняет картину. Исчезает скачок Δ_1 , при $I_2 \geq 2$ Вт·см⁻² скачок Δ_2 остается, но время его релаксации увеличивается.

3.8. Скорость спада I_Φ после выключения света λ_2 зависит от I_2 и времени его воздействия. При $I_2 = 1, 2$ и 4 Вт·см⁻² (остальные условия см. на рисунке) характерные времена спада I_Φ составляли 35, 15 и 50 (± 5) с соответственно.

4. Результаты 3.1—3.3 доказывают, что наблюдаемые эффекты имеют действительно место в флуоресцентном излучении молекул тетрацена, возбуждаемых селективно через чисто электронную линию.

Существует ряд причин, не позволяющих объяснить наблюдаемые скачки интенсивности флуоресценции перераспределением заселенностей S_0 и T_1 -состояний под воздействием света $\lambda_2 = 514,5$ нм вследствие T — T -поглощения. Согласно [10], время жизни T_1 -состояния молекулы тетрацена составляет 1 мс, что на 3—4 порядка короче наблюдаемого времени спада I_Φ после выключения света λ_2 . С данной интерпретацией не согласуются также зависимость амплитуды скачка Δ_1 от дозы облучения светом $\lambda_1 = 476,5$ нм (3,5) и положительный знак скачка Δ_2 .

Неудовлетворительным представляется также возможное объяснение эффекта с помощью изменения фотохимического равновесия под воздействием света λ_2 . Молекулярная природа процесса фотовыжигания в изучаемой системе точно не установлена, но, по имеющимся данным [8, 9], она сопровождается перераспределением примеси по неоднородной полосе и не связана с химической трансформацией самой молекулы. В таком случае фотопродукт не способен поглощать на длине волны λ_2 . Даже без учета этого обстоятельства необъяснимым остается положительный знак скачка Δ_2 .

Более приемлемой нам кажется интерпретация, связывающая наблюдаемые скачки интенсивности флуоресценции с изменением однородной ширины линии поглощения под воздействием света λ_2 . Легко понять, что такое уширение должно привести к росту интенсивности флуоресценции, возбуждаемой селективно «на дне» достаточно глубокого спектрально узкого провала. С такой интерпретацией согласуется и результат пункта 3.5.

Вместе с тем чисто термическое воздействие нерезонансного света λ_2 (повышение температуры образца и связанный с ним рост однородной ширины [3]) не может тривиальным образом объяснить всю совокупность наблюдаемых эффектов (скачок Δ_2 и пороговый характер его появления, а также результат пункта 3.6). В связи с этим мы выдвигаем следующую гипотезу.

Нерезонансный свет на длине волны λ_2 индуцирует в стекле флуктуации нетеплового характера, которые обуславливают рост ширины линии, усредненной за времена < 200 мс. Нижний предел для частоты таких флуктуаций по нашим измерениям 5 Гц. С ростом интенсивности

I_2 растет амплитуда флуктуации, что при $I_2 \gg 2$ Вт·см⁻² приводит к образованию новой «фазы», стабилизированной воздействием света λ_2 . Переход сопровождается поглощением определенного количества тепла. Установление температурного равновесия после такого перехода отражается и в кинетике флуоресценции (ср. ход кривых I, I' на рисунке, а после включения света λ_2). При выключении света λ_2 новая «фаза» быстро распадается с выделением тепла. Это обуславливает температурный рост однородной ширины и, как результат, скачок интенсивности флуоресценции Δ_2 . Выяснение микромеханизма предполагаемого светоиндуцированного «фазового» перехода требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rebane, L., Gorokhovskii, A., Kikas, J.* Appl. Phys. B, **29**, № 2, 235—250 (1982).
2. *Rebane, K. K., Rebane, L. A.* In: Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications (Ed. W. E. Moerner), Springer-Verlag, Heidelberg, 1987 (in press).
3. *Rebane, K. K., Gorokhovskii, A. A.* J. Lumin., **36**, № 4/5, 237—250 (1987).
4. *Гороховский А. А., Кикас Я. В.* ЖПС, **28**, № 5, 832—837 (1978).
5. *Jalmukhambetov, A. V., Osad'ko, I. S.* Chem. Phys., **77**, № 2, 247—255 (1983).
6. *Гороховский А. А., Корровитс В. Х., Пальм В. В., Труммал М. А.* Письма в ЖЭТФ, **42**, № 6, 249—252 (1985).
7. *Feary, B. L., Carter, T. P., Small, G. J.* Chem. Phys., **101**, № 2, 279—286 (1986).
8. *Гороховский А. А., Кикас Я. В., Пальм В. В., Ребане Л. А.* ФТТ, **23**, № 4, 1040—1047 (1982).
9. *Hayes, J. M., Small, G. J.* Chem. Phys., **27**, № 1, 151—157 (1978).
10. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/III 1987