

К. К. РЕБАНЕ, В. ПАЛЬМ

УДК 535.34:539.219.1:535.853

## ДОПЛЕРОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УЗКИХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОВАЛОВ В НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ СПЕКТРАХ

K. K. REBANE, V. PALM. DOPPLERI SPEKTROMEETER KITSASTE FOTOKEEMILISTE AUKUDE MÕOTMISEKS MITTENOMOGEENSELT LAIENENUD SPEKTRITES

K. K. REBANE, V. PALM. DOPPLER EFFECT SPECTROMETER FOR MEASUREMENT OF NARROW PHOTOCHEMICAL HOLES IN INHOMOGENEOUSLY BROADENED SPECTRA

Бесфононные линии (БФЛ) в спектрах примесей в твердотельных матрицах при низких температурах обладают исключительно малой однородной шириной и весьма высокими пиковыми интенсивностями (см. [1] и обзоры [2-4]). Однако для обнаружения и использования этого уникального свойства БФЛ в экспериментах необходимо сначала исключить сильное неоднородное уширение, превышающее однородное до  $10^6$  и более раз. За последнее десятилетие разработаны методы лазерной спектроскопии, позволяющие эффективно исключить неоднородное уширение (см. обзоры [3-5]). Для больших молекул в твердотельных поликристаллических матрицах измеряемые экспериментально ширины (уже близкие к однородным) порядка сотых долей  $\text{см}^{-1}$  стали обычными. Эти ширины  $\delta$  имеют тот же порядок величины, что и доплеровский сдвиг частоты  $\Delta\nu$  в оптическом диапазоне при скоростях источника в несколько десятков метров в секунду. Естественно напрашивается мысль, нельзя ли использовать доплеровское смещение для измерения контуров узких и сверхузких БФЛ аналогично тому, как это делается в случае эффекта Мёссбауэра.

Использование доплеровского спектрометра для оптических БФЛ встречает две трудности. Во-первых, в связи с большим неоднородным уширением ( $\Delta \gg \delta \approx \Delta\nu$ ; характерные численные значения для молекулярных систем таковы:  $\Delta \approx 1-1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta \approx 10^{-2}-10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) сдвинутая на  $\Delta\nu \approx \delta$  частота излучения из резонанса с данной БФЛ обязательно попадает в резонанс с поглощением в другой БФЛ в неоднородно уширенной полосе. Во-вторых, если необходимо иметь БФЛ шириной существенно меньше  $1 \text{ см}^{-1}$ , то как излучатель, так и поглотитель должны находиться при температурах жидкого гелия.

Популярным методом исключения неоднородного уширения БФЛ стал метод фотохимического выжигания провала (ФВП) [6, 7] и [3-5]. Суть метода в том, что под действием лазерного луча узкой спектральной ширины  $\delta_L$  ( $\Delta \gg \delta_L \approx \delta$ ) и частоты  $\nu_0$  с подавляющей вероятностью возбуждается та относительно небольшая доля ( $\delta_L : \Delta$ ) молекул, которые имеют чисто электронную БФЛ в резонансе с  $\nu_0$ . Возбуждение этих молекул настолько интенсивно, что в них (или в окружающей их матрице) происходит фотохимическое превращения и их БФЛ исчезают из спектров. В спектре поглощения (точнее, в функции неоднородного распределения [8]) образуется провал, форма которого определяется спект-



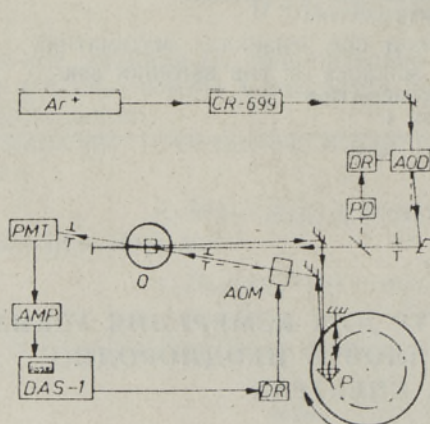


Рис. 1.

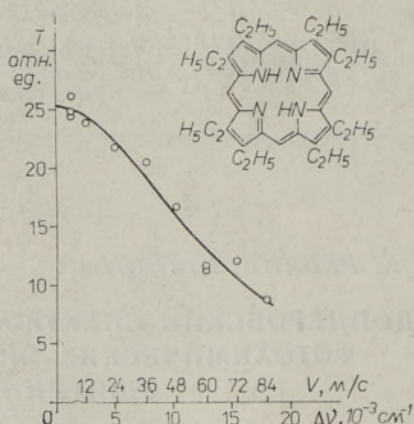


Рис. 2.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки на базе одночастотного лазера на красителе CR-699. AOD — акусто-оптический дефлектор, PD — фотодетектор, DR — блок управления дефлектором — вместе они образуют систему стабилизации мощности лазерного пучка. O — объект, помещенный в гелиевый оптический криостат; P — призмы полного внутреннего отражения, установленные на вращающемся диске (всего 12 шт); AOM — акусто-оптический модулятор; PMT — ФЭУ-79; AMP — усилитель-дискриминатор; DAS-1 — анализатор-импульсов.

Рис. 2. Результаты измерения при 1,5 К зависимости пропускания  $T$   $H_2$ -октаэтилпорфина в полистироловой матрице (концентрация  $\sim 10^{-4}$  моль/л) с выжженным провалом от сдвига  $\Delta\nu$  средней частоты спектра лазера относительно центра провала. Толщина образца 9 мм; оптическая плотность до выжигания на рабочей частоте  $\nu_0$  ( $\lambda_0 = 620,8$  нм):  $d = 1,5$ . Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных точек лоренцевой кривой с центром в точке  $\Delta\nu = 0$  на ЭВМ по методу нелинейных наименьших квадратов, ее полуширина  $\delta_1 = 0,028 \pm 0,006$   $cm^{-1}$ .  $V$  — линейная скорость призмы, обеспечивающая при двукратном отражении соответствующий частотный сдвиг  $\Delta\nu$ .

ральной формой как лазерного луча, так и однородной БФЛ, а также кинетикой процесса выжигания. На начальных стадиях выжигания [5] контур провала представляет собой в хорошем приближении свертку контура лазерного луча с контуром однородной чисто электронной БФЛ.

Открываются возможности однородной БФЛ путем изучения ее изображения — фотохимического выжженного провала (подробнее см. [3, 5]).

Изучение контура ФВП с помощью доплеровского спектрометра позволяет избежать названной выше первой трудности. Образец с провалом представляет собой узкополосный фильтр с полосой пропускания  $\delta_0 \approx \delta_L + \delta \ll \Delta\nu$ , форму которой можно установить путем регистрации интегральной интенсивности света, прошедшего через фильтр дважды, при этом один раз со сдвинутым на  $\Delta\nu$  спектральным составом. Вторую (техническую) трудность можно обойти, если для получения доплеровского сдвига использовать движущееся зеркало, помещенное вне криостата.

В экспериментальной установке (рис. 1.) излучение одночастотного непрерывного лазера CR-699-21 на красителе Rh6G после стабилизации его по мощности дважды проходит через объект, затем подается на вертушку, представляющую собой вращающийся диск с укрепленными по его периметру призмами полного внутреннего отражения. Использование двукратного отражения света частоты  $\nu$  от призмы, движущейся с линейной скоростью  $V$ , позволяет получить сдвиг частоты  $\Delta\nu = 4\nu(V/C)$ . Аппаратное уширение доплеровского модулятора составляет около



0,005  $\Delta\nu$ . Свет с доплеровски сдвинутым на  $\Delta\nu$  спектром пропускается через объект, интенсивность прошедшего излучения регистрируется с помощью системы счета фотонов. Синхронное управление акусто-оптическим модулятором и счетом анализатора импульсов позволяет снизить фон паразитного рассеяния.

Для создания в спектре поглощения объекта спектрально узкого провала он освещался монохроматическим лазерным светом с частотой  $\nu_0$ , шириной линии  $\delta_L$  ( $\delta_L \ll \delta$ ) и интенсивностью  $\sim 10$  мкВт/мм<sup>2</sup> до увеличения пропускания на частоте  $\nu_0$  в 5—10 раз. При этом по данным предварительных измерений провал еще заметно не уширялся, а его форма хорошо аппроксимировалась лоренцианом. После двукратного прохождения спектрально-широкого света через такой провал с полушириной  $\delta_0 \approx \delta$  в его спектре появлялась линия лоренцевой формы с полушириной  $\sim 0,65\delta$ . Зависимость регистрируемого на ФЭУ сигнала от  $\Delta\nu$  должна быть также лоренцевой кривой с центром в точке  $\Delta\nu=0$  и с полушириной  $\delta_1$ , равной сумме полуширин линии и провала:  $\delta_1 \approx 1,65\delta$ .

Для определения  $\delta$  нами снималась зависимость интенсивности регистрируемого света от  $\Delta\nu$ . Широкая линия излучения для прощупывания провала получалась при периодическом сканировании частоты лазера в пределах 0,05 см<sup>-1</sup> с центром на  $\nu_0$ . Интенсивность света на объекте составляла 0,05 мкВт/мм<sup>2</sup>, что позволило избежать заметного дополнительного выжигания. Исходя из полученных результатов, приведенных на рис. 2, имеем  $\delta = 0,017 \pm 0,004$  см<sup>-1</sup>.

Этот метод измерения контуров с помощью эффекта Доплера по настоящему перспективен при измерении сверхузких провалов, шириной меньше ширины выжигающей лазерной линии, получающихся, например, в объектах с большой оптической плотностью [9]. Он применим также при работе с лазерами с низкой долговременной стабильностью и многомодовыми лазерами. Кроме того, доплеровская модуляция частоты лазерного луча представляет самостоятельный интерес в высокоселективной фотохимии и других приложениях.

Авторы глубоко благодарны А. А. Гороховскому за участие в экспериментах, Я. Кикасу за стимулирующее обсуждение и предоставление объекта исследования и Э. Реало за обсуждение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968.
2. Ребане К. К. Ж. прикл. спектроскопии, **37**, вып. 6, 906—922 (1982).
3. Ребане Л. А. Ж. прикл. спектроскопии, **34**, вып. 6, 1023—1035 (1981).
4. Персонов Р. И. Препринт № 14 Института спектроскопии АН СССР, Троицк, 1981; Personov, R. I. In: Modern Problems in Condensed Matter Sciences (ed. V. M. Agranovich, A. A. Maradulin), **4**, North-Holland, Amsterdam, 1983, 556—619.
5. Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V. Appl. Phys., **B29**, 235—250 (1982).
6. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Письма в ЖЭТФ, **20**, 474—479 (1974).
7. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaya, L. A. Opt. Commun., **12**, 191—193 (1974).
8. Авармаа Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **23**, № 3, 238—247 (1974).
9. Кикас Я. В. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1979.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/V 1984