

УДК 535.33

Рейн КААРЛИ, Маргус РЯТСЕП

## ИЗМЕРЕНИЕ СВЕРХКОРОТКИХ ВРЕМЕН ДЕФАЗИРОВКИ В ПРИМЕСНЫХ СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

(Представил П. Саари)

### 1. Введение

При исследовании релаксационных процессов в низкотемпературных примесных матрицах, имеющих неоднородно уширенные спектры поглощения, широко применяются метод стимулированного светового эха [1, 2] и метод фотовыжигания устойчивых спектральных провалов [3, 4]. Весьма перспективным является использование в методе стимулированного светового эха спектрально широких лазерных импульсов с малым значением когерентности  $\tau_c$ . В этом случае временное разрешение метода не ограничено длительностью самих импульсов  $\tau_p$ , а определяется скорее временем когерентности возбуждающих импульсов, т. е. обратной величиной их спектральной ширины  $\tau_c \sim \sigma^{-1}$ . Например, при использовании импульсов, имеющих спектральную ширину в несколько сотен обратных сантиметров, время когерентности равно нескольким десяткам фемтосекунд. Поэтому становится возможным применение сравнительно длительных лазерных импульсов для исследования релаксационных процессов в субпикосекундном масштабе времени.

Этот способ в литературе называется методом рассеяния на светонаведенных спектральных решетках (РССР) [5], методом стимулированного светового эха с некогерентным светом [6–10] или методом четырехволнового смешивания с временной задержкой [11–13].

В настоящей работе данный метод применяется для изучения процессов фазовой релаксации в двух примесных полистироловых пленках. Показано, что в зависимости от ширины спектра возбуждающих импульсов изменяется круг исследуемых характеристик примесной системы.

С помощью метода фотовыжигания устойчивых спектральных провалов (ФСП) определены однородные контуры поглощения примеси, на основе которых интерпретирован двухкомпонентный характер кривых затухания интенсивности сигнала РССР. Проведено также сравнение результатов измерения скоростей фазовой релаксации, полученных из экспериментов методами РССР и ФСП.

### 2. Эксперимент

Эксперимент методом РССР проводили по схеме, приведенной на рис. 1. В качестве источника широкополосного излучения использовался лазер на красителе (ЛК), который накачивался эксимерным лазером на ХеС1. Разные ширины спектра генерации были получены путем модификации резонатора и варьирования его спектральной селективности. При использовании смеси красителей родамин 6Ж и

6-аминофеналенон максимальная ширина линии генерации достигала  $\Delta\lambda=8-10$  нм на длине волны  $\lambda=610-620$  нм. Такому спектру соответствует ширина пика автокорреляционной функции импульсов  $\tau_c \approx 110-130$  фс, которая измерялась по методике неколлинеарной генерации второй гармоники в кристалле KDP.

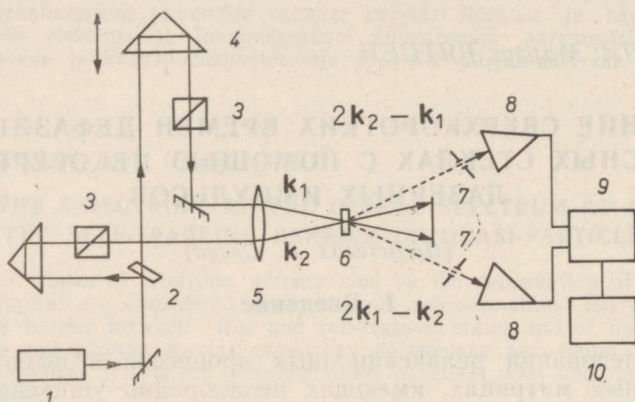


Рис. 1. Схема эксперимента, проведенного методом РССР. 1 — лазер на красителе, 2 — светоделитель, 3 — поляризатор, 4 — линия задержки, 5 — линза, 6 — объект в кристате, 7 — дифрактама, 8 — фотоумножитель, 9 — стробирующий усреднитель, 10 — регистрирующее устройство.

Эксперименты проводились также возбуждающими импульсами при ширинах спектров  $\Delta\lambda=2,4$  и  $1,2$  нм, которым соответствовали ширины пиков автокорреляционной функции  $\tau_c=0,46$  и  $0,94$  пс.

Импульсы ЛК направлялись в интерферометр типа Майкельсона, где формировалась пара импульсов с волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$ , которые направлялись на объект под углом  $2^\circ$  относительно друг друга. Задержка  $t_{12}$  между импульсами изменялась с помощью регулируемой линии задержки. Поскольку длительность импульсов ( $\tau_p \sim 10$  нс) была гораздо больше времени задержки  $t_{12}$  и актуальных для данных объектов времен дефазировки  $T_2$ , то в роли третьего зондирующего импульса применялась задняя часть второго (т. е. задержанного) импульса, которая рассеивалась на спектральной решетке, индуцированной предыдущими частями импульсов.

Если задержан импульс в направлении  $k_1$  ( $t_{12} > 0$ ), то запаздывающий (см. напр., [14]) сигнал рассеяния направлен в направлении  $k_3=2k_2-k_1$ . Если же задержан импульс в направлении  $k_2$  ( $t_{12} < 0$ ), сигнал рассеивается в направлении  $k_4=2k_1-k_2$ . Зависимости интенсивностей сигналов от задержки  $t_{12}$  в направлениях  $k_3$  и  $k_4$  зеркально симметричны и максимумы сигналов сдвинуты в разные стороны относительно точки  $t_{12}=0$ . Согласно [15], при  $T_2 \leq \tau_c$  по смещению между этими двумя симметричными кривыми затухания можно определить время  $T_2$ .

Если форма однородного спектра поглощения примеси лоренцова, интенсивность сигнала РССР падает при увеличении задержки  $t_{12}$  экспоненциально:

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

По этой зависимости можно определить время фазовой релаксации при  $T_2 \gg \tau_c$ .

Сигналы РССР выделялись от возбуждающих импульсов методом пространственного диафрагмирования и детектировались фотоумножи-

телем. Зависимости интенсивностей сигналов от задержки  $t_{12}$  регистрировались с помощью стробирующего усилителя. Для исключения эффекта самодифракции на термической решетке [16], которая может появляться при задержках  $t_{12} \leq \tau_c$ , возбуждающие импульсы были поляризованы перпендикулярно.

Исследовались полистироловые пленки с примесью октаэтилпорфина (ОЭП-ПС) толщиной  $d=0,5$  мм и оптической плотностью  $D=0,6$  и с примесью  $H_2$ -тетратретбутилпорфирина (ТАП-ПС) толщиной  $d=0,2$  мм и оптической плотностью  $D=1,4$ . Объекты погружались в гелиевый криостат, где температура поддерживалась около 2 К. Пиковая интенсивность лазерного возбуждения на образце была 5—10 кВт/см<sup>2</sup>.

### 3. Результаты и обсуждения

#### а. Октаэтилпорфин в полистироле (ОЭП-ПС)

Полученные кривые затухания сигнала РССР в образце ОЭП-ПС при разных значениях времени когерентности возбуждающих импульсов имеют различный вид (рис. 2). При  $\tau_c=0,94$  пс затухание сигнала близко к экспоненциальному. При  $\tau_c=0,46$  пс затухание сигнала РССР явно двухкомпонентное. С еще более меньшим временем когерентности  $\tau_c=0,12$  пс на кривой затухания сигнала в области первых пикосекунд появляются осцилляции с периодом 0,24 пс.

Зависимость сигнала от задержки  $t_{12}$  на рис. 2, а экспоненциальная согласно формуле (1), скорость дефазировки  $T_2 \gg \tau_c$ . Появление двухкомпонентного затухания на рис. 2, б объясняется влиянием двух различных процессов дефазировки в ОЭП-ПС, соответствующих уширению бесфононной линии и образованию фононного крыла в однородном спектре поглощения [17]. Широкому фононному крылу соответствует быстрый компонент затухания, а узкой бесфононной линии — медленный, затухающий по формуле (1). Соотношение интенсивностей быстрого и медленного компонентов сигнала РССР зависит от фактора Дебая—Валлера и от интенсивности возбуждения, так как интенсивности насыщения для фононного крыла и для бесфононной линии в общем случае различные. Для появления быстрого компонента дефазировки  $T_2'$  время когерентности лазерного излучения должно быть достаточно коротким.

По кривым затухания, регистрируемых с импульсами  $\tau_c=0,46$  пс, и учитывая поправку от эффекта насыщения (см. [5]), были определены скорость дефазировки для медленного компонента  $T_2=1,8 \pm 0,1$  нс и для быстрого компонента  $T_2'=1,3 \pm 0,2$  пс (из сдвигов максимумов сигналов  $k_3$  и  $k_4$ ) при температуре  $T=1,8$  К.

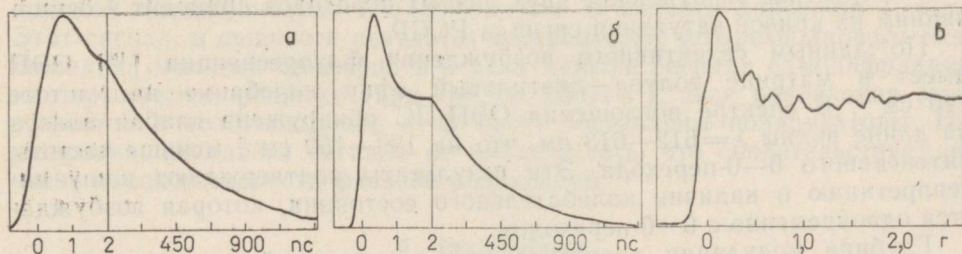


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала РССР от задержки импульсов  $t_{12}$  в образце ОЭП-ПС. Ширина пиков автокорреляционной функции импульсов возбуждения: а —  $\tau_c=0,94$  пс, б —  $\tau_c=0,46$  пс, в —  $\tau_c=0,12$  пс. Скорость сканирования  $t_{12}$  изменялась в точке  $t_{12}=2,0$  пс.

С целью сравнения методов РССР и ФСП проведены эксперименты по фотовыжиганию спектральных провалов в образцах ОЭП-ПС и ТАП-ПС. При сильном выжигании в спектре поглощения ОЭП-ПС появляется контур уширенной бесфононной линии с однородным псевдофононным крылом полушириной  $\sigma_{hp} = 21 \pm 4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, а). Если считать форму крыла гауссовой, то полуширине крыла  $\sigma_{hp} = 21 \text{ см}^{-1}$  соответствует время  $T_2' = 1,0 \text{ пс}$ , что достаточно хорошо согласуется с измеренным значением  $T_2'$ . Некоторое различие результатов обусловлено уширением фононного крыла в эксперименте фотовыжигания провала из-за большой дозы излучения.

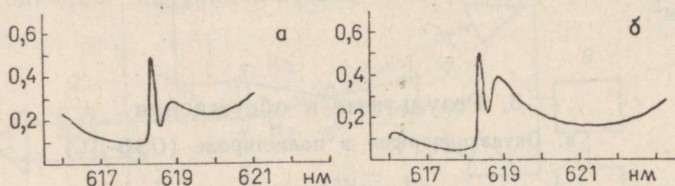


Рис. 3. Спектр пропускания образца после фотовыжигания импульсами  $\lambda = 618,4 \text{ нм}$  с суммарной плотностью энергии  $200 \text{ мДж/см}^2$ . а — ОЭП-ПС, б — ТАП-ПС.

Проанализируем возникновение быстрого компонента  $T_2'$  в спектральном представлении. Если ширина лазерного спектра  $\Delta\omega$  больше ширины фононного крыла  $\sigma_{hp}$ , то при попадании на объект двух возбуждающих импульсов с задержкой  $t_{12} \leq 1/\sigma_{hp}$  в спектре примеси возможно проявление дополнительной модуляции поглощения с шагом  $\Delta\nu = 1/t_{12} \geq \sigma_{hp}$  из-за поглощения через фононное крыло. Этой модуляции соответствует согласно преобразованию Фурье временной отклик длительностью  $T_2' \sim 1/\sigma_{hp}$ . Однако если ширина спектра лазера  $\Delta\omega < \sigma_{hp}$ , то такая модуляция в спектре не проявляется и быстрый компонент сигнала не выделяется.

В эксперименте с импульсами, которые имели еще более широкий спектр, на кривой затухания сигнала появлялись осцилляции (рис. 2, б), а общая скорость затухания быстрого компонента не изменялась. Глубина осцилляции была в заметной зависимости от длины волны возбуждения.

Мы интерпретируем осцилляции следующим образом. Временному периоду осцилляции  $0,24 \text{ пс}$  соответствует в спектральном представлении  $138 \text{ см}^{-1}$ , что является разницей между двумя энергетическими состояниями в примеси ОЭП. Так как спектральная ширина возбуждающего излучения была  $\Delta\omega \approx 230 \text{ см}^{-1}$ , кроме  $0-0$ -перехода ( $\lambda_{00} = 618,4 \text{ нм}$ ) возбуждался и некий другой переход. Такое одновременное когерентное возбуждение двух разных переходов приводит к осцилляциям на кривой затухания сигнала РССР.

По данным селективного возбуждения флуоресценции [18] ОЭП имеет в матрице толуол—диэтиловый эфир колебание на частоте  $140 \text{ см}^{-1}$ . В спектре поглощения ОЭП-ПС обнаружена слабая полоса на длине волны  $\lambda = 612-613 \text{ нм}$ , что на  $130-150 \text{ см}^{-1}$  меньше частоты интенсивного  $0-0$ -перехода. Эти результаты подтверждают нашу интерпретацию о наличии колебательного состояния, которая возбуждается одновременно с  $0-0$ -переходом.

Глубина модуляции должна быть максимальной, если охватывать одновременно лучшим образом оба перехода. В эксперименте максимальная глубина осцилляции регистрировалась на длине волны возбуждения  $\lambda = 616,2 \text{ нм}$ .

В отличие от ОЭП-ПС в образце ТАП-ПС быстрый компонент затухания сигнала РССР более интенсивный (рис. 4). Длительность медленного компонента нам зарегистрировать не удалось из-за малой интенсивности и из-за шумов.

Нами были измерены сигналы РССР в направлениях  $k_3=2k_2-k_1$  и  $k_4=2k_1-k_2$  и определен быстрый компонент дефазировки  $T_2'$  по сдвигу максимумов. Затухания сигналов при возбуждении импульсами  $\tau_c=0,94$  и  $0,46$  пс имеют одинаковой вид. Из сдвигов максимумов было определено в обоих случаях  $T_2'=0,9\pm 0,2$  пс. В эксперименте с  $\tau_c=0,12$  пс было определено аномально быстрое затухание с временем  $T_2'=140\pm 40$  фс.

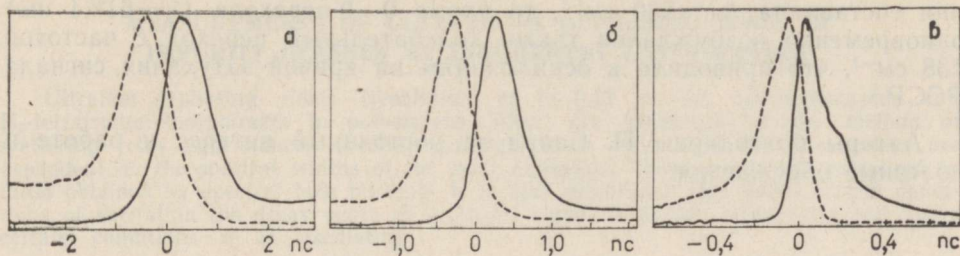


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала РССР  $k_3=2k_2-k_1$  (сплошная линия) и  $k_4=2k_1-k_2$  (пунктир) в зависимости от задержки  $t_{12}$  между импульсами возбуждения  $k_1$  и  $k_2$ . Ширины пиков автокорреляционной функции импульсов возбуждения: а —  $\tau_c=0,94$  пс, б —  $\tau_c=0,46$  пс, в —  $\tau_c=0,12$  пс.

Дефазировку со скоростью  $T_2'=0,9$  пс можно сопоставить с образованием фононного крыла в спектре ТАП-ПС. Из спектра фотовыжигания провала было определено псевдофононное крыло полушириной  $\sigma_{hp}=35\pm 6$  см<sup>-1</sup> (рис. 3, б). Выявлена также интенсивная, уширенная от насыщения бесфононная линия. Поэтому остается непонятным, почему медленнозатухающий компонент сигнала РССР, соответствующий бесфононной линии, малоинтенсивен в сравнении с быстро затухающим компонентом.

Очень быстрое затухание быстрого компонента РССР (рис. 4, в) можно объяснить многоуровневой природой полосы поглощения ТАП-ПС. Если ширина излучения  $\Delta\omega\approx 230$  см<sup>-1</sup>, то одновременно возбуждается несколько переходов, взаимодействие которых приводит к очень быстрому затуханию сигнала РССР. А при  $\Delta\omega\leq 60$  см<sup>-1</sup> ( $\tau_c\geq 0,46$  пс) возбуждается только один переход и затухание соответствует представлению об одном переходе в спектре примеси.

В системе ТАП-ПС измерения были проведены также при комнатной температуре. Сигнал регистрировался только при возбуждении высокой интенсивностью  $I\geq 100$  кВт/см<sup>2</sup> в области задержки  $t_{12}\leq \tau_c$ . Этот сигнал, в сущности результат когерентного четырехволнового смешивания, оказался примерно в 4 раза меньше сигнала самодифракции на термической решетке (при  $I=100$  кВт/см<sup>2</sup>). Для различения этих эффектов в возбуждающие лучи были поставлены поляризаторы. Ни уширения, ни сдвига сигнала не наблюдалось, что свидетельствует об очень высокой скорости фазовой релаксации.

#### 4. Заключение

В данной работе методом РССР измерены времена дефазировки в примесных стеклах ОЭП-ПС и ТАП-ПС, используя при этом наносекундные лазерные импульсы с субпикосекундным временем когерент-

ности ( $\tau_c = 0,12, 0,46$  и  $0,94$  пс). Установлено, что полученные результаты в некоторых случаях зависят от времени когерентности, следовательно, и от спектральной ширины возбуждающих импульсов. Показано, что от выбора ширины спектра возбуждающих импульсов зависит круг исследуемых характеристик примесной системы. Для интерпретации результатов проведены эксперименты по фотовыжиганию спектральных провалов и показано соответствие между этими двумя типами экспериментов. В частности, установлена связь между быстрым компонентом затухания сигнала РССР ( $T_2' = 1,3 \pm 0,2$  пс в ОЭП-ПС и  $T_2' = 0,9 \pm 0,2$  пс в ТАП-ПС) и фоновым крылом ( $\sigma_{kp} = 21 \pm 4$  и  $35 \pm 6$  см $^{-1}$ ) в спектре примесного поглощения. В некоторых случаях зарегистрирован осциллирующий характер затухания сигнала ОЭП-ПС с периодом  $0,24$  пс. Так как спектральная ширина лазерного излучения составляла  $\Delta\omega \approx 230$  см $^{-1}$ , то кроме  $0-0$ -перехода ( $\lambda = 618,4$  нм) одновременно возбуждался также колебательный переход с частотой  $138$  см $^{-1}$ , что приводило к осцилляциям на кривой затухания сигнала РССР.

Авторы благодарны П. Саари за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mossberg, T. W., Kachru, R., Hartmann, S. R., Flusberg, A. M. Phys. Rev., 1979, A 20, 1976—1996.
2. Маныкин Э. А., Самарцев В. В. Оптическая эхо-спектроскопия. М., 1984.
3. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. Письма в ЖЭТФ, 1974, 20, 474—476.
4. Kharlamov, B. M., Personov, R. I., Bykovskaya, L. A. Opt. Commun., 1974, 12, 191—193.
5. Рятсен М., Каарли Р. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 1989, 38, № 1, 58—66.
6. Beach, R., Hartmann, S. R. Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 663—666.
7. Asaka, S., Nakatsuka, H., Fujiwara, M., Matsuoka, M. Phys. Rev., 1984, A 29, 2286—2289.
8. Defour, M., Keller, J. C., Le Gouët, J. L. J. Opt. Soc. Amer., 1986, B 3, 544—547.
9. Рятсен М. Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1989, 38, 449—452.
10. Saiken, S., Nakabayashi, T., Kanematsu, Y., Imaoka, A. J. Chem. Phys., 1988, 89, 4609—4612.
11. Morita, N., Yajima, T. Phys. Rev., 1984, A 30, 2525—2636.
12. Golub, J. E., Mossberg, T. W. J. Opt. Soc. Amer., 1986, B 3, 554—559.
13. Hattori, T., Kobayashi, T. Chem. Phys. Lett., 1987, 133, 230—234.
14. Саари П. М., Каарли Р. К., Ребане А. К. Квант. электроника, 1983, 12, 672—681.
15. Weiner, A. M., De Silvestri, S., Ippen, E. P. J. Opt. Soc. Amer., 1985, B 2, 654—662.
16. Fujiwara, M., Kuroda, R., Nakatsuka, H. J. Opt. Soc. Amer., 1985, B 2, 1634—1639.
17. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. М., 1986.
18. Быковская Л. А., Градюшко А. Т., Персонов Р. И., Романовский Ю. В., Соловьев К. Н., Старухин А. С. Ж. прикл. спектр., 1978, 29, 1088—1098.

Институт физики  
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию  
21/V 1990

## ULILÜHIKESTE DEFASEERUMISAEGADE MÕOTMINE LISANDIKLAASIDES MITTEKOHERENTSETE LASERIMPULSSIDEGA

Kasutades optiliselt indutseeritud spektraalvõredelt valguse hajumise meetodikat, on mõõdetud defaseerumisprotsessi kiiruse oktaetüülporfiini ja H<sub>2</sub>-tetratretbüülpofirasiini lisandiga polüstürooli kiledes ajalise lahutusega kuni 0,12 ps. Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud saadava informatsiooni sõltuvus ergastavate laserimpulsside spektraal-  
sest laiuusest. Saadud tulemusi on võrreldud spektraalsätkamise meetodil määratud defaseerumisaegadega. On näidatud, et teatud kindlatel tingimustel on hajumissignaali ajaline sõltuvus kahekomponendiline ja teatud tingimustel otsisilleeruv.

Rein KAARLI and Margus RÄTSEP

## MEASUREMENTS OF ULTRASHORT DEPHASING TIMES OF IMPURITY GLASSES BY INCOHERENT LASER PULSES

Ultrafast dephasing times (resolution up to 0.12 ps) of octaethylporphin and H<sub>2</sub>-tetratretbüülpofirazin in polystyrene films are measured by the method of scattering from light-induced spectral gratings. It is established that the results are dependent on the spectral widths of the laser excitation. These results are compared to those obtained by spectral hole burning. It is also established that under certain conditions of excitation the decay curve of scattered signal is double exponential and under certain conditions it is oscillating.