

УДК 539.194

ВЛИЯНИЕ КОНЕЧНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ШИРИНЫ ЛАЗЕРНОЙ ЛИНИИ НА КИНЕТИКУ ВЫЖИГАНИЯ СТАБИЛЬНОГО ПРОВАЛА В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

М. А. Дробижев, А. В. Новиков, М. Н. Сапожников

Получены аналитические выражения для роста глубины, ширины и площади провала. Исследовано изменение формы контура провала в зависимости от времени выжигания в случае, когда шириной лазерной линии можно пренебречь. Предложен метод определения характеристик провала, когда ширина лазерной линии сравнима с шириной бесфоновой линии в спектре поглощения. Метод иллюстрируется экспериментами с дикатионом протопорфирина в спиртовой матрице.

Метод выжигания стабильных провалов в спектрах поглощения примесных центров позволяет исследовать процессы релаксации возбужденных состояний и спектральную диффузию в стеклах [1 - 3].

В процессе выжигания провал уширяется вследствие эффекта насыщения поглощения [1, 2]. Поэтому, для получения истинной однородной ширины бесфоновой линии (БФЛ) необходимо проводить экстраполяцию ширины провала к времени выжигания $t = 0$. Измерение линейного участка уширения провала проводилось с достаточной надежностью в немногих случаях [2] и требовало большой чувствительности регистрирующей аппаратуры. Знание полной кинетики выжигания позволяет производить экстраполяцию ширины, используя все экспериментальные точки. Вид полной кинетики других характеристик провала (формы и глубины) дает возможность надежно определить постоянную скорости выжигания провала в случае моноэкспоненциальной реакции и дисперсию скоростей в случае полихронной кинетики [4, 5], а также скорость обратной реакции [6].

Моделирование кинетики уширения бесфононного провала проводилось в ряде работ [4, 6 – 12], однако считалось, что лазерная линия гораздо уже, чем БФЛ. Однако в экспериментах часто применяются лазеры с ширинами линий $0,01 - 1 \text{ см}^{-1}$, которые сравнимы с ширинами БФЛ или превышают их. В работах [13, 14] исследовалось влияние конечной ширины линии выжигающего и регистрирующего лазера на кинетику выжигания всего лишь при одном соотношении ширины лазерной линии и БФЛ. Более детальное исследование было проведено для любых соотношений этих ширин в условиях моноэкспоненциальной реакции [15].

Рассмотрим простейший случай моноэкспоненциальной кинетики при низкой оптической плотности образца без учета возможной обратной реакции и поляризации лазерного излучения. Контур провала в этом случае описывается сверткой [13, 14, 16]

$$H_{zz}(\omega - \omega_L, t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega' - \omega) d\omega' \int_{-\infty}^{\infty} z(\omega' - \omega'' \times \\ \times [1 - \exp\{-k't \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega_L - \omega_0) z(\omega'' - \omega_0) d\omega_0\}] d\omega'' \quad (1)$$

Здесь $S(\omega' - \omega)$ – аппаратная функция регистрирующего прибора; $L(\omega_L - \omega_0)$ – контур лазерной линии; ω_L – частота максимума лазерной линии; $z(\Delta\omega)$ – контур БФЛ; k' – константа скорости выжигания провала.

Будем считать, что БФЛ описывается лоренцианом, что подтверждается в большинстве экспериментов [1 – 3]:

$$z(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma}{\pi} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

а лазерная линия – гауссианом:

$$L(\omega - \omega_L) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_L)^2}{\delta^2}\right). \quad (3)$$

Пусть ширина лазерной линии гораздо меньше ширины БФЛ. Тогда контур лазерной линии в (1) можно представить в виде δ -функции. Введем безразмерную переменную $x = \omega/\gamma$ и положим $x_L = 0$. В этом случае (1) принимает вид (аппаратная функция в (1) легко исключается путем деконволюции):

$$H_{zz}(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{1 + x'^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{kt}{1 + (x - x')^2}\right) \right], \quad (4)$$

где $k = k'/\pi\gamma$. Аналогичное выражение впервые рассматривалось в [7].

Глубина провала описывается в этом случае выражением

$$H_{zz}(0, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{1+x'^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{kt}{1+x'^2}\right) \right]. \quad (5)$$

Площадь провала находим интегрированием выражения (4):

$$A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{kt}{1+x^2}\right) \right] dx. \quad (6)$$

Интегралы, подобные (5) и (6), встречаются в задаче о самопоглощении спектральной линии в газах [17] и легко вычисляются:

$$H_{zz}(0, t) = 1 - e^{-\frac{kt}{2}} I_0\left(\frac{kt}{2}\right), \quad (7)$$

$$A(t) = \pi k t e^{-\frac{kt}{2}} \left[I_0\left(\frac{kt}{2}\right) + I_1\left(\frac{kt}{2}\right) \right], \quad (8)$$

где $I_0(x)$ и $I_1(x)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка соответственно.

Получить строгое аналитическое решение для роста ширины провала не удастся, поэтому воспользуемся следующим приближением. Площадь под спектральным контуром можно представить в виде [18]:

$$A = phC, \quad (9)$$

где p – форм-фактор спектрального контура; h – полная ширина контура на половине высоты; C – максимальная интенсивность спектрального распределения. Таким образом, ширина провала в любой момент времени равна

$$h(t) = \frac{A(t)}{p(t)C(t)}, \quad (10)$$

где $C(t) = H_{zz}(0, t)$ – глубина провала.

Как видно из (4) (см. также [6, 7, 9 – 12]), в начальный момент времени при $t \rightarrow 0$ контур провала описывается лоренцианом с полушириной $h(0) = 4$ (в единицах γ). Разлагая (7) и (8) в ряды и ограничиваясь первыми членами, получим для малых kt : $C(t) = kt/2$ и $A(kt) = \pi kt$. Поэтому $p(0) = \pi/2 \approx 1.571$ в полном соответствии

с форм-фактором для лоренциана [18]. При больших kt для (8) можно воспользоваться аппроксимацией $A(t) \sim 2(\pi kt)^{1/2}$ [17]. В этих условиях ширина провала в спектре поглощения (4) полностью определяется шириной провала в функции неоднородного распределения

$$M_z(x, t) = 1 - \exp\left(-\frac{kt}{1+x^2}\right). \quad (11)$$

Нетрудно показать, что для этой функции $h(t) \rightarrow (kt/\ln 2)^{1/2}$ при $kt \rightarrow \infty$. С учетом того, что $C(t) \rightarrow 1$ при $kt \rightarrow \infty$, получим $p(\infty) = (\pi \ln 2)^{1/2} \approx 1.476$. Таким образом, для всей области kt от 0 до ∞ величина p изменяется не более чем на 6%. Поэтому, выбирая среднее значение $\langle p \rangle = [p(0) + p(\infty)]/2 = 1.52$ и считая p постоянным с точностью до 6%, получаем из (7), (8), (10) для $h(t)$ (в единицах γ) при любых kt :

$$h(t) = \frac{2.1kte^{-\frac{kt}{2}}[I_0(\frac{kt}{2}) + I_1(\frac{kt}{2})]}{[1 - e^{-\frac{kt}{2}}I_0(\frac{kt}{2})]}. \quad (12)$$

Расчет по формуле (12) хорошо совпадает с численным расчетом [6].

В случае сравнимых ширин лазерной линии δ и БФЛ γ аналитические выражения получить не удастся. Однако для приблизительной оценки величин k и γ можно использовать следующий метод. Кинетика выжигания определяется в этом случае отношением γ и δ , равным параметру Фойгта a функции, стоящей в показателе экспоненты в (1). Очевидно, что площадь под кривой (1) не зависит от вида функций $S(\omega' - \omega)$ и $z(\Delta\omega)$, нормированных на 1. Семейство кривых зависимостей A от $\lg(kt)$ для различных значений параметра a , рассчитанное в задаче о самопоглощении спектральных линий в газах [19], приведено на рис. 1. Сравнивая экспериментальную кинетику роста площади провала с этими кривыми, можно определить параметр Фойгта a и константу скорости выжигания k . Ширина БФЛ связана с шириной лазерной линии соотношением $\gamma = a\delta$.

Преимущество этого метода заключается в том, что вид кинетической кривой не зависит от аппаратной функции регистрирующего прибора и при интегрировании контура провала уменьшается случайная погрешность. Однако, если контур БФЛ не лоренцевский, то из роста площади провала ее ширину определить невозможно.

На рис. 1 представлены данные экспериментов по выжиганию провалов в спектре поглощения дикатиона протопорфирина в этанольной матрице лазерами с различными ширинами линий: 1 – ЛЖИ-504 на родамине С с $\delta = 0.7 \text{ см}^{-1}$ и 2 – Coherent CR 699-21 на родамине 6G в многомодовом режиме с $\delta = 0.2 \text{ см}^{-1}$. В первом случае использовался образец с оптической плотностью $D \sim 0.6$, во втором – с $D \sim 0.1$. В обоих случаях

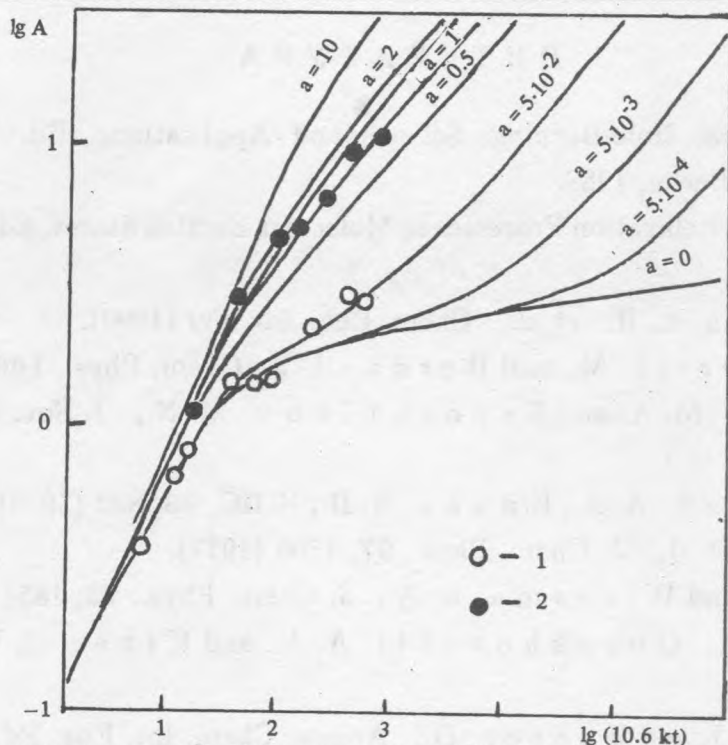


Рис. 1. Кривые роста площади провала при различных значениях параметра Фойгта a . Экспериментальные точки 1 и 2 соответствуют условиям, описанным в тексте. Плотность мощности лазерного излучения на образце в обоих случаях $\sim 15 \text{ мВт/см}^2$. Найденные константы скорости выжигания провала $k_1 \approx k_2 \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

полная ширина провала на полувысоте после деконволюции лазерной линии и аппаратной функции при $t \rightarrow 0$ равна $h \sim 0.9 \text{ см}^{-1}$. Однако, если в случае малой оптической плотности форма провала практически лоренцевская, то при $D \sim 0.6$ его форма описывается функцией Фойгта с преобладанием гауссовой компоненты [15]. Таким образом, полуширина БФЛ при $T = 5 \text{ К}$ равна $\gamma \approx 0.2 \text{ см}^{-1}$, что может быть сразу получено из величины $a = 1$ для кривой роста площади на рис. 1.

Параметр $a \approx 0.05$, найденный для образца с большой оптической плотностью и шириной лазерной линии [15], есть в этом случае отношение лоренцевской составляющей БФЛ к ширине свертки гауссовой составляющей БФЛ с лазерной линией. Поэтому использование лишь кривой роста площади провала недостаточно для определения γ и необходимо исследовать кинетику других характеристик провала [15].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications, Ed. W. E. Moerner, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [2] Völker S., in: Relaxation Processes in Molecular Excited States, Ed. J. Funfschilling, Dordrecht, 1989.
- [3] Narasimhan L. R. et al., Chem. Rev., **90**, 439 (1990).
- [4] Talon H., Orrit M., and Bernard J., Chem. Phys., **140**, 177 (1990).
- [5] Drobizhev M. A. and Sapozhnikov M. N., J. Sov. Laser Res., **14**, 1 (1993).
- [6] Гороховский А. А., Кикас Я. В., ЖПС, **28**, 832 (1978).
- [7] Voelker S. et al., J. Chem. Phys., **67**, 1759 (1977).
- [8] de Vries H. and Wiersma D. A., J. Chem. Phys., **72**, 1851 (1980).
- [9] Rebane L. A., Gorokhovskii A. A., and Kikas J. V., Appl. Phys., **B29**, 235 (1982).
- [10] Friedrich J. and Haarer D., Angew. Chem. Int. Eng. Ed., **23**, 113 (1984).
- [11] Kohler W., Breinl W., and Friedrich J., J. Phys. Chem., **89**, 2473 (1985).
- [12] Kador L., Shulte G., and Haarer D., J. Phys. Chem., **90**, 1264 (1986).
- [13] Kanematsu Y. et al., Chem. Phys. Lett., **147**, 53 (1988).
- [14] Iannone M. A. and Scott G. W., J. Chem. Phys., **89**, 2664 (1988).
- [15] Дробижев М. А., Новиков А. В., Сапожников М. Н., Препринт ФИАН N 79, М., 1989.
- [16] Дробижев М. А., Новиков А. В., Сапожников М. Н., Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11, 26 (1988).
- [17] Cowan R. D. and Dieke G. H., Rev. Mod. Phys., **20**, 418 (1948).
- [18] van de Hulst H. C. and Reesinck J.J.M., Astrophys. J., **106**, 121 (1947).
- [19] Penner S. S. Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Co., Inc., Reading, Mass., 1959.

Поступила в редакцию 19 июля 1993 г.