

# УСИЛЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО ПРОСВЕТЛЕНИЯ *J*-АГРЕГАТОВ ПРИ УДЛИНЕНИИ ИМПУЛЬСА ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Р. В. Марков*<sup>a\*</sup>, *А. И. Плеханов*<sup>a</sup>, *З. М. Иванова*<sup>c</sup>, *Н. А. Орлова*<sup>b</sup>,  
*В. В. Шелковников*<sup>b</sup>, *А. А. Иванов*<sup>c</sup>, *М. В. Алфимов*<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>c</sup> *Центр фотохимии Российской академии наук  
117421, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 февраля 2004 г.

Получены тонкие пленки *J*-агрегатов нового амфифильного тиокарбозианинового красителя бентазольного ряда и исследован нелинейно-оптический отклик молекулярных *J*-агрегатов для фемтосекундных и наносекундных длительностей импульсов возбуждающего излучения. Обнаружено, что с увеличением длительности импульса наблюдается существенный рост нелинейно-оптического отклика *J*-агрегатов, который не может быть описан эффектом насыщения в модели двухуровневой системы. Данный эффект обсуждается с использованием трехуровневой модели, учитывающей образование автолокализованных экситонных состояний в молекулярных *J*-агрегатах.

PACS: 42.65.Az, 71.35.Aa

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхбыстрое нелинейно-оптическое преобразование сигналов базируется на нелинейно-оптических явлениях третьего порядка, когда коэффициенты поглощения и преломления среды зависят от интенсивности излучения. Для эффективного преобразования сигналов необходимы среды, обладающие высокими и одновременно малоинерционными (время отклика менее 1 пс) нелинейно-оптическими коэффициентами, термической и фотохимической стабильностью. В этой связи интерес исследователей в последнее время сосредоточен на наноструктурных материалах, таких как полупроводниковые квантовые ямы и квантовые точки, полисопряженные полимеры, фуллерены, металлические кластеры и др., в которых сочетание требуемых свойств обусловлено их размерностью и дискретностью.

Среди перспективных материалов выделяется класс молекулярных агрегатов или *J*-агрегатов молекул органических красителей [1]. Отличительной чертой *J*-агрегатов является появление при агрегации молекул узкой полосы поглощения, смещенной в низкочастотную сторону относительно полосы поглощения неагрегированных молекул (мономеров). Оптические свойства *J*-агрегатов хорошо описываются моделью экситонов Френкеля (см., например, [2, 3]). Недавние теоретические и экспериментальные работы показали, что молекулярные *J*-агрегаты обладают большой резонансной нелинейно-оптической восприимчивостью третьего порядка [4–7].

*J*-агрегаты представляют собой самоорганизованные квазиодномерные упорядоченные структуры, состоящие из молекул красителя. Трансляционная симметрия и взаимодействие между молекулами обуславливают делокализацию возбуждения одной молекулы по нескольким когерентно связанным

\*E-mail: fractal@iae.nsk.su

молекулам. Делокализация возбуждения, в свою очередь, приводит к уникальному сочетанию оптических свойств  $J$ -агрегатов: сильной и узкой линии поглощения [2, 3], эффективной передаче поглощенной энергии различным акцепторам (см. [1], с. 1–40, 199–208), гигантской оптической нелинейности [8, 9] и сверхбыстрым временам релаксации возбужденного состояния [10]. Наличие этих свойств открывает широкие перспективы для целого ряда практических приложений молекулярных  $J$ -агрегатов, в числе которых терагерцовое демультимплексирование оптических сигналов [11], пассивная синхронизация мод для получения сверхкоротких лазерных импульсов [12, 13], спектральная сенсibilизация в фотографии (см. [1], с. 209–228), передача энергии от светособирающей антенны в системах искусственного фотосинтеза [14, 15], создание логических элементов на основе безрезонаторной оптической бистабильности [16], а также формирование узкополосных люминесцентных органических композитов с электропроводящими полимерами [17].

Нелинейно-оптический отклик молекулярных  $J$ -агрегатов различных органических красителей исследовался с помощью лазерных импульсов фемтосекундной [1, 18, 19], пикосекундной [20, 21] и наносекундной [5, 22, 23] длительностей. Однако до настоящего времени не было работ, посвященных детальному сравнению нелинейно-оптического отклика молекулярных  $J$ -агрегатов при действии импульсов лазерного излучения различной длительности.

Настоящая работа посвящена исследованию оптической нелинейности молекулярных  $J$ -агрегатов нового амфифильного тиакарбоцианинового красителя при действии как фемтосекундных, так и наносекундных лазерных импульсов.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения  $J$ -агрегатов в тонких пленках нами был использован амфифильный тиакарбоцианиновый краситель, структурная формула которого приведена на рис. 1. Синтез используемого красителя описан в работе [24].

Пленки  $J$ -агрегатов приготавливались на стеклянных подложках центрифугированием раствора тиакарбоцианинового красителя или смеси краситель:полимер (полиметилметакрилат) при весовом соотношении 1:10 и концентрации  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л при скоростях вращения от 1000

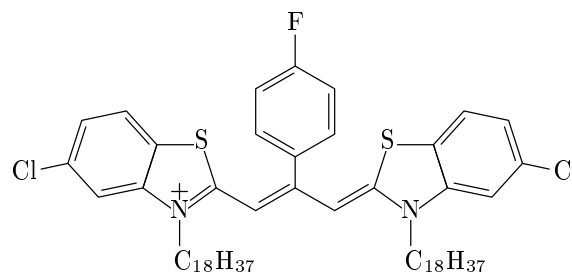


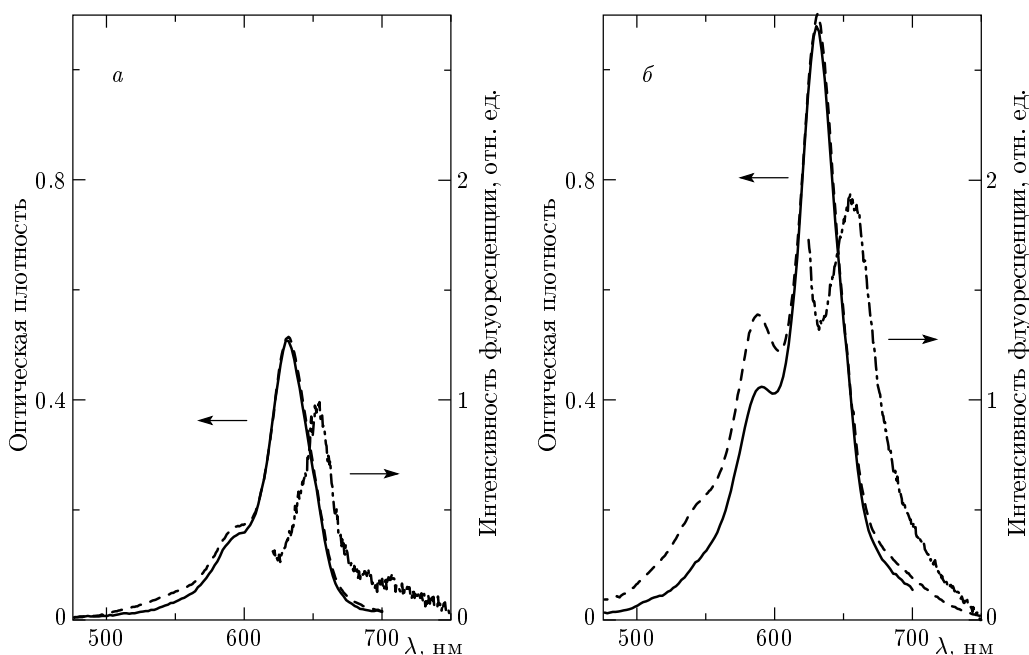
Рис. 1. Структурная формула тиакарбоцианинового красителя

до 3000 оборотов/мин. В качестве растворителя использовалась смесь ацетонитрила, дихлорэтана и хлороформа в объемном отношении 2:2:1. Толщина пленки красителя, нанесенного на подложку, составляла около 30 нм. Толщина полимерной пленки, содержащей  $J$ -агрегаты, была порядка 1100 нм. Толщина, а также оптические постоянные  $n_0$  и  $k$  комплексного показателя преломления тонких пленок измерялись с помощью эллипсометра ЛЭФ-752, изготовленного в Институте физики полупроводников СО РАН. При эллипсометрических измерениях точность определения толщины нанометровых пленок была не ниже 0.5 нм. Толщина пленок с полимерной матрицей измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 с точностью 10 нм.

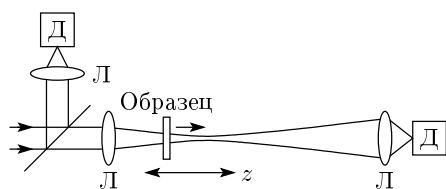
На рис. 2 приведены характерные спектры поглощения пленок, полученных из раствора красителя и раствора красителя и полимера. Острый пик вблизи 630 нм соответствует экситонному поглощению  $J$ -агрегатов ( $J$ -пик). Высокочастотное крыло (на рис. 2а) и пики (на рис. 2б) в области 585 нм обусловлены поглощением мономеров красителя. Сплошные линии на рис. 2 соответствуют спектрам, измеренным для свежеприготовленных образцов, а штриховые линии — спектрам, измеренным через 8 месяцев. Видно, что полученные пленки практически не изменяют своих свойств в области  $J$ -пика на протяжении длительного времени.

Эллипсометрические измерения комплексного показателя преломления  $n = n_0 - ik$  были проведены на длине волны He-Ne-лазера  $\lambda = 632.8$  нм. Для пленок красителя, нанесенного на стеклянную подложку, эти значения составили  $n_0 = 2.69 \pm 0.02$  и  $k = 1.8 \pm 0.1$ , что соответствует коэффициенту поглощения  $\alpha_0 = 4\pi k/\lambda = 3.6 \cdot 10^5$  см $^{-1}$ .

Основной характеристикой резонансного нелинейно-оптического отклика, которая исследовалась в наших экспериментах, является коэффици-



**Рис. 2.** Спектры поглощения пленок *J*-агрегатов тиокарбоцианина: *a* — пленка красителя толщиной  $L = 30$  нм, нанесенная на стеклянную подложку, *b* — полимерная пленка, содержащая краситель,  $L = 1100$  нм, весовое соотношение краситель : полимер равно 1 : 10. Штриховые линии относятся к спектрам свежеприготовленных образцов, сплошные — к спектрам тех же образцов, снятым через 8 месяцев. Штрихпунктирные линии соответствуют спектрам флуоресценции полимерных пленок, содержащих *J*-агрегаты тиокарбоцианина, при комнатной температуре. Длина волны возбуждающего излучения 580 нм



**Рис. 3.** Схема метода продольного сканирования: Л — линзы, Д — фотодетекторы,  $z$  — ось сканирования

ент нелинейного поглощения  $\beta$ . Величина этого коэффициента пропорциональна мнимой части нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка и определяется из выражения для полного коэффициента поглощения  $\alpha$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \tag{1}$$

где  $\alpha_0$  — коэффициент линейного поглощения,  $I$  — интенсивность излучения. Коэффициент нелинейного поглощения  $\beta$  измерялся с помощью метода продольного сканирования [22, 23, 25, 26]. Суть метода заключается в измерении пропускания  $T(z)$  для полного светового потока, прошедшего через образец

при перемещении образца вдоль оси  $z$  сфокусированного лазерного луча (рис. 3). При этом вблизи фокуса ( $z = 0$ ) изменение  $T(z)$ , связанное с нелинейным вкладом в поглощение, максимально, а вдали от фокуса, где интенсивность мала, среда ведет себя как линейная. Зависимость кривой  $T(z)$ , нормированной на величину пропускания в линейном режиме  $T_0$ , задается следующим соотношением [25, 26]:

$$\frac{T(z)}{T_0} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta I L_{eff})^m}{(m+1)^{3/2} [1 + (z/z_0)^2]^m}. \tag{2}$$

Здесь

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0},$$

$L$  — толщина пленки,  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$  — конфокальный параметр,  $\omega_0$  — радиус перетяжки лазерного луча,  $\lambda$  — длина волны.

Для исследования нелинейно-оптического отклика *J*-агрегатов в фемтосекундном диапазоне длительностей импульсов в качестве источника возбуждающего излучения использовалась генерация второй гармоники форстеритного лазера, поскольку ее длина волны совпадает с пиком поглоще-

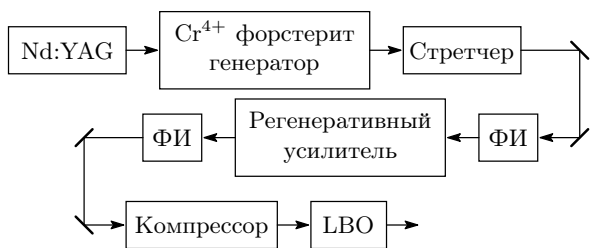


Рис. 4. Схема установки форстеритного лазера для получения фемтосекундных импульсов излучения

ния исследуемых пленок *J*-агрегатов. Принципиальная схема фемтосекундной лазерной системы на форстерите приведена на рис. 4. Она состояла из задающего генератора (с накачкой непрерывным Nd:YAG-лазером Spectra Physics Millennium IR), стретчера, фарадеевских изоляторов (ФИ), регенеративного усилителя (с накачкой от импульсного Nd:YAG-лазера Spectra Physics MERLIN) и компрессора. На выходе компрессора основные параметры лазерного излучения были следующими: длительность импульса, измеренная с помощью автокоррелятора, составляла 75 фс при частоте повторения  $f = 1$  кГц, центральная длина волны генерируемых импульсов — 1250 нм при спектральной ширине 26 нм. Излучение форстеритного лазера удваивалось в кристалле LBO, в результате чего получались импульсы излучения с длиной волны 625 нм при длительности  $t_p = 50$  фс. Диаметр перетяжки сфокусированного лазерного луча составлял 140 мкм. Усреднение в каждом положении  $z$  велось по 75 импульсам, а погрешность измерений величины  $T(z)$  не превышала 1–2 %.

Для исследования нелинейно-оптического отклика *J*-агрегатов в наносекундном диапазоне длительностей импульсов использовался лазер на красителе DCM с накачкой от второй гармоники Nd:YAG-лазера ЛТИ-411 (длительность импульса 5 нс,  $f = 10$  Гц, длина волны перестраивалась в диапазоне 610–645 нм). Диаметр перетяжки сфокусированного лазерного луча составлял 100 мкм. Усреднение в каждом положении  $z$  велось по 30 импульсам, а погрешность измерений величины  $T(z)$  в выбранной точке на пленке не превышала 3–5 %.

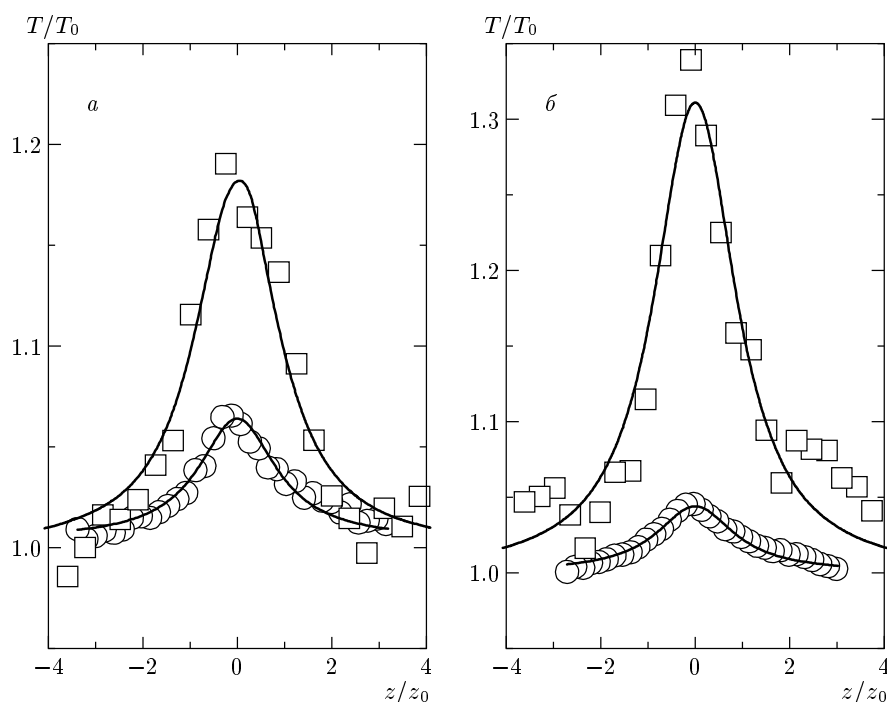
Абсолютная погрешность измерения коэффициента нелинейного поглощения  $\beta$  как для фемтосекундных, так и для наносекундных длительностей импульсов, которая в основном определяется погрешностями измерений интенсивности падающего

излучения и толщины пленки, равнялась 25 %. Девиация величины  $\beta$ , измеренной в разных участках пленки, составляла 20–30 %. При увеличении интенсивности падающего излучения изменение пропускания  $\Delta T = T(z) - T_0$  увеличивалось пропорционально, что свидетельствует о корректности измерений нелинейно-оптической величины третьего порядка. За время измерения кривой  $T(z)$  заметного разрушения пленки *J*-агрегатов вследствие действия лазерного излучения не наблюдалось. Все оптические и нелинейно-оптические измерения проводились при комнатной температуре.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 приведены типичные кривые продольного сканирования, полученные для различных образцов и длительностей импульсов возбуждающего излучения. Кривые на рис. 5а для нормированного пропускания  $T/T_0$  пленки красителя, нанесенного на подложку, как функции положения образца относительно фокальной плоскости измерены при наносекундном возбуждении с длиной волны излучения  $\lambda = 625$  нм (квадраты) и фемтосекундном возбуждении излучением второй гармоники форстеритного лазера (круги). Вид измеренных зависимостей  $T(z)/T_0$  соответствует просветлению экситонного пика поглощения *J*-агрегатов как для наносекундных, так и для фемтосекундных длительностей импульсов. Как видно на рис. 5а, максимальная величина просветления пленки *J*-агрегатов при  $z = 0$  под действием наносекундных импульсов соответствует  $\Delta T = 20$  % при интенсивности излучения в фокусе линзы  $I = 0.3$  МВт/см<sup>2</sup>, в то время как для того же самого образца для фемтосекундных импульсов с интенсивностью излучения  $I = 6.2$  ГВт/см<sup>2</sup>  $\Delta T$  не превышает 7–8 %. Из результатов подгонки (сплошные линии на рис. 5а) измеренных зависимостей  $T(z)/T_0$  методом наименьших квадратов с помощью формулы (2) с учетом только первых двух слагаемых ( $m \leq 1$ ) с заданными  $I$  и  $L_{eff}$  были определены величины коэффициентов нелинейного поглощения  $\beta$ .

Характерная величина  $\beta$ , усредненная по измерениям в различных участках пленки красителя, нанесенного на подложку, составила  $\beta = -(1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$  см/Вт для фемтосекундных длительностей импульсов, а для наносекундных оказалась равной  $\beta = -1.3 \pm 0.3$  см/Вт. Таким



**Рис. 5.** Нормированное пропускание пленок  $J$ -агрегатов тиакарбоцианина, измеренное на длине волны  $\lambda = 625$  нм. Длительность импульса излучения 5 нс (квадраты); 50 фс (круги); сплошные линии — подгонка методом наименьших квадратов с помощью формулы (2). *a* — пленка  $J$ -агрегатов, весовое соотношение краситель : полимер равно 1 : 0,  $L_{eff} = 18$  нм, подгонка кругов дает значение  $\beta = -1.5 \cdot 10^{-5}$  см/Вт при  $I = 6.2$  ГВт/см<sup>2</sup>, подгонка квадратов —  $\beta = -1$  см/Вт при  $I = 0.3$  МВт/см<sup>2</sup>. *б* — полимерная пленка, содержащая  $J$ -агрегаты, весовое соотношение краситель : полимер равно 1 : 10,  $L_{eff} = 466$  нм, подгонка кругов дает значение  $\beta = -7.5 \cdot 10^{-7}$  см/Вт при  $I = 3.5$  ГВт/см<sup>2</sup>, подгонка квадратов —  $\beta = -0.055$  см/Вт при  $I = 0.36$  МВт/см<sup>2</sup>

образом, полученные значения  $\beta$  различаются в  $(7.2 \pm 2.0) \cdot 10^4$  раз.

Аналогичные измерения для фемтосекундных и наносекундных длительностей были проведены для полимерной пленки, содержащей  $J$ -агрегаты тиакарбоцианина (см. рис. 5б). В этом случае для фемтосекундных длительностей величина коэффициента нелинейного поглощения составила  $\beta = -(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$  см/Вт, а для наносекундных длительностей —  $\beta = -0.05 \pm 0.015$  см/Вт, что также приводит к различию измеренных величин в  $(5.0 \pm 1.8) \cdot 10^4$  раз.

Для анализа наблюдаемого различия абсолютных величин коэффициентов нелинейного поглощения, измеренных для фемтосекундных и наносекундных импульсов, рассмотрим временное поведение эффекта насыщения в модели двухуровневой системы, взаимодействующей с резонансным излучением. Отметим, что для 50 фс импульсов в условиях наших экспериментов обратная длительность импульса  $1/t_p$  существенно меньше (в 6–8 раз) шири-

ны линии поглощения исследуемых молекулярных  $J$ -агрегатов, так что за время длительности импульса дефазировка системы происходит достаточно быстро, при этом заселенности изменяются слабо. В таком случае можно пренебречь учетом эволюции недиагонального элемента матрицы плотности (см., например, [27]), а баланс заселенностей для основного  $g$ - и возбужденного  $e$ -состояний имеет вид

$$\frac{dN_e}{dt} = -A_{eg}N_e + Ib\Delta N, \tag{3}$$

$$\frac{dN_g}{dt} = A_{eg}N_e - Ib\Delta N. \tag{4}$$

Здесь  $N_g, N_e$  — заселенности соответствующих состояний,  $\Delta N = N_g - N_e$  — разность заселенностей,  $N \equiv N_g + N_e$  — концентрация частиц,  $A_{eg}$  — константа релаксации заселенности для верхнего уровня,  $I$  — интенсивность излучения,  $b$  — вероятность оптических переходов для нашей системы (второй коэффициент Эйнштейна). На временах, много меньших времени жизни  $\tau = 1/A_{eg}$ , скорости изменения

заселенностей можно считать постоянными и заданными из начальных условий  $\Delta N(0) = N$ . Тогда разность заселенностей имеет вид

$$\Delta N(t) = N(1 - 2Ibt). \quad (5)$$

Коэффициент нелинейного поглощения  $\beta_p$ , который является нелинейным откликом среды на действие импульсов длительностью  $t_p$ , пропорционален изменению заселенности под действием излучения:

$$\beta_p \propto -2Ibt_p. \quad (6)$$

В случае, когда длительность импульса существенно больше времени жизни  $\tau$ , задачу можно рассматривать как стационарную. Тогда для разности заселенностей имеем

$$\Delta N = \frac{N}{1 + 2Ib\tau}. \quad (7)$$

Разлагая это выражение в ряд по интенсивности и оставляя только главные слагаемые, получаем

$$\Delta N \approx N(1 - 2Ib\tau). \quad (8)$$

В результате приходим к стационарному коэффициенту нелинейного поглощения:

$$\beta_{st} \propto -2Ib\tau. \quad (9)$$

Для коэффициентов нелинейного поглощения, измеренных для коротких импульсов и в стационарном режиме, получаем соотношение

$$\frac{\beta_{st}}{\beta_p} = \frac{\tau}{t_p}. \quad (10)$$

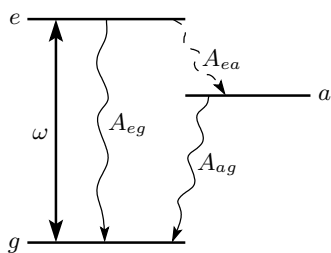
С помощью данного соотношения, зная экспериментальные данные для  $\beta_{st}$ ,  $\beta_p$  и  $t_p$ , можно извлечь значение  $\tau$ .

Из экспериментальных результатов, полученных разными исследовательскими группами для различных типов  $J$ -агрегатов, известно значение времени жизни  $\tau \sim 10\text{--}10^3$  пс [6, 11, 19–21]. В сравнении с нашими экспериментальными условиями это значение, с одной стороны, существенно превышает длительность импульсов 50 фс, что позволяет использовать в качестве  $\beta_p$  и  $t_p$  величины, соответствующие указанному режиму измерений. С другой стороны, значение времени жизни достаточно мало по сравнению с длительностью импульсов 5 нс, так что результаты данного режима измерений можно использовать в качестве величины  $\beta_{st}$ . В итоге, для экспериментально измеренных нами  $\beta_{st}$ ,  $\beta_p$  и  $t_p = 50$  фс из формулы (10) получаем значения  $\tau \approx 3.7 \pm 0.9$  нс для

пленок без полимерной матрицы и  $\tau \approx 2.9 \pm 0.5$  нс для пленок с полимерной матрицей, которые не согласуются с известными экспериментальными данными. Таким образом, приведенный выше анализ временного нелинейного отклика простой двухуровневой системы показывает, что она недостаточна для адекватного описания наблюдаемого нелинейно-оптического отклика молекулярных  $J$ -агрегатов и необходимо учитывать дополнительные релаксационные процессы.

Хорошо известным дополнительным процессом релаксации является экситон-экситонная аннигиляция. Однако отметим, что в условиях наших экспериментов длительность импульса 50 фс существенно меньше характерных временных констант для процессов экситон-экситонной аннигиляции, порядок величины которых составляет 1 пс [18, 21, 28, 29], так что влияние этого эффекта мало для данного режима измерений. При измерении в наносекундном диапазоне длительностей импульсов учет экситон-экситонной аннигиляции приводил бы к уменьшению времени жизни экситона и величины нелинейно-оптического отклика [18, 21, 28, 29], тогда как эффект, наблюдаемый в нашей работе, наоборот, приводит к росту нелинейно-оптического отклика для наносекундных длительностей импульсов. Таким образом, эффект экситон-экситонной аннигиляции не может описать наблюдаемое поведение нелинейно-оптического отклика молекулярных  $J$ -агрегатов.

Одним из наиболее вероятных дополнительных каналов релаксации, который может привести к наблюдаемому поведению нелинейно-оптического отклика, является образование автолокализованных состояний экситона [30]. Проявление автолокализации экситонов при низких температурах наблюдалось в молекулярных  $J$ -агрегатах псевдоизоцианина [31–33] и в агрегатах красителей TDC [34] в виде пика флуоресценции, смещенного в низкочастотную область спектра. В работах [31, 32] исследовалась динамика автолокализованных состояний и было обнаружено, что стоксов сдвиг пика флуоресценции растет со временем, а затухание флуоресценции вблизи  $J$ -пика является немоноэкспоненциальным. Аналогичный пик флуоресценции также наблюдался для  $J$ -агрегатов псевдоизоцианина при комнатных температурах [22]. Наконец, в условиях наших экспериментов при возбуждении пленок  $J$ -агрегатов тиакарбоцианинового красителя на длине волны  $\lambda = 580$  нм наблюдалась флуоресценция в области 650–700 нм. На рис. 2 штрихпунктирными линиями изображены спектры флуоресценции



**Рис. 6.** Трехуровневая модель, построенная для описания нелинейно-оптического отклика молекулярных  $J$ -агрегатов

пленок, содержащих  $J$ -агрегаты тиакарбоцианина, при комнатной температуре. Следует заметить, что в этих измерениях использовались те же пленки, что и в нелинейно-оптических измерениях, оптическая плотность которых достигала почти 1.0 оптических единиц. Поэтому флуоресценция свободных экситонов в  $J$ -агрегатах, имеющая, как правило, стоксовый сдвиг порядка нескольких единиц нанометров, была сильно подавлена из-за реабсорбции. По этой причине, по-видимому, мы смогли увидеть только далекое крыло флуоресценции, обусловленное излучением экситонов из автолокализованных состояний.

Механизмом локализации экситонов в молекулярных  $J$ -агрегатах является изменение локальной структуры молекулярного агрегата при образовании экситона, например, вследствие изменения постоянного дипольного момента молекул красителя, составляющих агрегат при оптическом возбуждении [23, 35]. При этом нарушается трансляционная симметрия агрегата, что приводит к невозможности распространения экситона вдоль агрегата. Таким образом, экситон оказывается автолокализован на некотором участке молекулярного агрегата. Поскольку энергия экситонного состояния определяется, в основном, энергией взаимодействия соседних молекул в агрегате  $J$ , вследствие изменения структуры энергия взаимодействия  $J$  также изменяется, что приводит к смещению автолокализованного экситонного состояния ниже дна экситонной зоны. Кроме того, важным обстоятельством является увеличение времени жизни локализованного экситонного состояния по сравнению с делокализованным, наблюдавшееся в [31, 32]. Рост времени жизни является следствием его пропорциональности длине упорядоченного участка агрегата, на котором локализован экситон [10]. В экспериментах [31, 32] время жизни локализованного экситона по порядку величины составляло 1–10 пс.

Построим трехуровневую модель для анализа нелинейно-оптического отклика молекулярных  $J$ -агрегатов с учетом дополнительного канала релаксации (рис. 6). Здесь  $g$  — основной уровень,  $e$  — уровень возбуждения свободных экситонов,  $a$  — уровень автолокализованных экситонов,  $A$  — константы релаксации для соответствующих каналов распада, причем релаксация  $A_{ea}$  является нерадикационной, а излучение с частотой  $\omega$  резонансно переходу  $e$ – $g$ .

Система балансных уравнений для такой модели имеет вид

$$\frac{dN_e}{dt} = -(A_{eg} + A_{ea}) N_e + Ib\Delta N, \quad (11)$$

$$\frac{dN_g}{dt} = A_{ag}N_a + A_{eg}N_e - Ib\Delta N, \quad (12)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = -A_{ag}N_a + A_{ea}N_e, \quad (13)$$

где  $\Delta N = N_g - N_e$  — разность заселенностей,  $N \equiv N_g + N_e + N_a$  — концентрация частиц. Аналогично случаю двухуровневой системы находим разность заселенностей для малых времен:

$$\Delta N(t) = N(1 - 2Ibt). \quad (14)$$

В этом случае эволюция системы задается начальными условиями, при которых заселено только основное состояние, а переходов под действием излучения на дополнительный уровень  $a$  нет, поэтому решение совпадает с решением для двухуровневой системы. Для длинных импульсов, решив стационарную задачу, получаем разность заселенностей для трехуровневой системы:

$$\Delta N = \frac{N}{1 + 2Ib\tau_t} \approx N(1 - 2Ib\tau_t), \quad (15)$$

а соотношение коэффициентов нелинейного поглощения для коротких и длинных импульсов принимает вид

$$\frac{\beta_{st}}{\beta_p} = \frac{\tau_t}{t_p}. \quad (16)$$

Здесь  $\tau_t = 1/A_t$ , где  $A_t$  определяется выражением

$$A_t = 2A_{ag} \frac{A_{ea} + A_{eg}}{A_{ea} + 2A_{ag}}. \quad (17)$$

Если возбужденный уровень  $e$  не распадется на дополнительный уровень  $a$  ( $A_{ea} = 0$ ), то  $A_t = A_{eg}$  и система ведет себя как двухуровневая с соответствующей скоростью релаксации. В противоположном случае, когда релаксация с уровня  $e$  на уро-

вень  $a$  является быстрой по сравнению с остальными каналами распада ( $A_{ea} \gg A_{eg}, A_{ag}$ ), нелинейно-оптический отклик системы целиком определяется через константу релаксации дополнительного уровня  $A_t = 2A_{ag}$ . Как уже было указано выше, для молекулярных агрегатов релаксация автолокализованного состояния (дополнительный уровень) является более медленной, чем релаксация уровня свободных экситонов (возбужденный уровень). В этом случае поведение системы представляет собой известный эффект «оптической накачки», который благодаря накоплению заселенности на дополнительном уровне приводит к существенному увеличению просветления среды для длинных импульсов или непрерывного излучения, что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, значение  $\tau_t \sim 3.5$  нс, полученное выше из сравнения наших экспериментальных данных для коэффициентов нелинейного поглощения  $J$ -агрегатов для коротких (50 фс) и длинных (5 нс) импульсов, характеризует не время жизни свободного экситонного состояния  $\tau$ , которое существенно меньше данной величины, а некоторое «эффективное» время жизни автолокализованного экситона (см. формулу (17)). Для более подробного описания наблюдаемого эффекта необходимы экспериментальные данные о величинах  $A_{eg}$ ,  $A_{ea}$  и  $A_{ag}$ , что является предметом наших дальнейших исследований.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены  $J$ -агрегаты тиакарбодиазинового красителя с пиком экситонного поглощения в области 630 нм, что совпадает с длиной волны генерации второй гармоники фемтосекундного форстеритного лазера. Измерения коэффициента нелинейного поглощения, проведенные методом продольного сканирования с использованием фемтосекундных и наносекундных импульсов возбуждающего излучения, показали рост коэффициента нелинейного поглощения с увеличением длительности импульса. Проведенный анализ полученных результатов с помощью двух- и трехуровневых моделей свидетельствует, что учет дополнительного уровня, обусловленного образованием автолокализованных экситонных состояний, дает хорошее качественное согласие с наблюдаемым эффектом. Накопление экситонов в автолокализованных состояниях приводит к существенному росту просветления среды при воздействии наносекундными импульсами лазерного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-33336) и комплексной программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект № 8-2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *J-aggregates*, ed. by T. Kobayashi, Word Sci. Publ. Comp. Pte. Ltd., Singapore (1996).
2. E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).
3. H. Fidler, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **95**, 7880 (1991).
4. F. C. Spano and S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **40**, 5783 (1989).
5. Y. Wang, *J. Opt. Soc. Amer. B* **8**, 981 (1991).
6. В. Л. Богданов, Е. Н. Викторова, С. В. Куля, А. С. Спири, *Письма в ЖЭТФ* **53**, 100 (1991).
7. Ф. А. Журавлев, Н. А. Орлова, В. В. Шелковников и др., *Письма в ЖЭТФ* **56**, 264 (1992).
8. J. Knoester, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 371 (1993).
9. R. V. Markov, A. I. Plekhanov, V. V. Shelkovnikov, and J. Knoester, *Microelectron. Eng.* **69**, 528 (2003).
10. H. Fidler, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 529 (1990).
11. M. Furuki, M. Tian, Y. Sato et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 472 (2000).
12. В. И. Авдеева, А. С. Кучьянов, А. И. Плеханов и др., *КЭ* **33**, 539 (2003).
13. A. S. Kuch'yanov, R. V. Markov, A. I. Plekhanov et al., *Opt. Comm.* **231**, 343 (2004).
14. O. Kuhn and V. Sundstrom, *J. Chem. Phys.* **104**, 4154 (1997).
15. M. Yang, R. Agarwal, and G. R. Fleming, *J. Photochem. Photobiol. A* **142**, 107 (2001).
16. V. Malyshev and P. Moreno, *Phys. Rev. A* **53**, 416 (1996).
17. E. I. Malt'sev, D. A. Lypenko, B. I. Shapiro et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1896 (1999).
18. K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 67 (1994).
19. K. Ohta, M. Yang, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **115**, 7609 (2001).



20. H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **98**, 6564 (1993).
21. R. Gadonas, K.-H. Feller, and A. Pugzlys, *Opt. Comm.* **112**, 157 (1994).
22. Р. В. Марков, А. И. Плеханов, С. Г. Раутиан и др., *Опт. и спектр.* **85**, 643 (1998).
23. R. V. Markov, A. I. Plekhanov, V. V. Shelkovnikov, and J. Knoester, *Phys. St. Sol. (b)* **221**, 529 (2000).
24. Н. А. Орлова, Е. Ф. Колчина, М. М. Шакиров и др., *Журнал органич. химии* **74**, 256 (2004).
25. M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
26. M. Sheik-bahae, A. A. Said, T.-H. Wei et al., *IEEE J. Quant. Electron.* **26**, 760 (1990).
27. Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, Мир, Москва (1978).
28. V. Sundstrom, T. Gillbro, R. A. Gadonas, and A. Piskarskas, *J. Chem. Phys.* **89**, 2754 (1988).
29. E. Gaizauskas, K.-H. Feller, and R. Gadonas, *Opt. Comm.* **118**, 360 (1995).
30. Э. И. Рашба, в сб. *Экситоны*, под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стердж, Наука, Москва (1985).
31. Ю. В. Малюкин, О. Г. Товмаченко, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 358 (1993).
32. Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, О. Г. Товмаченко, *ЖЭТФ* **107**, 812 (1995).
33. G. S. Katrich, K. Kemnitz, Yu. V. Malyukin, and A. M. Ratner, *J. Luminescence* **90**, 55 (2000).
34. M. A. Drobizhev, M. N. Sapozhnikov, I. G. Scheblykin et al., *Chem. Phys.* **211**, 455 (1996).
35. K. Misawa and K. Minoshima, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 251 (1994).