

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Martynas Barkauskas

NETIESINIŲ KRISTALŲ IR FOTOCHROMINIŲ JUNGIKLIŲ
KINETINĖ SPEKTROSKOPIJA

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004-2008 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Konsultantas:

doc. dr. Mikas Vengris (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas:

dr. Eugenijus Gaižauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Nariai:

prof. habil. dr. Kęstutis Jarašiūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P, puslaidininkų fizika P265)

doc. dr. Valdas Girdauskas (Vytauto Didžiojo universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

dr. Edmundas Širmulis (Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

dr. Arūnas Varanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Oponentai:

habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

dr. Vaidas Pačebutas (Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2009 m. kovo mėn. 25 d. 13 val. Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto 401 auditorijoje

Adresas: Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2009 m. vasario mėn. 25 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizikos instituto bibliotekose

VILNIUS UNIVERSITY

Martynas Barkauskas

TIME-RESOLVED SPECTROSCOPY OF NONLINEAR
CRYSTALS AND PHOTOCROMIC SWITCHES

Summary of doctoral dissertation
Physical sciences, Physics (02 P)

Vilnius, 2009

Dissertation was prepared at the Vilnius University in 2004-2008

Scientific supervisor:

Prof. Habil. Dr. Valdas Sirutkaitis (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02 P)

Scientific advisor:

Doc. Dr. Mikas Vengris (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02 P)

Doctoral committee:

Chairman:

dr. Eugenijus Gaižauskas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02 P)

Members:

Prof. Habil. Dr. Kęstutis Jarašiūnas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02 P, Semiconductor Physics P265)

Doc. Dr. Valdas Girdauskas (Vytautas Magnus University, Physical sciences, Physics – 02 P)

Dr. Edmundas Širmulis (Semiconductor Physics Institute, Physical sciences, Physics – 02 P)

Dr. Arūnas Varanavičius (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02 P)

Opponents:

Habil. Dr. Vidmantas Gulbinas (Physics Institute, Physical sciences, Physics – 02 P)

Dr. Vaidas Pačebutas (Semiconductor Physics Institute, Physical sciences, Physics – 02 P)

Dissertation will be defended under open consideration in the Council of Physics on the 25th of March, 2009, 1 p.m. at the Faculty of Physics of Vilnius University, room 401.

Address: Saulėtekio ave. 9, LT –10222, Vilnius, Lithuania

Summary of dissertation was distributed on the 25th of February, 2009

Dissertation is available at the Vilnius University Library and library of the Institute of Physics

i. Įvadas

Laikas ir reiškinių kitimas laike yra vienos iš fundamentalių mokslo sąvokų. Moksliniais metodais tiesiogiai stebimi pokyčiai laike apima daugiau nei 33 trukmių eiles. Tai aprėpia neseniai paskelbtą [1] fotoelektronų, išmuštų iš skirtingų volframo kristalo lygmenų, laikinį atskyrimą, kuriam yra reikalinga 100 atosekundžių (10^{-16} s) eilės skyra, ir esamą visatos amžiaus įvertinimą – 13,7 milijardų metų ($4,3 \cdot 10^{17}$ s), kuris yra gaunamas iš besitęsiančių kosminio mikrobangų fono stebėjimų [2]. Plėtimasis ilgujų trukmių pusėn yra apribotas „didžiojo sprogo“, todėl per pastaruosius šešis dešimtmečius skverbimasis vyko trumpiausių trukmių linkme ir buvo pasiektas įspūdingas, 13 laiko eilių apimantis, progresas. Ši plėtra tikriausiai tęsis ir toliau, nes jau šiuo metu mokslininkai dalelių fizikos srityje, remdamiesi netiesioginiais stebėjimais, atlieka vyksmų skaičiavimus, kurių trukmės yra joktosekundžių (10^{-24} s) eilės.

Vienas iš pagrindinių trumpųjų trukmių mokslo frontų yra kinetinė sugerties spektroskopija, kuri buvo pasiūlyta Norish'o ir Porter'io [3] 1949 metais. Iš pradžių šio metodo laiko skyros didėjimas buvo sąlygotas elektronikos progreso, tačiau 1960 metais Maiman'ui [4] išradus lazerį ir 1965 metais [5] pirmą kartą sugeneravus ultratrumpuosius impulsus, laiko skyros didėjimas buvo vienalaikis su vis trumpesnių lazerio impulsų generavimu. Optinių parametrinių stiprintuvų ir generatorių [6, 7] atsiradimas smarkiai praplėtė prieinamų bangos ilgių diapazoną, todėl atsirado galimybė atlikti nuodugnius įvairių bandinių tyrimus. Šiuo metu spektroskopiniai laikinės skyros metodai yra plačiai taikomi biofizikoje, nanodalelių, saulės elementų ir įvairiuose fizikinės chemijos tyrimuose. Juos taikant galima nagrinėti intra- ir inter-molekulinę dinamiką dujinėse ir kondensuotose terpėse.

Šios disertacijos techninis pagrindas yra trys kinetinės sugerties stendai, kurie buvo sukonstruoti ir naudoti tiriant fotoindukuotą dinamiką netiesiniuose kristaluose ir fotochrominiuose junginiuose. Pagrindinis spektrometras yra aprašytas 3-ame skyriuje ir skirtas spektriniais tyrimams su femtosekundine

laikine skyra bei galimybe panaudoti netrivialias žadinimo, pakartotinio žadinimo ar žadinimo-gesinimo schemas. Antrasis stendas, pristatytas disertacijos 4.2.4 skyrelyje, yra standartinė žybsnio fotolizės sistema su nanosekundine skiriamąja geba, kuri papildo pagrindinį spektrometrą tyrimuose, „netelpiančiuose“ į ultrasparčiųjų vyksmų diapazoną. Paskutinis stendas, aprašytas disertacijos 2.3.3 skyrelyje, skirtas tirti ilgai gyvuojančius kinetinės sugerties pokyčius, kuriuos sukelia didelis kaupinimo spinduliuotės energijos srautas. Šiuo atveju, kitaip nei žybsnio fotolizės stende, zondavimui yra naudojamas koherentinis šviesos šaltinis (impulsinis lazeris) kuris įgalina minimizuoti žadinimo ir zondavimo spindulių sąveikos plotą, tokiu būdu sumažinant reikalavimus žadinančio lazerio impulsų energijai.

Pagrindinis šios disertacijos **tikslas** yra realizuoti optinius kinetinės sugerties registravimo metodus, kuriais galima atlikti tyrimus plačiame laikų diapazone, ir pritaikyti juos tiriant netiesinius kristalus bei fotochrominius jungiklius. Planuojant šiuos tyrimus, buvo iškelti tokie **uždaviniai**:

- Sukonstruoti femtosekundinį daugiainpulsį laike kintančios sugerties spektrometrą ir nanosekundinį žybsnio fotolizės stendą.
- Eksperimentiškai ištirti UV lazerio indukuotus laikinus defektus didelės apertūros greito auginimo KDP (GA-KDP) kristaluose.
- Spektroskopiškai ištirti naujai susintetintus molekulinis jungiklius.

Šio darbo **mokslinį naujumą** patvirtina tai, kad:

- Dvifotonės sugerties anizotropija ties 355 nm bangos ilgiu KDP kristaluose buvo stebėta pirmą kartą.
- Atskleistas UV lazerio sukulto kondicionavimo efekto poveikis GA-KDP kristalo laikinų defektų gyvavimo trukmėms.
- Pirmą kartą buvo tirta ultrasparčioji dinamika indolo[2,1-b][1,3]benzoxazino tipo fotochrominiuose junginiuose.

Disertacijos **ginamieji teiginiai**:

- Dvifotonė 355 nm bangos ilgio lazerio impulsų sugertis GA-KDP kristaluose sukuria optiniame diapazone sugeriančius defektus, kurie visiškai išnyksta per ~ 6 s.
- GA-KDP kristaluose laikinųjų defektų bendra gyvavimo trukmė yra susijusi su UV lazerio sukeltu kondicionavimo efektu, ir tai gali, laikui bėgant, paspartinti sugeriančių defektų akumuliaciją lazerinėse sistemose, kuriose naudojami šie kristalai.
- 4-nitrofenolio deprotonavimas acetonitrilo tirpale sukelia sužadintos būsenos gyvavimo trukmės sumažėjimą ~ 2 eilėmis ir tai padaro jį efektyviu sužadinimo gesintoju molekulinuose kompleksuose.
- Po sužadinimo oksazino žiedas indolo[2,1b][1,3]benzoksazine visiškai atsidaro per ~12 ps ir pilnai užsidaro per < 100 ns.

Disertacija sudaryta iš įvado ir 4 skyrių. Pirmame skyriuje apžvelgiami įvairias laiko sritis apimantys kinetinės sugerties registravimo metodai. Antrasis skyrius pradedamas trumpu įvadu apie KDP kristalus, jų auginimo metodus ir defektus juose; toliau yra pateikiami tyrimai, apimantys sugeriančių defektų formavimąsi ir nykimą greitojo auginimo KDP (GA-KDP) kristaluose. Trečiajame skyriuje pristatomas detalus daugiainpulsio kinetinės sugerties spektrometro aprašymas ir juo atlikti tyrimai – tiesiogiai stebėta pagrindinės būsenos dinamika membraninio dažiklio molekulėje. Paskutiniame skyriuje aprašomas nuodugnus naujai susintetinto fotochrominio jungiklio ir jį sudarančių modelinių junginių ultrasparčiosios dinamikos tyrimas.

ii. Autoriaus mokslinės publikacijos

Disertacijoje pateikiami rezultatai publikuoti 2 recenzuojamuose žurnaluose (A1, A2) ir viename žurnale turinčiame tarptautinį citavimo indeksą (A3). Papildomai pateiktos ir autoriaus publikacijos (B1–B5), kurios neįtrauktos į šią disertaciją.

Straipsniai:

- [A1] **M. Barkauskas**, A. Melninkaitis, M. Šinkevičius, A. Čiburys, R. Gadonas, V. Sirutkaitis, H. Bercegol, and L. Lamaignère, Linear and nonlinear absorption and defects formation in KDP crystals used for large aperture doublers and triplers, SPIE **5949**, 59491T (2005).
- [A2] **M. Barkauskas**, A. Melninkaitis, D. Mikšys, L. Meslinaitė, R. Grigonis, V. Sirutkaitis, H. Bercegol, and L. Lamaignère, Characterization of KDP crystals used in large aperture doublers and triplers, SPIE **6403**, 64031V (2006).
- [A3] **M. Barkauskas**, V. Martynaitis, A. Šačkus, R. Rotomskis, V. Sirutkaitis, and M. Vengris, Ultrafast dynamics of photochromic compound based on oxazine ring opening, Lithuanian Journal of Physics **48** (3), 231–242 (2008).

Kiti straipsniai (neįtraukti į disertaciją):

- [B1] B. Sherliker, M. Halsall, I. Kasalynas, D. Seliuta, G. Valusis, M. Vengris, **M. Barkauskas**, V. Sirutkaitis, P. Harrison, V.D. Jovanovic, D. Indjin, Z. Ikonic, P.J. Parbook, T. Wang, and P.D. Buckle, Room temperature operation of AlGaIn/GaN quantum well infrared photodetectors at a 3-4 μm wavelength range, Semicond. Sci. Technol. **22**, 1240–1244 (2007).
- [B2] **M. Barkauskas**, F. Brandi, F. Giammanco, D. Neshev, A. Pirri, and W. Ubachs, A novel-type tunable and narrowband extreme ultraviolet

- radiation source based on high-harmonic conversion of picosecond laser pulses, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1151–1155 (2005).
- [B3] F. Giammanco, A. Pirri, F. Brandi, **M. Barkauskas**, and W. Ubachs, Measurement of chirp-induced frequency shift in high-order harmonic generation in xenon, *Laser Phys.* **15**, 328–333 (2005).
- [B4] V. Sirutkaitis, E. Gaižauskas, V. Kudriašov, **M. Barkauskas**, V. Vaičaitis, R. Grigonis, and A.P. Piskarskas, Self-guiding supercontinuum generation and damage in bulk materials induced by femtosecond pulses, *SPIE* **4932**, 346–357 (2003).
- [B5] O. Balachninaite, **M. Barkauskas**, R.C. Eckardt, R. Grigonis, M. Maciulevičius, A. Melninkaitis, and V. Sirutkaitis, Absorptance measurement of nonlinear crystals by calorimetric method at 1064 and 532 nm, *SPIE* **4751**, 291–296 (2002)

iii. Asmeninis autoriaus indėlis

Autorius sukonstravo stendus, aprašytus disertacijos skyreliuose 2.3.3 ir 4.2.4 bei pristatytą trečiame skyriuje. Jis atliko visus disertacijoje pateikiamus eksperimentus ir duomenų analizę. Autorius taip pat rengė pirminius pateiktų publikacijų variantus.

Disertacijos struktūra

Disertacijos apimtis – 137 puslapių. Joje yra 40 iliustracijų ir 2 lentelės. Darbas susideda iš įvado, keturių skyrių, išvadų ir literatūros sąrašo. Toliau glaustai pateikiama atskirų skyrių apžvalga.

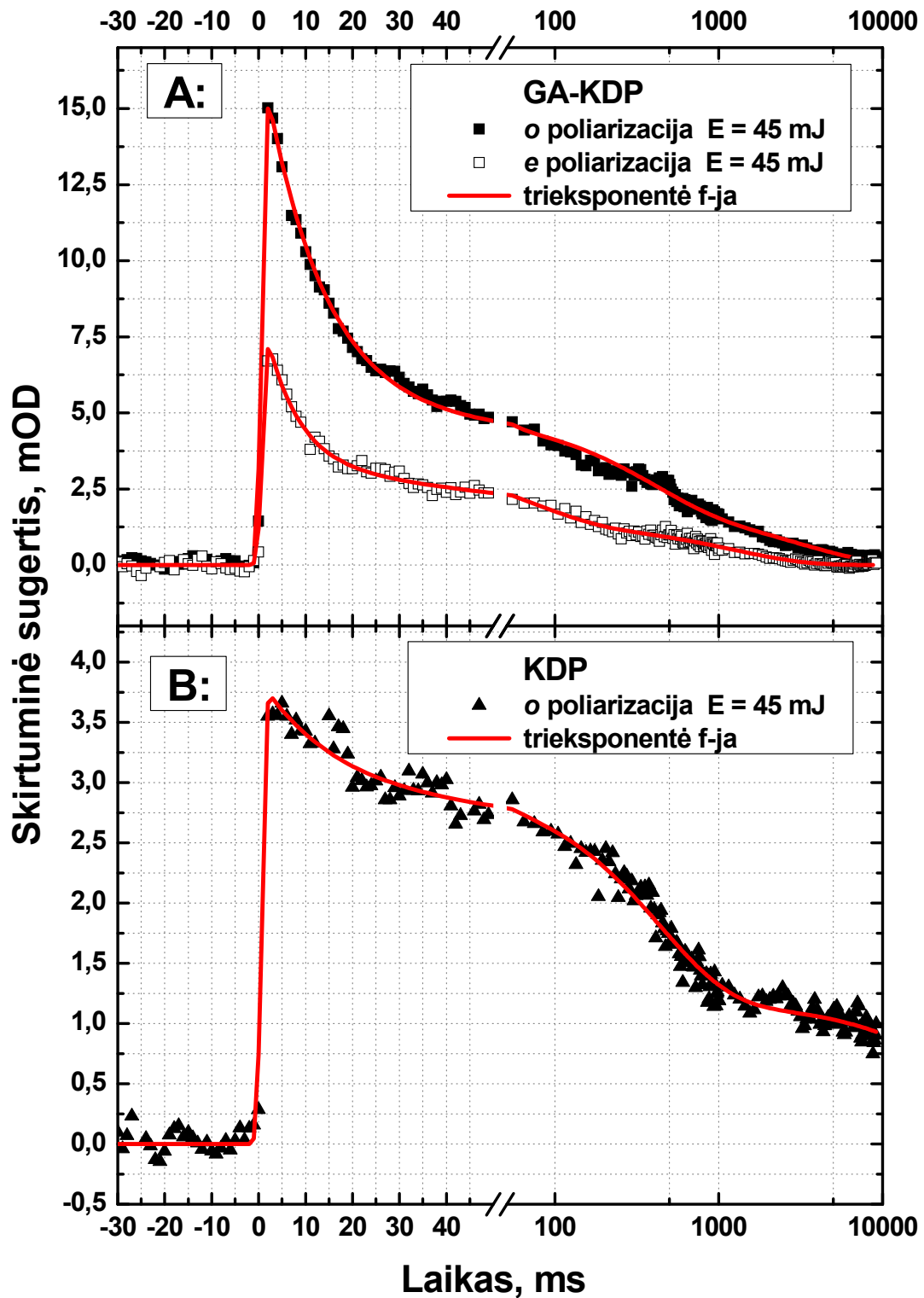
Pirmajame skyriuje „Kinetinės sugerties spektroskopijos“ yra trumpai apžvelgiami įvairūs kinetinės sugerties spektroskopijos metodai ir tipiniai jų taikymai. Medžiaga suskirstyta į skyrelius, apimančius įvairius laikinės skyros diapazonus. Iš pradžių yra aptariami mikrosekundiniai žybsnio fotolizės spektrometrai, kurie istoriškai atsirado pirmieji ir buvo plačiai naudojami fotoindukuotoms cheminėms reakcijoms tirti. Toliau aprašomi lazerinės žybsnio fotolizės principai, įgalinantys pasiekti nanosekundžių eilės laiko skyras. Pagrindiniai šio metodo privalumai yra susiję su lazerinės spinduliuotės panaudojimu; pavyzdžiui: mažas sąveikos tūris, koherentinių šviesos savybių panaudojimas ir galimybė atlikti selektyvų žadinimą, naudojant derinamo bangos ilgio lazerius. Galiausiai pereinama prie ultrasparčiosios kinetinės spektroskopijos, atveriančios vartus į piko- ir femotosekundinius vyksmų diapazonus. Šis metodas dažnai dar vadinamas žadinimu-zondavimu (ŽZ). Juo galima tiesiogiai registruoti vienus iš greičiausių vyksmų gamtoje. Paskutiniame skyrelyje yra pristatoma daugiainpulsė kinetinės sugerties spektroskopija, kuri yra tarsi papildyta ŽZ spektroskopijos atmaina. Šiuo atveju, be žadinimo ir zondavimo, yra naudojamas trečiasis impulsas, kurio bangos ilgis ir sąveikos momentas yra parenkami taip, kad selektyviai veiktų sužadintos būsenos sugerties (žadinimas-žadinimas-zondavimas, ŽŽZ) ar priverstinės emisijos (žadinimas-gesinimas-zondavimas ŽGZ) juostas. Tokiu būdu tarsi atliekamas nekoherentinis fotoreakcijos valdymas, leidžiantis identifikuoti galimus išsišakojimus sužadavimo dinamikoje.

Antrasis skyrius „Laikinių defektų tyrimas greitojo auginimo KDP kristaluose“ pradedamas trumpa KDP kristalų, jų auginimo metodų ir juose

susidarančių defektų apžvalga. Toliau yra pristatomi greitojo auginimo KDP kristaluose (GA-KDP) atliktų UV-lazerio indukuotų defektų formavimosi, gesimo kinetikų, dvifotonės sugerties ir lazerinio kondicionavimo įtakos tyrimų metodikos bei rezultatai.

Kalio dihidrofosfato (KH_2PO_4 arba KDP) kristalai yra plačiai naudojami kaip netiesiniai optiniai elementai [8]. Pagrindinės šių kristalų savybės, nulemiančios didelį jų paplitimą, yra: didelis netiesiškumas, plati skaidrumo sritis ir santykinai nesudėtingas monokristalų auginimas iš druskos tirpalo. Pastaroji savybė leidžia išauginti didelių matmenų, iki 50 cm skersmens ir daugiau, KDP kristalus, kurie yra naudojami didelės apertūros lazerinėse sistemose (pvz.: *National Ignition Facility* JAV [9] ir *Laser Mégajoule* (LMJ) Prancūzijoje [10]), skirtose pasiekti branduolinę inercinio apribojimo sintezę. Paprastai šie didelių matmenų KDP kristalai yra auginami greitojo auginimo metodu, įgalinančiu auginti kristalus didesne nei 30 mm/dieną sparta [11-14]. Tačiau tokiu metodu išaugintų kristalų yra prastesnis pažeidimo slenkstis, didesnė sugertis UV diapazone [15-17], didesnė sklaida [18, 19] ir padidinta trivalenčių metalo priemaišų koncentracija prizminėje kristalo dalyje [20]. Dar vienas faktorius, ribojantis KDP ir GA-KDP kristalų panaudojimą, yra tai, kad galingi UV lazerio impulsai juose indukuoja laikinus defektus, kurių sugertis apima 200–700 nm spektro sritį [21, 22]. Šis reiškinys yra ypač svarbus didelės galios lazerinėse sistemose, nes papildomos sugerties atsiradimas paskiruose elementuose ženkliai riboja visos sistemos galimybes.

Pastarajame darbe yra tiriami *Saint-Gobain Cristaux & Détecteurs* kompanijoje greitojo auginimo metodu išauginti didelės apertūros GA-KDP kristalai (bulės Nr: A12), kurie yra analogiškai tiekiamiems į šiuo metu statomą didelės galios LMJ lazerinę sistemą. Akivaizdu, kad konstruojant panašią sistemą svarbu nuodugnai ir išsamiai ištirti joje naudojamų kristalų parametrus.



1 pav. Tipinės UV lazeriu indukuotų defektų sugerties kinetikos, matuotos greitojo auginimo GA-KDP (A, viršutinis pav.) ir įprastinio auginimo KDP (B, apatinis pav.) kristaluose. Pilnaviduriai kvadratai ir trikampiai – taškai matuoti esant o poliarizuotai žadinimo spinduliutei; tuščiaviduriai kvadratai – esant e poliarizacijai. Ištinės raudonos linijos – aproksimacija trieksponente funkcija.

1 lentelė. Aproximuoti trieksponenčių funkcijų parametrai

Kristas	A_1 , mOD	τ_1 , ms	A_2 , mOD	τ_2 , ms	A_3 , mOD	τ_3 , ms
GA-KDP o poliarizacija	4,5 $\pm 0,1$	11,5 $\pm 0,3$	1,6 $\pm 0,1$	160 ± 10	1,0 $\pm 0,05$	2 000 ± 80
GA-KDP e poliarizacija	11,0 $\pm 0,2$	11,5 $\pm 0,3$	2,7 $\pm 0,1$	160 ± 10	2,8 $\pm 0,1$	2 000 ± 80
KDP o poliarizacija	0,83 $\pm 0,06$	16 $\pm 2,6$	1,7 $\pm 0,1$	435 ± 25	1,1 $\pm 0,05$	40 000 $\pm 8 000$

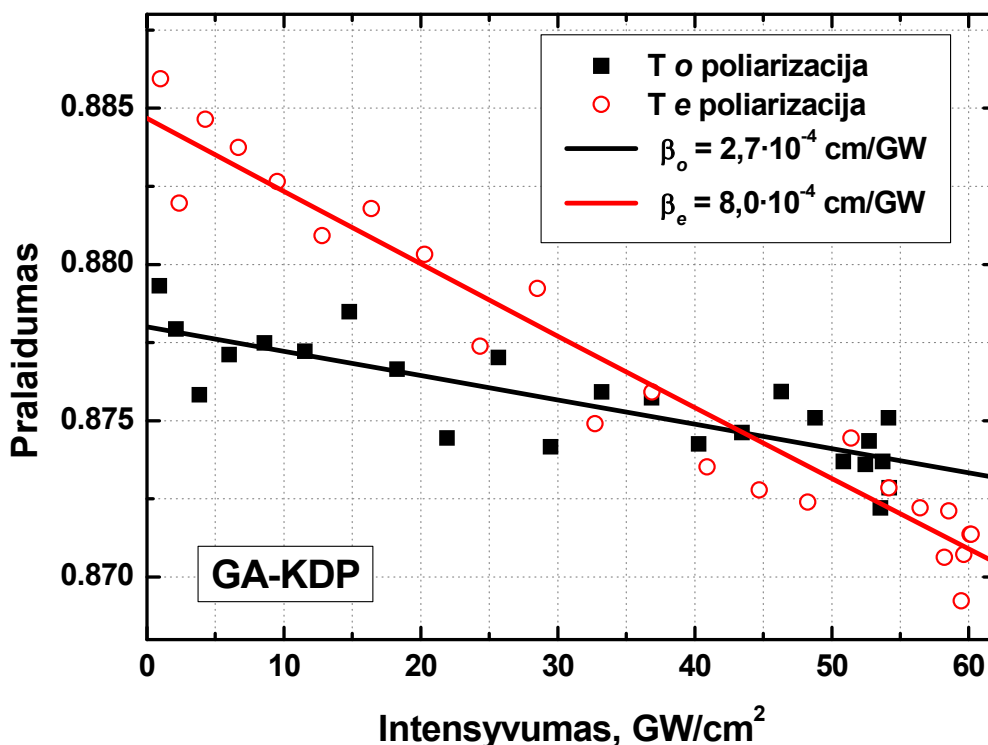
Tipinės tirtojo GA-KDP ir atraminio KDP (analogiškų parametrų bei išpjovimo kampų, tačiau išauginto įprastiniu/lėtučiu auginimo metodu) kristalų UV lazeriu indukuotų defektų kinetikos pateiktos 1 pav. Šiuos matavimo rezultatus buvo bandoma aproksimuoti įvairiomis defektų dinamiką aprašančiomis modelinėmis funkcijomis [23] [21] [24], tačiau nei viena iš jų neaprašė išmatuotus duomenis visuose laiko diapazonuose. Dėl šios priežasties tolesnėje analizėje mes naudojome aproksimacijas trieksponentėmis funkcijomis:

$$y(x) = \frac{1}{2} [\operatorname{erf}(x) + 1] \left(A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{x}{\tau_3}\right) \right), \quad (2.1)$$

kurių parametrai pateikti 1 lentelėje. Palyginę GA-KDP ir KDP kristalų kinetikas, matome, jog įprastiniu būdu išaugintuose kristaluose defektų relaksacija yra gerokai ilgesnė. Šis didelis relaksacijos trukmių skirtumas siejasi su kitų tyrėjų atliktais eksperimentais [25], kuriuos atliekant buvo pastebėta tendencija, kad santykinai švaresni kristalai pasižymi lėtesne defektų relaksacija. Kadangi greitojo auginimo kristalai pasižymi didesne struktūrinių defektų ir priemaišų koncentracija [20], o tai savo ruožtu galimai padidina rekombinacijos kanalų skaičių bei sumažina laikinųjų defektų gyvavimo trukmę.

Kitas rezultatas, akivaizdžiai matomas 1 pav., yra indukuotos sugerties priklausomybė nuo žadinančio lazerio spinduliuotės poliarizacijos. Remiantis Davis'o ir bendraautorių [21] pasiūlytu modeliu, UV lazerio spinduliuotė

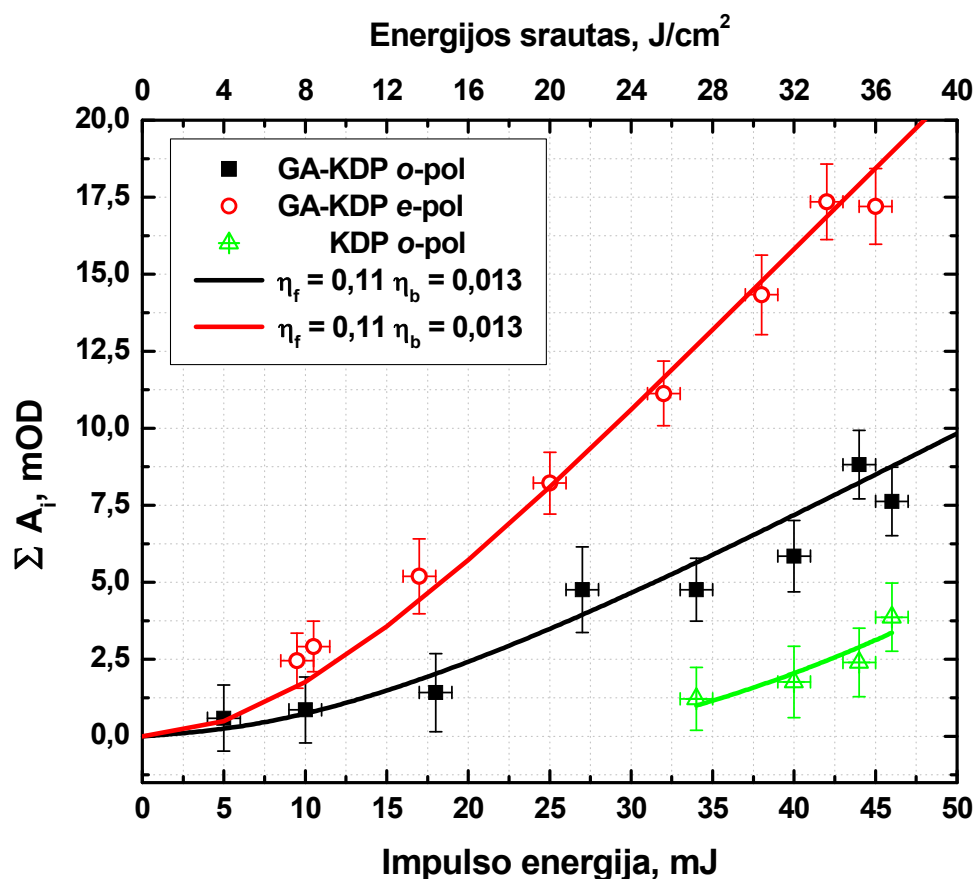
dvifotonės sugerties būdu sukuria krūvininkus (elektronus ir skyles) KDP laidumo juostoje, kurie vėliau gali būti lokalizuoti greta esančių struktūrinių defektų – taip suformuojami matomame diapazone sugeriantys centrai. Taigi siekiant paaiškinti nuo poliarizacijos priklausiančią defektų koncentraciją, arba dvifotonės sugerties skerspjūvis, arba sugeriančių centrų susiformavimo tikimybė turi priklausyti nuo kristalo orientacijos.



2 pav. Pralaidumo priklausomybė nuo impulso smailinio intensyvumo; matuota ties 355 nm bangos ilgiu greitojo auginimo KDP (GA-KDP) kristale. Kvadratai ir tuščiaviduriai apskritimai – pamatuotos pralaidumo vertės atitinkamai esant o ir e poliarizacijoms. Išsistinės linijos – aproksimuotos kreivės (gauti dvifotonės sugerties koeficientai pateikti intarpe).

Siekiant išsiaiškinti priežastis, sukeliančias laikinų defektų anizotropiją, GA-KDP kristale buvo išmatuoti absoliutūs dvifotonės sugerties koeficientai esant skirtingoms poliarizacijoms. Šių matavimų metodika ir naudota aparatūra išsamiai aprašyta disertacijos 2.3.4 skyrelyje, o rezultatai pateikti 2 pav. Pažymėtina tai, jog šiems matavimams atlikti buvo naudojami 355 nm bangos ilgio femtosekundiniai lazeriniai impulsai. Laikinių defektų formavimosi trukmė yra > 1 ps (disertacijos skyrelis 2.4.1 ir [21]), todėl trumpesnės trukmės impulsai

leido fiksuoti pralaidumo pokytį tik dėl dvifotonės sugerties (be defektų sąlygotos reabsorbcijos). Kaip matome iš rezultatų (2 pav.), dvifotonė sugertis esant o poliarizacijai yra ~ 3 kartus mažesnė nei esant e orientacijai. Nors iki šiol atliktuose tyrimuose [26-28] nebuvo pastebėta dvifotonės sugerties anizotropija KDP kristaluose, tačiau visi šie matavimai atlikti arba su impulsais, kurių trukmė buvo gerokai ilgesnė nei defektų formavimasis, arba naudojant lazerius, spinduliuojančius 211–264 nm bangų ilgių ruože (pažymėtina tai, jog sugerties kraštas KDP kristale yra ~ 176 nm [29], todėl matavimai, atliekami esant 355 nm bangos ilgio spinduliuotei, dvifotoniškai zonduoja sugerties kraštą). Taigi remiantis šiais matavimais galima teigti, jog nuo poliarizacijos priklausanti laikinų defektų koncentracija yra sąlygota dvifotonės sugerties anizotropijos.



3 pav. Kinetinės sugerties koeficiento (išreikšto kaip aproksimuotosios trieksponentės funkcijos amplitudžių suma) priklausomybė nuo žadinančio impulso energijos. Kvadratai, apskritimai ir trikampiai – išmatuoti taškai esant atitinkamai o ir e poliarizacijoms greitojo auginimo KDP kristale ir o poliarizacijai įprasto auginimo bandinyje. Ištisinės juoda ir raudona linijos – aproksimacijos funkcijos, išreiškiamos (2.4) lygtimi. Žalia linija – tik taškus jungianti kreivė.

Norint nustatyti parametrizuotą funkcinę priklausomybę, leidžiančią numatyti laikinų defektų sąlygotą sugertį GA-KDP kristale, buvo atlikti laikinių kinetikų matavimai esant įvairioms žadinančio impulso energijoms. Šių matavimų rezultatai yra apibendrinti 3 pav. Čia pavaizduota kinetinės sugerties koeficiento, išreikšto kaip aproksimuotosios trieksponentės funkcijos amplitudžių suma, priklausomybė nuo žadinančio impulso energijos. Šis sugerties koeficientas atitinka laikinų defektų sugertį susiformavimo metu. Siekiant aproksimuoti 3 pav. pateiktas priklausomybes, buvo adaptuotas fenomenologinis modelis, pasiūlytas Marshal'o ir bendraautorių [25]. Šiame modelyje, be aukščiau aprašytojo defektų suformavimo dvifotonės sugerties būdu, numatoma galimybė sukurtiems defektams blyšksti dėl žadinančios spinduliuotės poveikio (plačiau žiūrėti disertacijos skyrelį 2.4.4). Diferencialinė lygtis, aprašanti defektų tankį N naudojantis šiuo modeliu, yra:

$$\frac{dN(z,t)}{dt} = \frac{\eta_f \beta I_{3\omega}^2(z,t)}{6\hbar\omega} - \frac{N(z,t)\eta_b \sigma_{3\omega} I_{3\omega}(z,t)}{3\hbar\omega}, \quad (2.2)$$

o pradinė sąlyga mūsų atveju:

$$N(z,t = -\infty) = 0; \quad (2.3)$$

čia z , β , η_f , η_b , $\sigma_{3\omega}$ ir $\hbar\omega$ yra atitinkamai kristalo gylis, dvifotonės sugerties koeficientas, defektų susiformavimo tikimybė, defektų išblyškimo tikimybė, laikinųjų defektų sugerties skerspjūvis ir mūsų naudojamo lazerio fundamentinės harmonikos fotono energija. Lygties (2.2) dešiniojoje pusėje esantys pirmasis ir antrasis dėmenys atitinkamai aprašo laikinų defektų formavimąsi ir blyškimą, kuris yra sąlygotas tiesinės defektų sugerties. Mūsų atveju matuojamas sugerties pokytis nėra didelis, todėl galima nekreipti dėmesio į kaupinimo skurdinimą. Tokiu atveju padarius prielaidą, kad žadinantis impulsas yra kvadratinio profilio su trukme τ ir intensyvumu $I_{3\omega}^0$, defektų sąlygotas sugerties pokytis esant zonduojančiam bangos ilgiui ω_p (mūsų atveju – 532 nm) ir kristalo ilgiui d , yra:

$$OD(\tau) = \frac{N(d, \tau) \sigma_p d}{\ln(10)} = \frac{\eta_f \sigma_p \beta I_{3\omega}^0 d}{\eta_b \sigma_{3\omega} 2 \ln(10)} \left[1 - \exp\left(\frac{-\eta_b \sigma_{3\omega} I_{3\omega}^0 \tau}{3 \hbar \omega}\right) \right]. \quad (2.4)$$

Ši funkcinė priklausomybė ir buvo naudojama globaliai aproksimuoti 3 pav. pateiktus eksperimento duomenis. Vieninteliai varijuojami parametrai buvo defektų formavimosi η_f ir blyškimo η_b tikimybės. Svarbu atkreipti dėmesį, kad funkcijų, aprašančių o ir e poliarizacijas, skiriasi tik β ir $\sigma_{3\omega}$ koeficientai. Visi aproksimacijai naudoti koeficientai ir gautieji parametrai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Parametrai, naudoti laikinų defektų sugerties stiprio modeliavimui

	β (cm/GW)	η_f	η_b	$\sigma_{3\omega}$ (cm ²) *	σ_p (cm ²) **	τ (ns)	d (cm)
o-pol	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,013	$1,9 \cdot 10^{-18}$	$4,6 \cdot 10^{-18}$	4,5	1,0
e-pol	$8,0 \cdot 10^{-4}$			$2,6 \cdot 10^{-18}$			

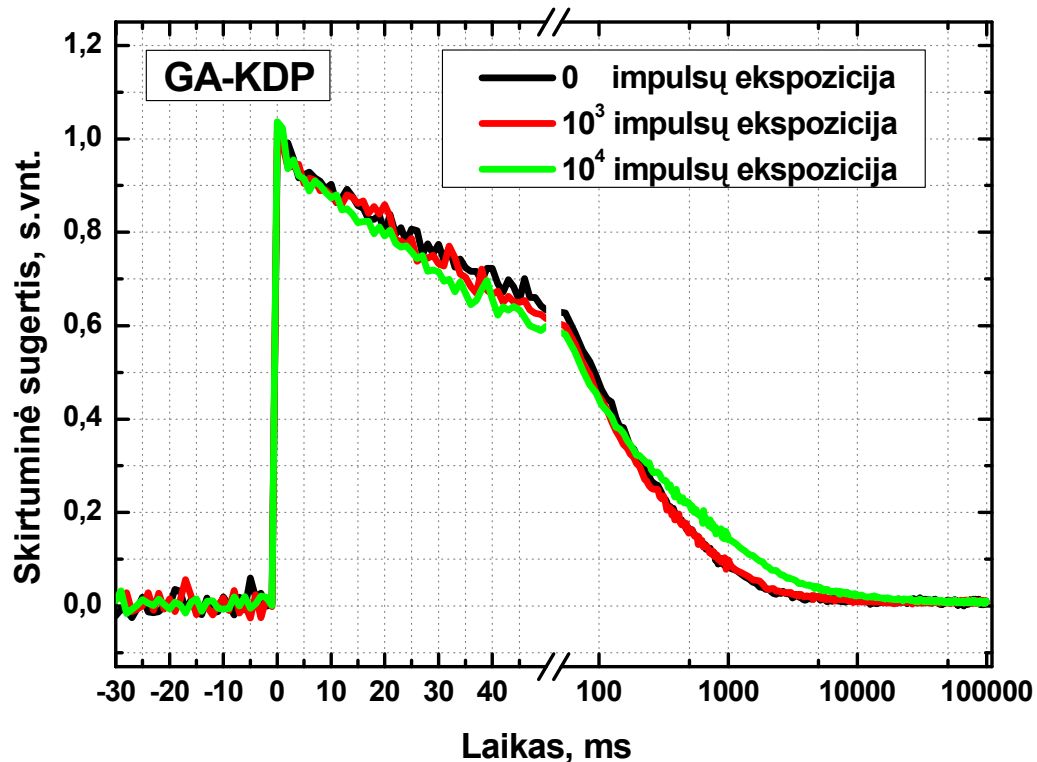
* Santykinės vertės (lyginant su σ_p) įvertintos iš spektro, pateikto [21] nuorodoje.

** [25] nuoroda.

Apibendrinant gautus rezultatus, buvo charakterizuotas laikinų defektų formavimasis ir blyškimas GA-KDP kristaluose. Taip pat buvo nustatyti parametru rinkiniai (1 ir 2 lentelės) leidžiantys numatyti šių defektų sukeltą sugertį kristaluose, naudojamuose didelės apertūros lazerinėse sistemose.

Atliekant papildomus tyrimus buvo matuota UV lazeriu indukuoto kondicionavimo efekto įtaka laikinųjų defektų kinetikoms. Šie matavimai atlikti remiantis tokiais pastebėjimais: pagal Davis'o ir bendraautorių [21] pasiūlytą modelį, laikinų defektų nykimas yra sąlygotas termiškai aktyvuotos krūvininkų difuzijos, kuri savo ruožtu turėtų būti nulemta lokalių pokyčių kristalinėje struktūroje. Tam tikras struktūrinis pokytis (tiksliau sakant, ženklus fluorescuojančių klasterių skaičiaus sumažėjimas) buvo pastebėtas [30] išimtinai prizminiuose GA-KDP kristalų sektoriuose, pakartotinai juos apšvitinus intensyvia UV lazerio spinduliuote. Kadangi mūsų turimas kristalas buvo išpjautas kaip tik iš prizminės bulės dalies, buvo nuspręsta palyginti defektų

kinetikas neapšvitintoje kristalo vietoje su kinetikomis, pamatuotomis iš anksto paveikus bandinį UV impulsais.



4 pav. Lazerinio kondicionavimo įtaka laikinų defektų dinamikai greitojo auginimo KDP kristale. Matavimai atlikti skirtingose bandinio vietose, esant skirtingam pirminio apšvitinimo impulsų skaičiui (pateiktas intarpe). Matavimo bangos ilgis – 266 nm.

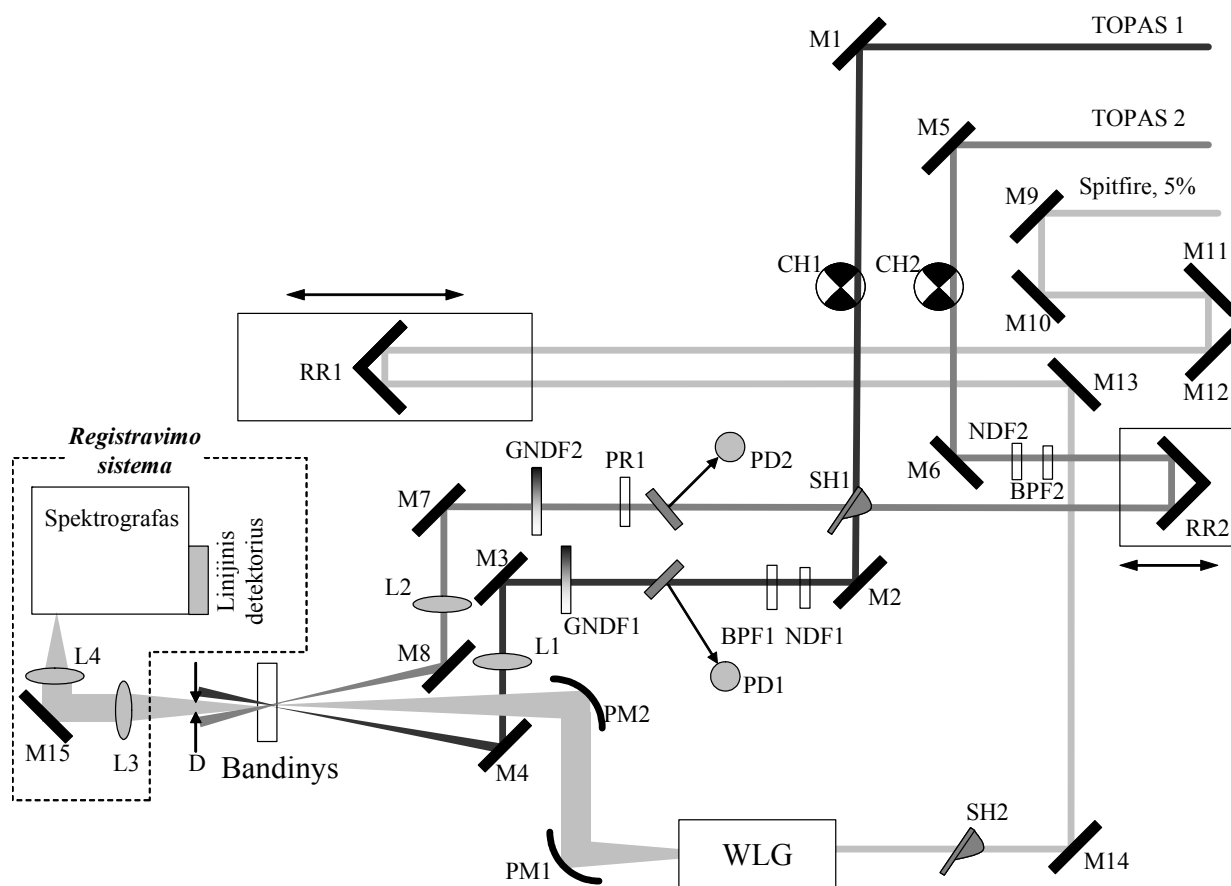
Kaip matyti iš rezultatų, pateiktų 4 pav., ženklus skirtumas tarp nepaveikto ir pakartotinai apšvitinto bandinio kinetikų atsiranda tik po ~ 100 ms. Toks skirtumas tarp „greitosios“ ir „lėtosios“ kinetikos dalių galėtų būti paaiškintas skirtingo tipo defektų dominavimu (plačiau apie KDP kristaluose dominuojančius defektus žiūrėti disertacijos 2.2 ir 2.4.5 skyriuose). Remiantis Chirila ir bendraautorių [22] atliktais laipsniškai atkaitinamo KDP kristalo EPR matavimais, 4 pav. pateikti rezultatai gali būti aiškinami taip: defektas B, kuris yra lokalizuota skylė idealioje kristalo gardelėje, galimai dominuoja pirmąsias ~ 100 ms; atsižvelgiant į šio defekto struktūrą, jo neturėtų smarkiai veikti fluorescuojančių klasterių išnykimas. Vėlesniuose laikuose galimai dominuoja defektas A, kuris

savo ruožtu yra skylė, lokalizuota ties protono vakansija. Siekiant jam visiškai rekombinuoti, reikia „sutikti“ protoną ar tarpgardelinį vandenilio atomą. Taigi tikėtina, kad struktūriniai defektai, susiformavę kristalo augimo metu, gali atlikti papildomo protono donoro funkcijas ir taip pagreitinti šio defekto sunykimą.

Remiantis šiais matavimais, galima padaryti vieną praktinį pastebėjimą: kadangi „ilgoji“ laikinųjų defektų nykimo dalis yra galimai susijusi su struktūrinių defektų pasiskirstymu, tai tokie kinetiniai matavimai galėtų būti naudojami kaip papildomas kokybinis kriterijus naujai išaugintiems kristalams.

Trečiame skyriuje „Triimpulsis kinetinės sugerties spektrometras UV-nIR sričiai“ pateiktas nuodugnus ir išsamus, darbo ruošimo metu sukonstruoto, triimpulsio kinetinės sugerties spektrometro aprašymas. Šiame spektrometre galima panaudoti netrivialias žadinimo, pakartotinio žadinimo ar žadinimo-gesinimo schemas.

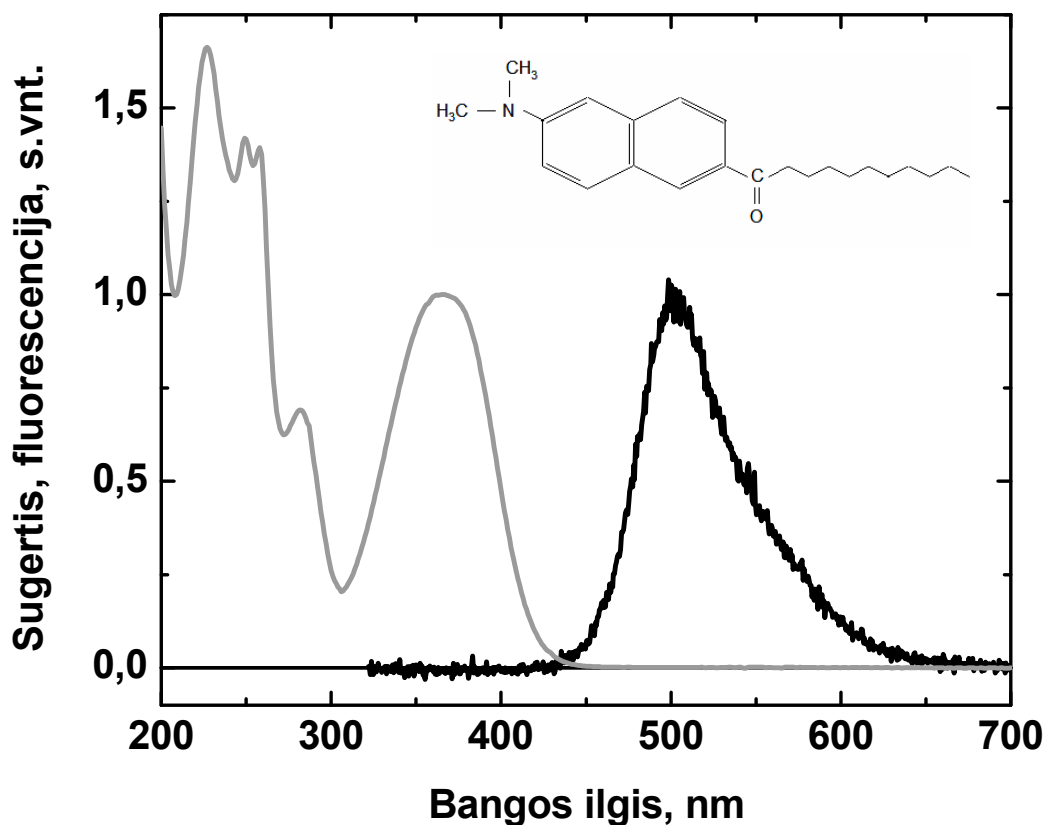
Didelė dalis šiandien mus pasiekiančios informacijos, pradedant nuo paskirų molekulių chemijos ir baigiant didelių ir sudėtingų biologinių sistemų dinamika, yra gaunama pasitelkus ultrasparčiosios kinetinės spektroskopijos metodus [31-33]. Sparčiai vystantis lazerinei technikai ir kinetiniams matavimams reikalingai aparatūrai, atsirado galimybė ne tik naudoti pasyvius žadinimo-zondavimo (ŽZ) metodus, bet ir kryptingai valdyti fotoreakcijas, pavyzdžiui naudojant „koherentinę kontrolę“ [34]. Kaip alternatyva šiems koherentiniams metodams, atsirado ir įvairios daugiainpusės kinetinės sugerties schemas [35-37], kuriomis taip pat galima valdyti fotoreakcijų išėigas. Šie būdai remiasi papildomų žadinimo ar gesinimo impulsų įvedimu į klasikinę ŽZ konfigūraciją ir šių impulsų bangos ilgių ir vėlinimų keitimu taip, kad jie atrankiai veiktų skirtingas sužadintas būsenas.



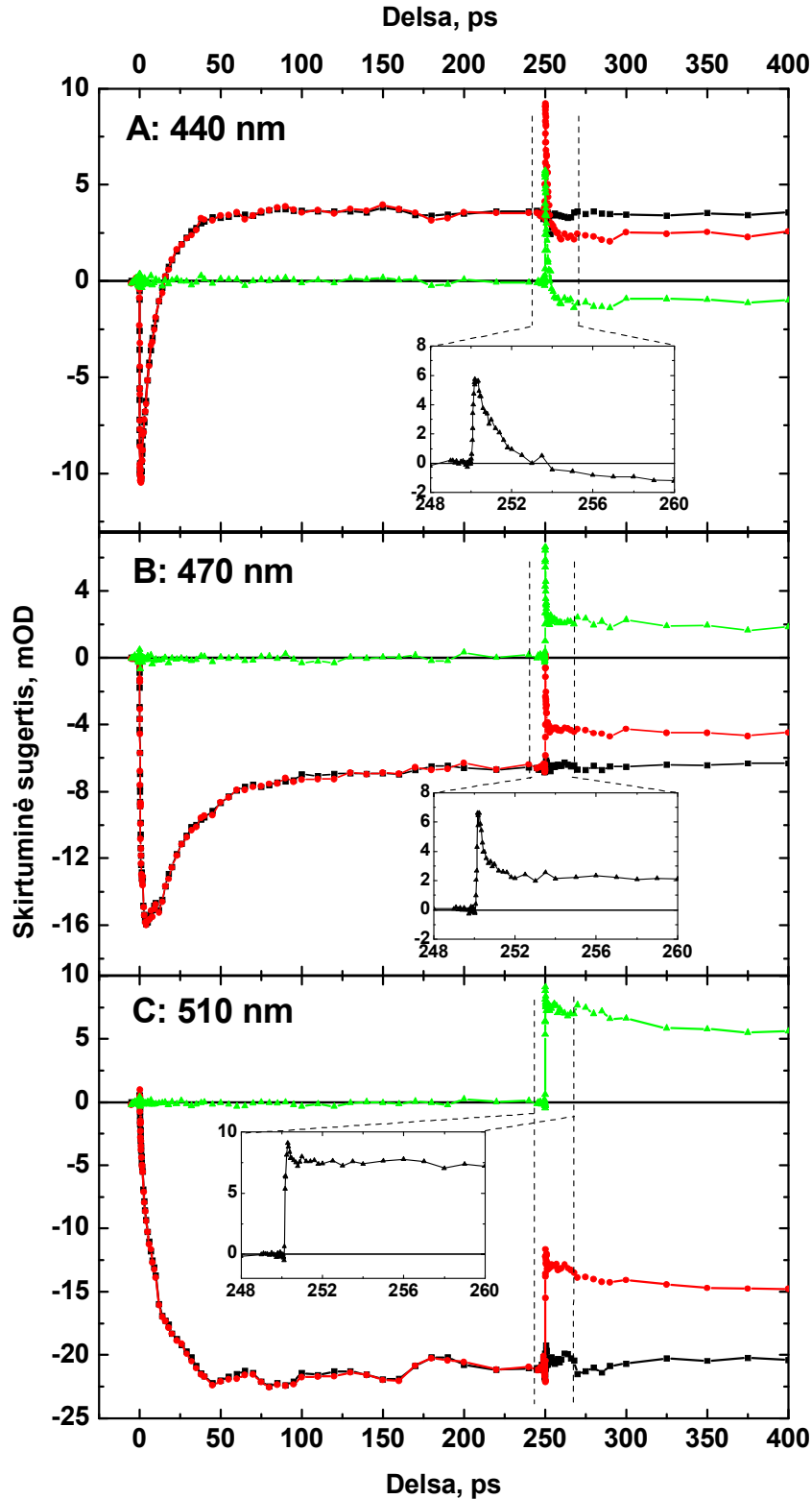
5 pav. Triimpulsiu kinetinės sugerties spektrometro optinė schema. Juoda, tamsiai ir šviesiai pilkos linijos atitinkamai yra žadinimo, gesinimo (pakartotino žadinimo) bei zondavimo spindulių kelias. RR – užlaikymo linija, CH – optinis moduliatorius, SH – optinė sklendė, M – veidrodys, WLG – baltos šviesos kontinuumo generavimo modulis, PD – fotodiodas, L – lęšis, D – diafragma.

Sukonstruoto triimpulsiu kinetinės sugerties spektrometro schema pavaizduota 5 pav. Jo pagrindinė sudedamoji dalis yra komercinė Ti:Safyro lazerinė sistema (*Millenia/Tsunami/Evolution-X/Spitfire*, *Spectra Physics*, JAV), kuri generuoja 120 fs trukmės, 0,9 mJ energijos ir 1 kHz pasikartojimo dažnio lazerinius impulsus. Naudojant pluošto daliklius, ~ 95 % lazerio spinduliuotės nukreipiama kaupinti du optinius parametrinius stiprintuvus TOPAS, kuriais galima derinti lazerio bangos ilgį nuo 240 nm iki 20 μm . Likutinė 5 % spinduliuotės dalis, perėjusi optinio užlaikymo liniją, panaudojama baltos šviesos superkontinuumo generavimui, kuris savo ruožtu naudojamas kaip plataus spektro zondas. Spinduliuotė, išeinanti iš parametrinių stiprintuvų, dielektriniais veidrodžiais yra išvaloma nuo likutinių signalinės, šalutinės ar kaupinimo bangų.

Vėliau paskiros kaupinimo šakos optinėmis sklendėmis ir modulatoriais yra periodiškai blokuojamos ir atidengiamos skirtingais dažniais (250 ir 500 Hz). Todėl galima gauti įvairias bandinio žadinimo/gesinimo būsenas ir išmatuoti jų skirtuminę sugertį. Vienos iš šių šakų spinduliuotė pereina antrąją užlaikymo liniją, kuri tiksliai parenka gesinimo ar pakartotino žadinimo momentą. Visi pluoštai lęšiais ir paraboliniiais veidrodžiais yra sufokusuojami bandinyje, o už bandinio esanti diafragma užtikrina tik zonduojančio kontinuumo spinduliuotės patekimą į toliau esantį *Czerny-Turner* konfigūracijos spektrografą. Čia superkontinuomo spektras paimpulsiui yra registruojamas linijinio detektoriaus pagalba.



6 pav. Metanolyje ištirpinto membranų žymeklio Laurdan'o sugerties (pilka linija) ir emisijos (juoda linija) spektrai. Struktūrinė formulė pateikta intarpe.



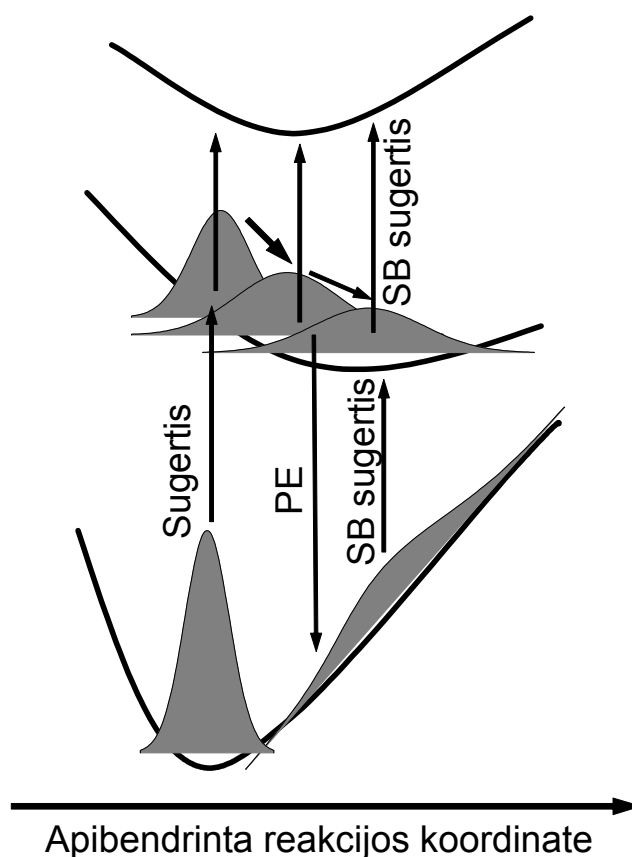
7 pav. Tipinės Laurdan'o žadinimo-gesinimo-zondavimo kinetikos. Gesinimo momentas – 250 ps po žadinimo. Juodos kreivės vaizduoja tik žadinimo-zondavimo (ŽZ) duomenis be gesinimo impulso, raudona kreivė – skirtuminė sugertis esant gesinimo impulsui (ŽGZ), o žalia kreivė atitinka skirtumą tarp dviejų signalų ($\Delta\text{OD} = \text{ŽGZ} - \text{ŽZ}$). Zondavimo bangos ilgis pateiktas atitinkamuose grafikuose.

Toliau yra pristatomas eksperimentas, demonstruojantis sukonstruotojo triimpulsiu kinetinio spektrometro galimybes. Kaip demonstracinis bandinys buvo pasirinktas biologinių membranų dažiklis Laurdan (6-dodekanil-2-dimetilaminonaftalinas). Ši molekulė pasižymi stipriai išreikštu solvatochromizmu, kuris sąlygoja jos panaudojimą zonduojant lokalius biologinių membranų struktūros pokyčius [38-40]. Kaip matome iš 6 pav., intarpe pateiktos Laurdan'o struktūrinės formulės, ši molekulė turi polinę chromoforinę dalį ir nepolinę alifatinę uodegą. Šios struktūrinės savybės leidžia šiam dažikliui lengvai įsiterpti į lipidinius bisluoksnius, o spektroskopinės savybės padeda registruoti membranos struktūrinius pokyčius.

Metanolyje ištirpinto Laurdan'o sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 6 pav. Kaip matome Stokso poslinkis šiame bandinyje yra $\sim 7320 \text{ cm}^{-1}$. Toks didelis Stokso poslinkis poliniuose tirpikliuose ir maksimalaus fluorescencijos bangos ilgio priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo yra dažnai pateikiami kaip argumentai, rodantys, kad šios molekulės sužadintos būsenos dinamiką lemia krūvio pernaša [41].

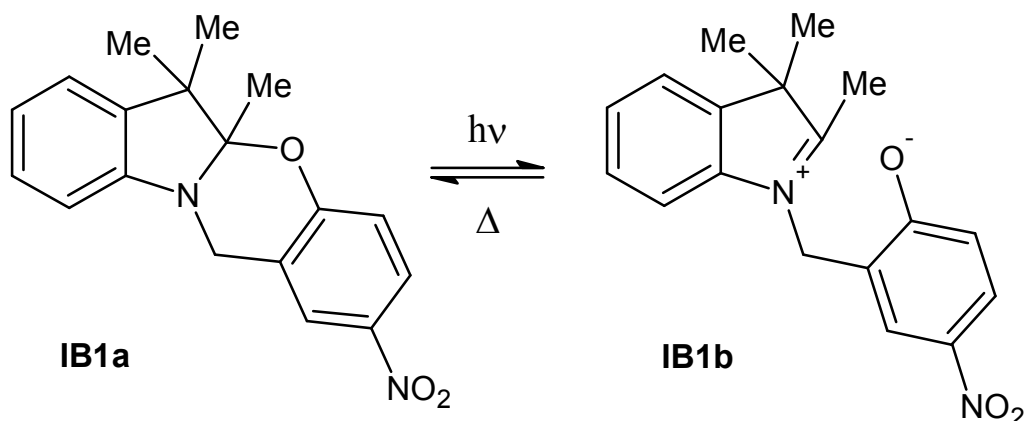
Priminiai žadinimo zondavimo eksperimentai parodė, kad pradinis sužadintos būsenos spektro persiskirstymas dėl galimos krūvio pernašos ir/ar solvatacijos užtrunka $< 100 \text{ fs}$ (juodos kreivės 7 pav.). Siekiant gauti papildomos informacijos apie šios molekulės sužadinimo dinamiką, bandinys buvo papildomai paveiktas 530 nm bangos ilgio gesinimo impulsais. Šios sąveikos momentas buvo parinktas praėjus 250 ps po sužadinimo (7 pav.), ir tai užtikrino jau nusistovėjusios priverstinės emisijos juostos sąveiką su gesinančia spinduliuote. Šio poveikio rezultatas matomas 7 pav. C dalyje, kur „ilguosiuose“ laikuose priverstinės emisijos juosta sumažėja $\sim 35 \%$. Tai savo ruožtu rodo, jog būtent tokia dalis sužadinimo yra „nubloškama“ iš sužadintos būsenos į pagrindinę. Toliau interpretuojant žadinimo-gesinimo-zondavimo eksperimento rezultatus, patogiu naudotis 8 pav. pateikta mūsų siūloma suprastinta energinio potencialo schema. Joje matome, kaip sužadinus Laurdan'o molekulę sužadinimas patiria krūvio pernašos ar solvatacijos sąlygotą raudonąjį poslinkį,

kuriam nusistovėjus bandinys yra paveikiamas gesinimo impulso ir dalis sužadino yra nubloškama į nerelaksavusią pagrindinę būseną. Šios „karštos“ būsenos termalizacija atsispindi dinamikoje apimančioje kelias ps po gesinimo impulso. 7 pav. A ir B intarpuose matome, kad iškart po gesinimo momento yra stebimas papildomos sugerties atsiradimas, kuris relaksuoja per kelias ps. Ši relaksacija atitinka pagrindinės būsenos termalizaciją, kuri savo ruožtu tiesiogiai yra registruojama tik įvedus papildomą gesinimo impulsą į eksperimento konfigūraciją.



8 pav. Supaprastinta energijos potencialo schema, naudojama interpretuojant Laudan'o žadinimo-gesinimo-zondavimo rezultatus. PE – priverstinė emisija, SB – sužadinta būseną.

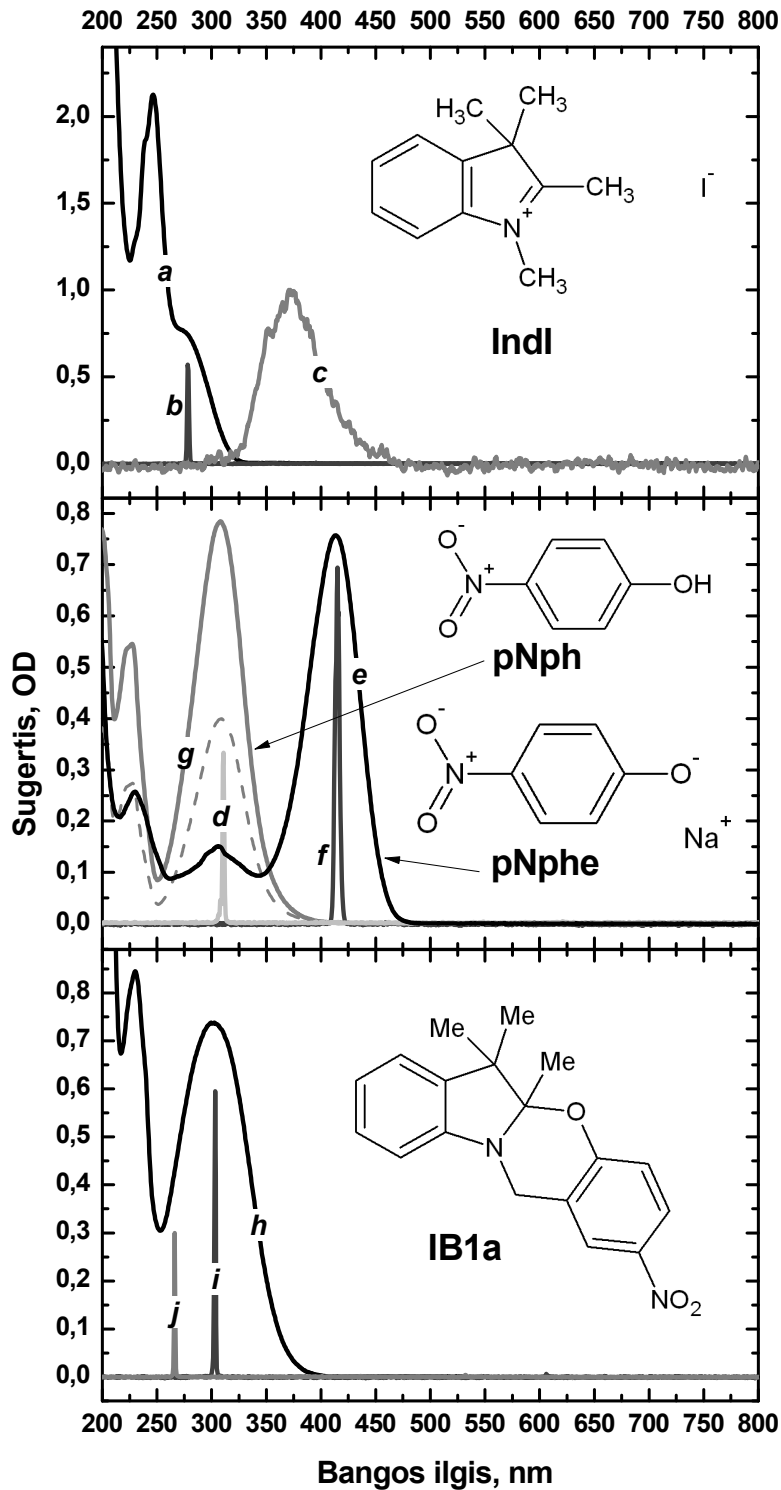
Ketvirtajame skyriuje „Fotochrominio junginio paremto oksazino žiedo atsidarymu ultrasparčioji dinamika“ pristatomi femtosekundiniai žadinimo zondavimo ir nanosekundiniai žybsnio fotolizės eksperimentai, kurie buvo atlikti su naujo tipo fotochrominiu junginiu bei modelinėmis sistemomis, atitinkančiomis paskiras šio junginio dalis.



9 pav. UV indukuotas grįžtamasis indolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazino IB1a virsmas į zwitteroną IB1b.

Atliekant šį darbą buvo tirtas naujai susintetintas [42-44] molekulinis junginys (IB1a, 9 pav.), turintis savyje indolo[2,1-*b*][1,3]benzoksazino žiedinę sistemą. Tokie junginiai pasižymi fotochrominėmis savybėmis [45, 46] ir juos paveikus UV spinduliuote yra atidaromas oksazino žiedas, kuris praėjus kelioms dešimtims nanosekundžių vėl užsidaro (9 pav.). Nutrūkus C-O jungčiai, tarp azoto ir choralinio anglies atomų susiformuoja π -jungtis, kuri praplečia indolino dalies konjugaciją. Be to, nutrūkusi jungtis sąlygoja 4-nitrofenoliato anijono susiformavimą, kuris turi stipriai išreikštą sugerties juostą ties ~ 430 nm. Šį junginį sudarančios dvi konjuguotos sistemos yra smarkiai atskirtos viena nuo kitos, todėl visos molekulės sugertis gali būti traktuojama kaip dviejų sudedamųjų dalių suma [45, 47]. Taigi siekdami paaiškinti ultrasparčiuosius procesus, vykstančius atsidarant oksazino žiedui, tiriamojo junginio kinetiniai spektrai buvo lyginami su IB1 sudedamąsias dalis atinkančių modeliųjų junginių dinaminiu atsaku.

Tirtųjų junginių struktūrinės formulės ir stacionarieji sugerties bei fluorescencijos spektrai pateikti 10 pav. Kaip matome iš pateiktų duomenų, 4-nitrofenolio (pNph) deprotonavimas sukelia ženklų sugerties juostos poslinkį į raudonąją pusę. Šis procesas simuliuoja žiedo atsidarymo metu vykstantį 4-nitrofenoliato anijono susiformavimą ir sugerties juostos ties ~ 430 nm atsiradimą.

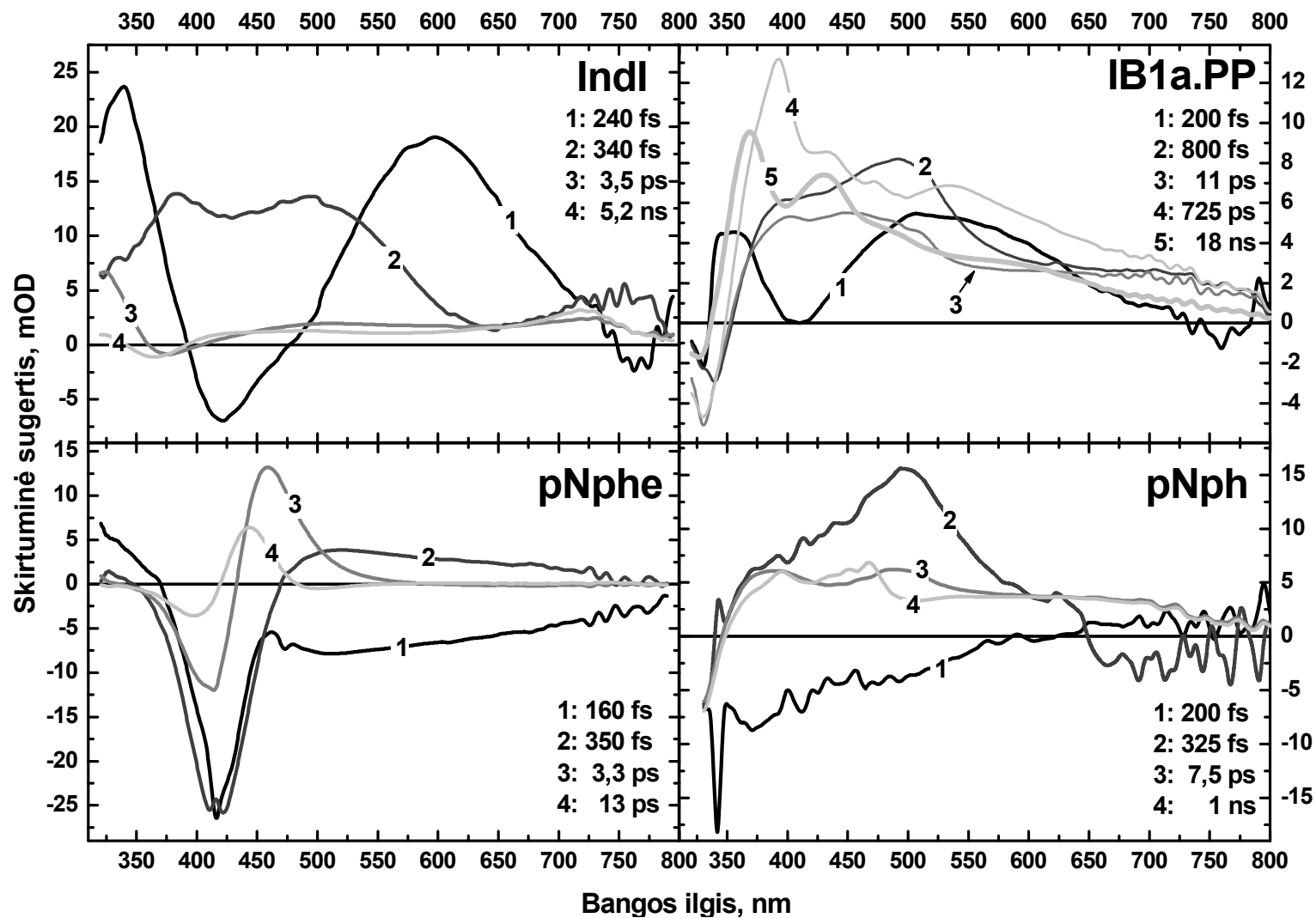


10 pav. Tirtų junginių stacionarieji sugerties ir emisijos spektrai kartu su struktūrinėmis formulėmis. Viršutinis grafikas: Indolo jodido (Indl) sugerties (a), fs žadinančio impulso (b) ir fluorescencijos (c) spektrai. Vidurinis grafikas: 4-nitrofenolio (pNph, g) ir 4-nitrofenoliato (pNphe, e) sugerties spektrai kartu su atitinkamais žadinančių impulsų spektrais (d ir f). Brūkšninė linija vaizduoja pNph sugetį esant identiškai koncentracijai kaip ir pNphe bandinyje. Apatinis grafikas: fotochrominio junginio IB1a sugerties spektras (h) bei struktūrinė formulė. Taip pat pavaizduoti žadinančiųjų lazerių spektrai fs žadinimo-zondavimo (i) ir ns žybsnio fotolizės (j) eksperimentų atveju.

Taip pat matome, jog indolo jodidas (IndI) sugeria tik trumpesnę už ~ 300 nm bangos ilgio spinduliuote, todėl žiedui atsidarant, šio chromoforo sąlygotas sugerties padidėjimas lieka už mūsų kinetinių matavimų ribų (> 320 nm). Fotochromo IB1a sugerties maksimumo ir raudonojo krašto pozicijos atitinka pNph sugertį, todėl galima teigti, kad mūsų žadinimo sąlygomis sužadimas iš pradžių yra lokalizuotas ties šia grupe.

Siekiant patogiai pavaizduoti ir palyginti ne tik atrinktus, bet ir visus pamatuotus duomenis, kinetinių matavimų rezultatai buvo aproksimuoti naudojantis globalios analizės metodais [48, 49]. Pamatuotieji spektrai buvo aproksimuoti darant keturių ar penkių nuosekliai sujungtų komponentų prielaidą (parinktas komponentų skaičius buvo mažiausias, kuris leido aprašyti visą spektrinę pamatuotų duomenų dinamiką). Pažymėtina tai, kad nuosekliai sujungtų komponentų prielaida nesuponuoja nuoseklios sužadimo dinamikos tiriamoje sistemoje, o greičiau leidžia vienodomis sąlygomis (nepriklausomai nuo aproksimacijos modelio) palyginti skirtingų junginių skirtuminio spektro pokyčius.

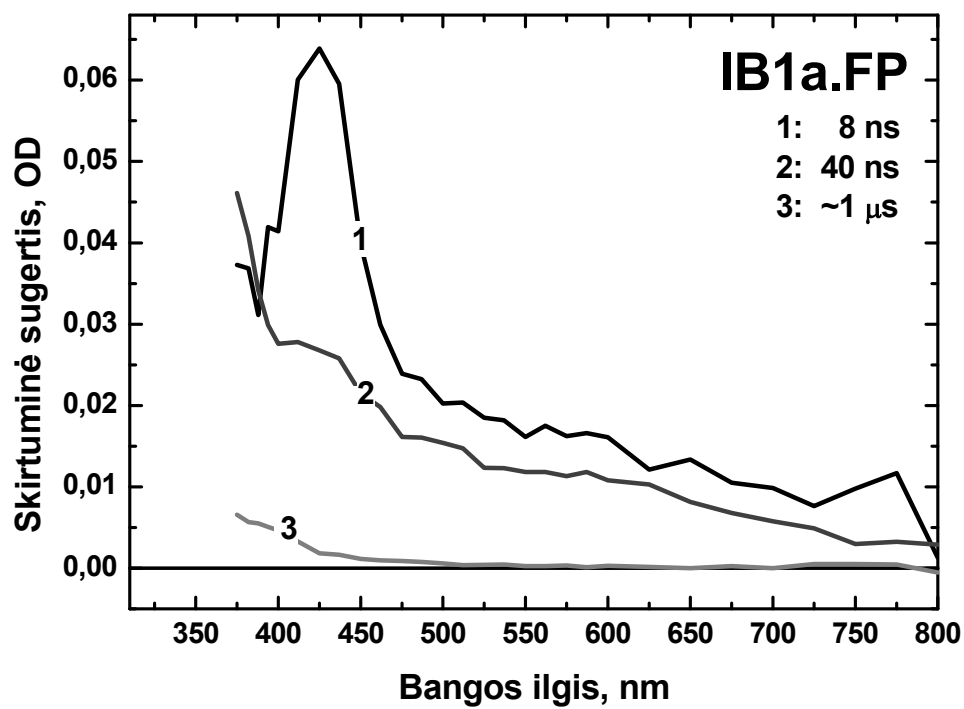
Žadinimo-zondavimo matavimų duomenų aproksimavimo rezultatai pateikti 11 pav. Lyginant įvairių junginių su komponentais susietus skirtuminius spektrus, krenta į akis tai, jog pirmųjų komponentų IndI ir IB1a spektrai kokybiškai sutampa. Kadangi IndI yra atidarytosios IB1b formos 3*H*-indolio katijono modelinis junginys, tai šis sutapimas suponuoja žiedo atsidarymą per trumpesnį nei ~ 200 fs (kinetinio spektrometro laikinė skyra matuojamame diapazone) laiko tarpą. Lygindami tolimesnius spektrus, matome, kad antrajame IB1a komponente atsiranda papildoma sugerties juosta ties 500 nm, kuri trečiajame IB1a spektre išnyksta. Analogiška spektrinė dinamika praėjus atitinkamam laiko tarpui po sužadimo yra stebima ir pNph bandinyje, kuris yra uždarosios formos IB1a modelinis junginys. Tai siejais su aptartu stacionarių sugerties spektrų raudonųjų dalių panašumu tarp IB1a ir pNph junginių ir rodo, kad C-O jungties trūkimo išėiga yra mažiau nei 100%.



11 pav. Su komponentais susieti skirtuminiai spektrai, gautami iš globalios žadinimo-zondavimo duomenų analizės: Indolo jodidas (Indl), fotochromas IB1a (IB1a.PP), 4-nitrofenoliatas (pNphe) ir 4-nitrofenolis (pNph). Keturių nuosekliai sujungtų komponentų modelis buvo pasirinktas atliekant visas analizes, išskyrus IB1a fotochromą, kai buvo taikomas penkių „nuoseklių“ komponentų modelis. Laiko konstantos, susietos su komponentais, pateiktos atitinkamų grafikų intarpuose.

Iki šiol aptardami pirmųjų trijų IB1a komponentų dinamiką, nesusidūrėme su išreikšta sugerties juosta ties 425 nm, kuri rodytų, jog turime pilnai susiformavusį 4-nitrofenoliato (pNphe) chromoforą. Iš tiesų tikrai ketvirtajam komponente, kuris susiformuoja praėjus 12 ps po sužadavimo, mes galime išskirti sugerties juostą ties 425 nm bangos ilgiu. Sekančiame komponente matome, kaip ši juosta išryškėja ir, kitoms sužadintos molekulės spektrinėms juostoms užgesus, pradeda dominuoti fotochromo spektre (žiūrėti žybsnio fotolizės eksperimento rezultatus 12 pav.). Panašu, jog pastarieji rezultatai rodo kad nitrofenoliato anijonas susiformuoja tik praėjus 12 ps po fotochromo sužadavimo. Tai kontrastuoja su pirma padaryta prielaida, jog 3*H*-indolio katijonas susiformuoja greičiau nei per 200 fs. Šis neatitikimas gali būti išspręstas tarus, kad cviteriono IB1b susiformavimas nėra momentinis. Iš tiesu, nutrūkus C-O jungčiai, 3*H*-indolio katijono susiformavimas yra adekvatus N=C jungties atsiradimui, t.y. procesas, apimantis tik elektronų konfigūracijos pakitimą. Kita vertus, siekiant stabilaus 4-nitrofenoliato anijono susiformavimo, yra reikalingas ne tik fotochromo IB1 elektroninio debesėlio persikonfigūravimas, bet ir nedidelis konformacinis pokytis: atstumas tarp C ir O atomų turi pakisti nuo 1.47 Å IB1a atveju, iki 3.07 Å IB1b atveju (nuorodos [47] papildoma informacija). Taigi katijono ir anijono susidarymas galimai yra susijęs su skirtingomis laiko konstantomis.

Toliau sekanti IB1 dinamika buvo stebėta žybsnio fotolizės būdu. Iš duomenų pateiktų 12 pav., matome aiškiai dominuojančią sugerties juostą ties 425 nm bangos ilgiu ir plačią sugerties gulstę, besidriekiančia visame matavimų diapazone. Ši sugerties juosta, kaip jau buvo minėta, yra susijusi su susiformavusio 4-nitrofenoliato anijono sugertimi. Iš pateiktų duomenų yra sunku spręsti, kokiam procesui priskirti ilgai gyvuojančios gulstės sugertį. Ją gali sąlygoti dimerinio acetoniitrilo anijono [50, 51] susiformavimas, ar tripletinių būsenų atsiradimas.



12 pav. Su komponentais susieti skirtuminiai spektrai, gauti atlikus IB1a žybsnio fotolizės duomenų globalinę analizę. Laiko konstantos, atitinkančios tam tikrus komponentus, pateiktos grafiko intarpe.

Išvados

1. 355 nm bangos ilgio spinduliuotės dvifotonė sugertis greito auginimo KDP kristale priklauso nuo kristalo orientacijos; absoliuti dvifotonės sugerties koeficiento vertė, esant $\Theta = 58^\circ$ kryptiai, yra ~ 3 kartus didesnė esant e poliarizacijai nei o poliarizacijai.
2. Optiniame diapazone sugeriantys laikinieji defektai greito auginimo KDP kristale susiformuoja dvifotoniškai sugėrus Nd legiruoto lazerio 3-osios harmonikos spinduliuotę ir visiškai išnyksta per ~ 6 s. Nustatytos parametrų vertės aprašančios šių defektų formavimąsi bei dinamiką (1 ir 2 lentelės).
3. UV lazerio sukeltas kondicionavimo efektas padidina bendrą laikinų defektų gyvavimo trukmę ir gali padidinti šių defektų akumuliaciją sistemose, kuriose naudojami greito auginimo KDP kristalai.
4. Pademonstruotas universalus triimpulsio kinetinės sugerties spektrometro veikimas ir juo tiesiogiai stebėta membranų dažiklio Laurdan pagrindinės būsenos dinamika, kuri liktų neužregistruota „klasikiniame“ skirtuminės sugerties eksperimente.
5. Protono pašalinimas iš 4-nitrofenolio acetonitrilo tirpale sukelia sužadintos būsenos gyvavimo trukmės sumažėjimą ~ 2 eilėmis, ir tai padaro šį anijoną efektyviu sužadinimo gesintoju molekulinuose kompleksuose.
6. Buvo pasiūlytas modelis, paaiškinantis ultrasparčiąją sužadintos būsenos dinamiką ir žiedo atsidarymą naujai susintetintame indolo[2,1-b][1,3]benzoksazino junginyje.

Literatūros sąrašas

- [1]. A. L. Cavalieri, N. Muller, T. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blumel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz and U. Heinzmann, Attosecond spectroscopy in condensed matter, *Nature* **449** (7165), 1029-1032 (2007).
- [2]. G. Hinshaw, J. L. Weiland, R. S. Hill, N. Odegard, D. Larson, C. L. Bennett, J. Dunkley, B. Gold, M. R. Greason, N. Jarosik, E. Komatsu, M. R. Nolte, L. Page, D. N. Spergel, E. Wollack, M. Halpern, A. Kogut, M. Limon, S. S. Meyer, G. S. Tucker and E. L. Wright, Five-Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Data Processing, Sky Maps, & Basic Results, Submitted to the *Astrophysical Journal Supplement Series*, (2008).
- [3]. R. G. W. Norrish and G. Porter, Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities, *Nature* **164**, 658 (1949).
- [4]. T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature* **187** (4736), 493-494 (1960).
- [5]. L. E. Hargrove, R. L. Fork and M. A. Pollack, Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation, *Applied Physics Letters* **5**, 4 (1964).
- [6]. S. A. Akhmanov, A. I. Kovrigin, A. S. Piskarskas, V. V. Fadeev and R. V. Khokhlov, Observation of parametric amplification in the optical range, *JETP Letters* **2**, 191-193 (1965).
- [7]. K. P. Burneika, M. V. Ignatavichus, V. I. Kabelka, A. S. Piskarskas and A. Y. Stabinis, Parametric generation of ultrashort pulses of tunable-frequency radiation, *JETP Letters*, (1972).
- [8]. L. N. Rashkovich, *KDP family single crystals*, (Adam Hilger, Bristol, 1991).
- [9]. J. A. Paisner, W. H. Lowdermilk, J. D. Boyes, M. S. Sorem and J. M. Soures, Status of the National Ignition Facility Project, *Fusion Engineering and Design* **44** (1), 23-33 (1999).
- [10]. M. L. Andre, The French Megajoule Laser Project (LMJ), *Fusion Engineering and Design* **44** (1), 43-49 (1999).
- [11]. N. P. Zaitseva, I. L. Smolskii and L. N. Rashkovich, Investigation of KDP Crystals Grown When Applying Temperature Lowering Technique for Speedy Growing, *Kristallografiya* **36** (1), 198-202 (1991).
- [12]. K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, M. Nakatsuka and S. Nakai, Basic technology of fast growing for normal and partially deuterated KDP crystals, *SPIE* **2633**, 292-298 (1995).
- [13]. N. P. Zaitseva, J. J. DeYoreo, M. R. Dehaven, R. L. Vital, K. E. Montgomery, M. Richardson and L. J. Atherton, Rapid growth of large-scale (40-55 cm) KH₂PO₄ crystals, *Journal of Crystal Growth* **180** (2), 255-262 (1997).

- [14]. D. L. Xu and D. F. Xue, Fast growth of KDP, *Journal of Crystal Growth* **310** (7-9), 2157-2161 (2008).
- [15]. M. Yan, R. A. Torres, M. J. Runkel, B. W. Woods, I. D. Hutcheon, N. Zaitseva and J. J. De Yoreo, Investigation of impurities and laser-induced damage in the growth sectors of rapidly grown KDP crystals, *SPIE* **2966**, 11-16 (1997).
- [16]. M. Pommiès, D. Damiani, B. Bertussi, J. Capoulade, H. Piombini, J. Y. Natoli and H. Mathis, Detection and characterization of absorption heterogeneities in KH_2PO_4 crystals, *Optics Communications* **267**, 154-161 (2006).
- [17]. K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe, H. Fujita and M. Nakatsuka, Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning, *Journal of Crystal Growth* **181** (3), 265-271 (1997).
- [18]. A. Yokotani, Y. Nishida, K. Fujioka, T. Sasaki, T. Yamanaka and C. Yamanaka, A chromogenic limulus test for detection of microbes that decreases the laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals, *Journal of Applied Physics* **61** (9), 4696-4698 (1987).
- [19]. K. E. Montgomery and F. P. Milanovich, High-Laser-Damage-Threshold Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals, *Journal of Applied Physics* **68** (8), 3979-3982 (1990).
- [20]. N. Zaitseva and L. Carman, Rapid growth of KDP-type crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **43** (1), 1-118 (2001).
- [21]. J. E. Davis, R. S. Hughes and H. W. H. Lee, Investigation of Optically Generated Transient Electronic Defects and Protonic Transport in Hydrogen-Bonded Molecular-Solids - Isomorphs of Potassium Dihydrogen Phosphate, *Chemical Physics Letters* **207** (4-6), 540-545 (1993).
- [22]. M. M. Chirila, N. Y. Garces, L. E. Halliburton, S. G. Demos, T. A. Land and H. B. Radousky, Production and thermal decay of radiation-induced point defects in KD_2PO_4 crystals, *Journal of Applied Physics* **94** (10), 6456-6462 (2003).
- [23]. T. R. Waite, Diffusion-Limited Annealing of Radiation Damage in Germanium, *Physical Review A (General Physics)* **107** (2), 471-478 (1957).
- [24]. I. N. Ogorodnikov, V. Y. Yakovlev, B. V. Shul'gin and M. K. Satybaldieva, Transient Optical Absorption of Hole Polarons in ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) and KDP (KH_2PO_4) Crystals, *Physics of the Solid State* **44** (5), 880-887 (2002).
- [25]. C. D. Marshall, S. A. Payne, M. A. Henesian, J. A. Speth and H. T. Powell, Ultraviolet-Induced Transient Absorption in Potassium Dihydrogen Phosphate and Its Influence on Frequency-Conversion, *Journal of the Optical Society of America B (Optical Physics)* **11** (5), 774-785 (1994).
- [26]. P. Liu, W. L. Smith, H. Lotem, J. H. Bechtel and N. Bloembergen, Absolute two-photon absorption coefficients at 355 and 266 nm, *Physical Review B* **17** (12), 4620-4632 (1978).
- [27]. M. Divall, K. Osvay, G. Kurdi, E. J. Divall, J. Klebniczki, J. Bohus, Á. Péter and K. Polgár, Two-photon-absorption of frequency converter crystals at 248 nm, *Applied Physics B* **81**, 1123-1126 (2005).

- [28]. A. Dubietis, G. Tamošauskas, A. Varanavičius and G. Valiulis, Two-photon absorbing properties of ultraviolet phase-matchable crystals at 264 and 211 nm, *Applied Optics* **39** (15), 2437-2440 (2000).
- [29]. W. L. Smith, KDP and ADP transmission in the vacuum ultraviolet, *Applied Optics* **16** (7), 1798 (1977).
- [30]. S. G. Demos, M. Staggs and H. B. Radousky, Bulk defect formations in KH₂PO₄ crystals investigated using fluorescence microscopy, *Phys. Rev. B* **67** (22), 224102 (2003).
- [31]. R. Jimenez and G. R. Fleming, Ultrafast Spectroscopy of Photosynthetic Systems in: *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, Vol. ed. J. Ames and A. J. Hoff (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996) pp. 63-73.
- [32]. F. Gai, K. C. Hasson, J. C. McDonald and P. A. Anfinrud, Chemical dynamics in proteins: The photoisomerization of retinal in bacteriorhodopsin, *Science* **279** (5358), 1886-1891 (1998).
- [33]. R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies and C. V. Shank, The 1st Step in Vision - Femtosecond Isomerization of Rhodopsin, *Science* **254** (5030), 412-415 (1991).
- [34]. A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, Control of chemical reactions by feedback-optimized phase- shaped femtosecond laser pulses, *Science* **282** (5390), 919-922 (1998).
- [35]. F. Gai, J. C. McDonald and P. Anfinrud, Pump-Dump-Probe Spectroscopy of Bacteriorhodopsin: Evidence for a Near-IR Excited State Absorbance, *Journal of American Chemical Society* **119**, 6201-6202 (1997).
- [36]. S. Ruhman, B. Hou, N. Freidman, M. Ottolenghi and M. Sheves, Following Evolution of Bacteriorhodopsin in its Reactive Excited State via Stimulated Emission Pumping, *Journal of American Chemical Society* **124** (30), 8854-8858 (2002).
- [37]. J. Pique, Y. Engel, R. Levine, Y. Chen, R. Field and J. Kinsery, Broad Spectral Features in the Stimulated-Emission Pumping spectrum of Acetylene, *Journal of Chemical Physics* **88** (9), 5972-5974 (1988).
- [38]. T. Parasassi, F. Conti and E. Gratton, Time-resolved fluorescence emission spectra of laurdan in phospholipid vesicles by multifrequency phase and modulation fluorometry, *Cellular and Molecular Biology* **32**, 103-108 (1986).
- [39]. T. Parasassi, G. De Stasio, A. d'Ubaldo and E. Gratton, Phase fluctuation in phospholipid membranes revealed by laurdan fluorescence, *Biophysical Journal* **57**, 1179-1186 (1990).
- [40]. T. Parasassi, G. Destasio, G. Ravagnan, R. M. Rusch and E. Gratton, Quantitation of Lipid Phases in Phospholipid-Vesicles by the Generalized Polarization of Laurdan Fluorescence, *Biophysical Journal* **60** (1), 179-189 (1991).
- [41]. M. Viard, J. Gallay, M. Vincent, O. Meyer, B. Robert and M. Paternostre, Laurdan solvatochromism: Solvent dielectric relaxation and intramolecular excited-state reaction, *Biophysical Journal* **73** (4), 2221-2234 (1997).

- [42]. A. A. Shachkus, Y. A. Degutis and A. G. Urbonavichyus, Synthesis and study of 5a,6-dihydro-12H-indolo[2,1-b][1,3]-benzoxazines, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **25** (5), 562-565 (1989). Translated from: A. A. Shachkus, J. A. Degutis and A. G. Urbonavichyus, Synthesis and study of 5a,6-dihydro-12H-indolo[2,1-b][1,3]-benzoxazines, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, **5**, 672-676 (1989).
- [43]. M. Tomasulo, S. Sortino and F. M. Raymo, A fast and stable photochromic switch based on the opening and closing of an oxazine ring, *Organic Letters* **7** (6), 1109-1112 (2005).
- [44]. A. Shachkus, J. Degutis and A. Jezerskaite, 5a,6-Dihydro-12H-indolo[2,1-b]-[1,3]-benzoxazines in: *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 35, ed. J. Kovač and P. Zalupsky (Elsevier, Amsterdam, 1988) pp. 518-520.
- [45]. M. Tomasulo, S. Sortino and F. M. Raymo, Bichromophoric photochromes based on the opening and closing of a single oxazine ring, *Journal of Organic Chemistry* **73** (1), 118-126 (2008).
- [46]. M. Tomasulo, S. Sortino and F. M. Raymo, Amplification of the coloration efficiency of photochromic oxazines, *Advanced Materials* **20** (4), 832-835 (2008).
- [47]. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. P. White and F. M. Raymo, Fast and stable photochromic oxazines, *Journal of Organic Chemistry* **70** (20), 8180-8189 (2005).
- [48]. I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen and R. van Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics* **1657** (2-3), 82-104 (2004).
- [49]. A. R. Holzwarth, Data Analysis in time-resolved measurements in: *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, Vol. 3, ed. J. Amesz and A. J. Hoff (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996) pp. 75-92.
- [50]. C. G. Xia, J. Peon and B. Kohler, Femtosecond electron ejection in liquid acetonitrile: Evidence for cavity electrons and solvent anions, *Journal of Chemical Physics* **117** (19), 8855-8866 (2002).
- [51]. Q. K. Timerghazin and G. H. Peslherbe, Electronic structure of the acetonitrile and acetonitrile dimer anions: A topological investigation, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* **112** (2), 520-528 (2008).

Trumpos žinios apie autorių

Vardas: Martynas

Pavardė: Barkauskas

Gimimo data: 1981 11 11

Išsilavinimas ir kvalifikacija:

1999 – 2003 Fizikos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva.

2003 – 2004 Fizikos magistro kvalifikacinis laipsnis, Faculty of Sciences, Vrije Universiteit, Amsterdamas, Nyderlandų karalystė.

2004 – 2008 Doktorantūra, Vilniaus universitetas, Kvantinės elektronikos katedra.

Time resolved spectroscopy of nonlinear crystals and photochromic switches

In this thesis, implementation of optical transient absorption measurement methods in a wide temporal range is performed and the resulting systems are applied for spectroscopic time-resolved investigations of large aperture rapidly-grown KDP (R-KDP) crystals and newly synthesized indolo[2,1-*b*][1,3]benzoxazine type photochromic switches.

Detailed spectroscopic characterization of UV-induced transient defects in R-KDP crystals, which are intended to be used for tripling applications in large aperture lasers, has been performed using a specially constructed measurement setup. These transient defects absorbing in UV-VIS range, are created via two-photon absorption of UV laser pulses, which also bleaches a part of already existing defect-states. The anisotropy of the crystal creates polarization dependence of two-photon absorption coefficient at 355 nm wavelength, which results in polarization dependent yield of defect formation. Finally, the connection between defect decay kinetics and the UV-stimulated conditioning effect in R-KDP is elucidated.

Further, an in-depth description of versatile tree-pulse transient absorption spectrometer for UV-VIS-NIR spectral range is provided. This setup allows performing measurements of transient absorption with nontrivial pulse excitation and de-excitation schemes. As an illustration of measuring capabilities of this spectrometer, an observation of ground state dynamics in lipid membrane marker molecule Laurdan is presented.

Subsequently, femtosecond pump-probe and nanosecond flash-photolysis measurements on a new type of photochromic molecules are presented. These photochromes incorporate an indolo[2,1-*b*][1,3]benzoxazine ring system which opens upon UV light excitation and closes back within a few tens of ns. The details of ring opening and spectral properties of the photoproducts were studied

by investigating the spectral signatures of the model compounds, representing separate structural parts of the photochromic switch. Comparison of the photoinduced dynamics of the model compounds and those of photochromic molecule revealed a detailed molecular picture of the light-driven switch function.