

СПЕКТРАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ*

Б. С. НЕПОРЕНТ, В. Б. ШИЛОВ, Г. В. ЛУКОМСКИЙ, В. В. КРЮКОВ

Государственный Оптический Институт, Ленинград

(Поступило в редакцию 10 сентября 1972 г.)

Исследовалось развитие во времени спектров генерации растворов органических красителей родамина 6Ж и криптоцианина при накачке излучениями моноимпульсных лазеров и их вторых гармоник с помощью скоростного фоторегистратора «Лупа времени». Полученные результаты истолкованы, как следствия внутримолекулярных колебательных релаксаций.

1. Развитие во времени спектров генерации растворов органических красителей при накачке излучением моноимпульсных лазеров исследовалось в работах Басса и Стейнфельда [1], Джиббса и Келлока [2], Фармера и др. [3], Врехена [4] и в наших работах [5—7], в которых было показано, что в процессе развития импульса генерации растворов веществ, характеризующихся неоднородно-уширенными конфигурационными вибронными спектрами, происходят изменения генерируемой частоты. Напротив, генерация растворов веществ, обладающих однородно уширенными релаксационными спектрами, практически сохраняет свою частоту неизменной. Смещение спектров было объяснено в [1, 2, 5—7] влиянием внутримолекулярных колебательных релаксаций. В некоторых работах были предложены другие объяснения, которые мы рассмотрим ниже.

В предлагаемой работе исследованы детали процесса развития во времени спектров генерации растворов родамина 6Ж и криптоцианина при их возбуждении в различных условиях гигантскими моноимпульсами твердотельных лазеров, а также при возбуждении цугами пикосекундных импульсов рубинового лазера и его второй гармоники.

Измерения спектрально-временных параметров генерации растворов красителей проводились с помощью установки, аналогичной описанной в [5]. Использование для измерений скоростного фоторе-

λнм 580 575 570



Рис. 1. Спектрохронограмма генерации раствора родамина 6Ж в этаноле. Накачка излучением второй гармоники моноимпульсного лазера на неодимовом стекле. Слева по вертикали приведены метки времени, расстояние между которыми 10 нсек.

* Доклад на конференции по взаимодействию электрона с сильным электромагнитным полем излучения. ВНР, Балатонфюред 1972, сентябрь.

гистратора, собранного на базе модифицированного прибора типа ЛВ-03 («Луца времени»), позволило увеличить по сравнению с [5] диапазон исследуемых яркостей, т.е. охватить почти весь импульс генерации. Градуировка развертки прибора осуществлялась по пугу импульсов пикосекундного лазера с известной базой резонатора. Такой пуг вместе с изменяющимся во времени спектром генерации родамина 6Ж в этаноле показан на рис. 1. На рис. 2. приведены микрофотограммы спектра рис. 1. в разные моменты времени. Аппаратура измерительного комплекса обеспечивала уверенное разрешение во времени не хуже 2 нсек.

2. Смещение спектров объяснялось в [1, 2] как следствие недостаточно быстрого освобождения вибронных уровней q_i (рис. 3), на которых заканчивается процесс вынужденного излучения, а в [5] — как следствие недостаточно быстрой подачи молекул на исходные для генерации уровни q_j . В обоих случаях смещение спектра определяется величиной отношения времени τ_γ существования молекул в возбужденном состоянии к длительности θ_L^0 (или θ_L^{v*}) цепей колебательных релаксаций, показанных на рис. 3. Поэтому скорость релаксационного смещения спектра генерации должна следить за изменениями мощности накачки Φ_α , поскольку $\tau_\gamma^{-1} = \sigma_\gamma \Phi_\gamma$, где σ_γ — сечение вынужденного излучения, Φ_γ — плотность поля фотонов в резонаторе и Φ_γ пропорциональна величине Φ_α .*

Использование описанной выше аппаратуры позволило исследовать эти зависимости. В качестве примера на рис. 4. представлены кривые смещения максимума спектра генерации раствора родамина 6Ж в этаноле, возбуждаемого излучением второй гармоники лазера на неодимовом стекле при двух значениях энергии импульса накачки. Штриховой линией на

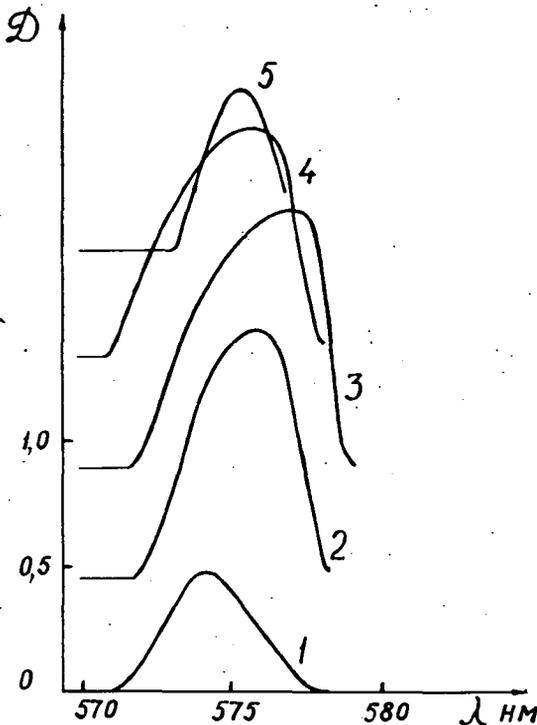


Рис. 2. Микрофотограммы спектра генерации раствора родамина 6Ж $E = 10-15 E_{пор}$ при моноимпульсном возбуждении. Последовательные спектры смещены по оси ординат. Интервал времени между спектрами: (1—2)—10 нсек, (2—3)—20 нсек, (3—4)—20 нсек, (4—5)—10 нсек.

* Приведенные соотношения справедливы для мощностей накачки, при которых вероятность вынужденного излучения $\sigma_\gamma \Phi_\gamma$ существенно превышает вероятность спонтанных переходов из возбужденного состояния A^* .

рисунке показано развитие импульса накачки с приближенным указанием его мощности. Легко видеть, что величина и направление смещения спектра генерации определяются мощностью накачки и направлением ее изменения.

Уменьшение мощности накачки примерно на порядок вызывает значительное уменьшение смещения спектров. Недостаточно точное измерение мощности накачки, достигающей кюветы с активным веществом, не позволило решить вопрос о пропорциональности величины смещения спектра генерации и мощности. Исследование этого вопроса затрудняется еще и влияниями поглощения в триплет-триплетном канале и изменениями краевых потерь в резона-

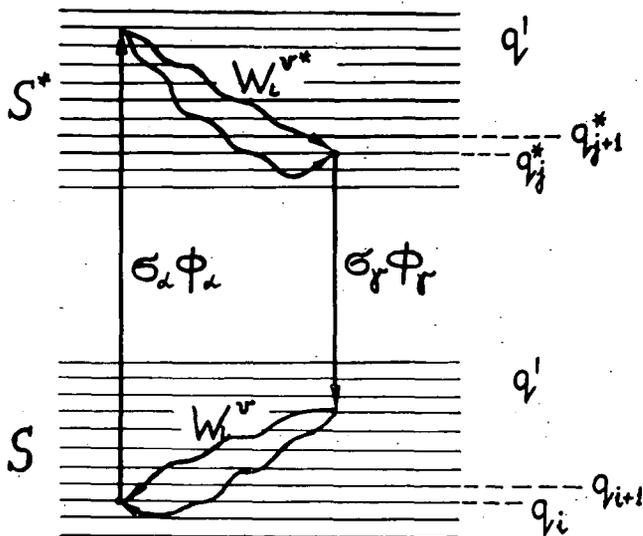


Рис. 3. Схема возможных переходов в исследуемых молекулах.

торе (см. ниже). Значения скоростей смещения спектров от 1 до $5 \text{ см}^{-1}/\text{нсек}$ отвечают (по принятому нами в [5] способу оценки) скоростям релаксации порядка $\sim 10^{-12} - 10^{-11} \text{ сек}^{-1}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами [5] и измерениями Рентцеписа и др. [8], определивших эту величину по параметрам генерации при пикосекундном возбуждении.

3. Для оценки возможного влияния на смещение спектров генерации поглощения $T \rightarrow T^*$ в триплетном канале можно воспользоваться результатами нашего исследования [9], (рис. 5) генерации растворов родамина 6Ж при возбуждении пугами пикосекундных импульсов, предпринятого в связи с высказанной в [3] гипотезой о возможной определяющей роли этого поглощения. Из рис. 5. видно, что поглощение $T \rightarrow T^*$ вызывает синее смещение спектров генерации этанольных растворов родамина 6Ж, которое развивается в течение 20—40 нсек и остается практически неизменным, достигая величины в $5 - 10 \text{ см}^{-1}$ при пересчете на условия рассматриваемых здесь опытов при моноимпульсной накачке. Результаты, полученные при пикосекундном возбуждении, также, по-видимому, свидетельствуют о том, что возможные обратимые фотохимические процессы в

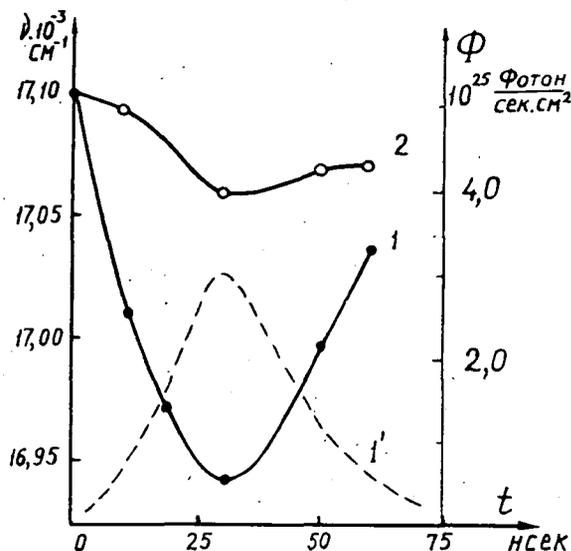


Рис. 4. Кривые смещения максимума спектров генерации раствора родамина 6Ж в этаноле. Кривая 1 — при накачке в 20—15 раз превышающая пороговую. Кривая 2 — 2—1,5 порога. 1' — развитие импульса накачки для первой кривой (накачка второй гармоникой моноимпульсного неодимового лазера).

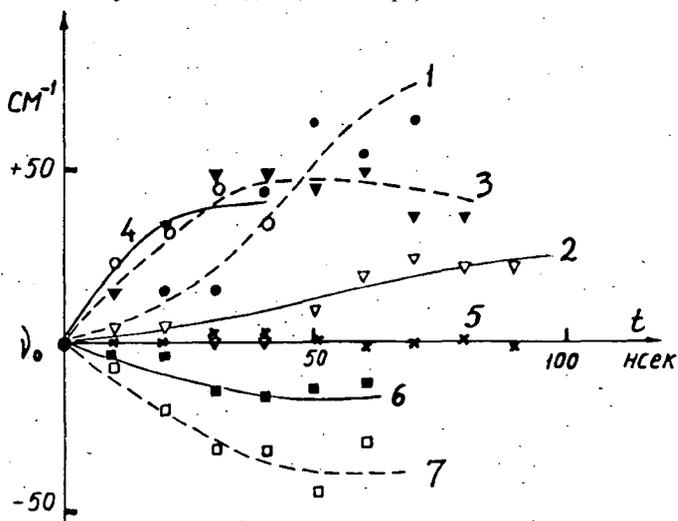


Рис. 5. Кривые смещения максимумов последовательных спектров генерации 1 — раствор родамина Б в этаноле, $v_0 = 16700 \text{ см}^{-1}$; 2 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $v_0 = 17600 \text{ см}^{-1}$; 3 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $v_0 = 17700 \text{ см}^{-1}$; 4 — раствор родамина 6Ж в глицерине; $v_0 = 17400 \text{ см}^{-1}$; 5 — раствор родамина 6Ж в этаноле, $v_0 = 17700 \text{ см}^{-1}$; мощность излучения накачки на порядок меньше, по сравнению с кривой 3; 6 — раствор криптоцианина в глицерине, $v_0 = 13500 \text{ см}^{-1}$; 7 — раствор криптоцианина в глицерине, $v_0 = 13700 \text{ см}^{-1}$. Четные NN кривых — резонатор образован выходной стенкой кюветы и зеркалом $R=98\%$; нечетные NN кривых — резонатор образован стенками кюветы. Кривые 1—5: накачка второй гармоникой, 6—7 — основным излучением рубинового лазера с синхронизацией мод.

активном растворе не могут в совокупности с триплет-триплетным поглощением являться причиной красного смещения спектров генерации при моноимпульсном возбуждении. Таким образом поглощение в триплет-триплетном канале вызывает лишь *ослабление* релаксационного смещения спектров генерации растворов родамина 6Ж. Это влияние должно быть особенно существенно при малой мощности накачки.

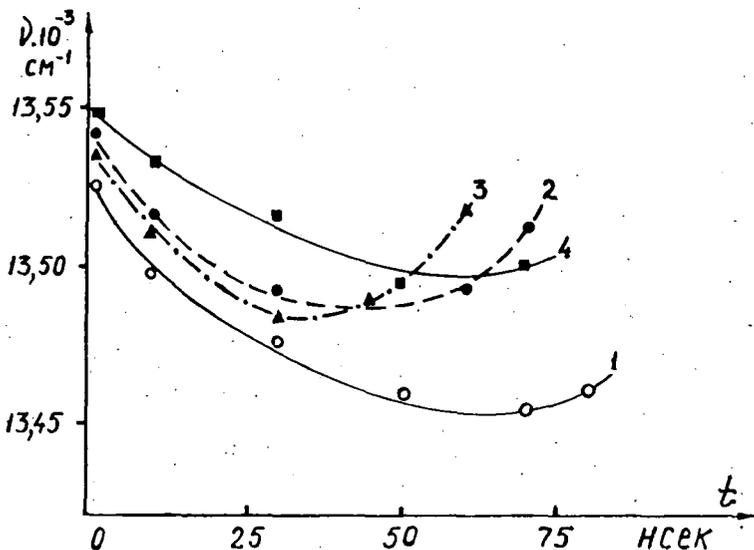


Рис. 6. Кривые смещения максимумов спектров генерации растворов криптоцианина: 1 — в глицерине, 2 — в этиленгликоле, 3 — в этаноле и 4 — в ацетоне (накачка излучением моноимпульсного рубинового лазера).

В случае же глицеринового раствора криптоцианина смещение вследствие поглощения $T \rightarrow T^*$ совпадает по направлению с релаксационным и имеет несколько большие значения, достигая $30-35 \text{ см}^{-1}$, причем не было получено дополнительных данных для оценки вклада поглощения $T \rightarrow T^*$ при переходе к условиям моноимпульсного возбуждения. Тем не менее, сопоставление кривых смещения спектров растворов криптоцианина в разных растворителях (рис. 6) свидетельствует о том, что при малой вязкости раствора кривые смещения следят за мгновенной мощностью моноимпульса накачки, т. е. имеют, хотя бы отчасти, релаксационную природу. В глицериновых растворах, характеризующихся большой длительностью и устойчивостью триплетного состояния T , обратное смещение, которое могло бы быть приписано влиянию релаксационных смещений, выражено слабо.

4. Для оценки степени влияния краевых потерь в резонаторе на спектральную кинетику генерации было измерено развитие во времени угловой расходимости излучения генераторов на растворах родамина 6Ж и 3-диметиламино-6-метиламино-*N*-метилфталимида. Измерения показали приблизительно одинаковую кинетику расходимости для обоих указанных веществ, хотя генерация

второго вещества, обладающего однородно уширенными релаксационными спектрами, не испытывает согласно [5] смещения спектров генерации. На рис. 7. для раствора родамина 6Ж представлены кривые угла расходимости и смещения максимума спектра генерации во времени. Сопоставление показывает, как и ожидалось, практическое отсутствие корреляции между этими данными, что, по-видимому, исключают механизм смещения спектров, связанный с формированием поля внутри резонатора. О том же свидетельствует отсутствие изменений кинетики спектров генерации лазера на растворе родамина 6Ж при переходе от плоского резонатора к полуконфокальному.

Тем не менее, следует отметить, что изменения акустики поля внутри резонатора широкополосного лазера (например, рис. 7., кривая 1) могут в известной

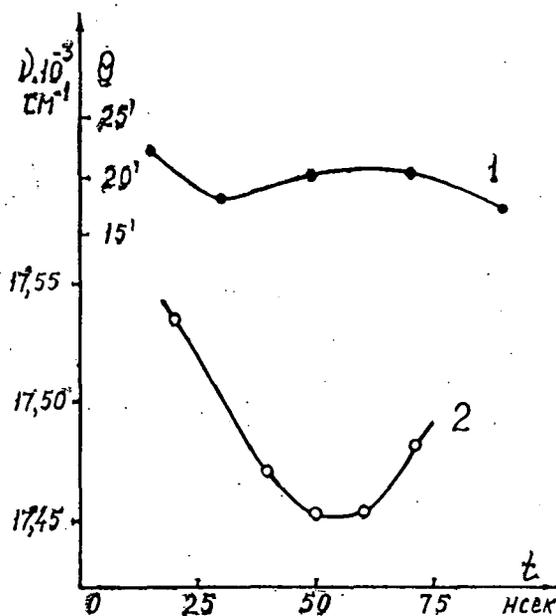


Рис. 7. Кривые изменения угла расходимости (1) и смещения максимума спектра генерации (2) раствора родамина 6Ж в этаноле (накачка второй гармоникой моноимпульсного неодимового лазера).

их зеркал это влияние может приводить к сильному ослаблению обратного хода смещения спектров генерации и даже к его полному исчезновению.

5. Существование рассматриваемого красного смещения спектра генерации для растворов веществ, характеризующихся неоднородно уширенными конфигурационными вибранными спектрами, в растворителях различного типа, и отсутствие этого явления у веществ с однородно уширенными релаксационными спектрами независимо от типа растворителя, указывает на относительно слабое влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральную кинетику излучения. Об этом также свидетельствует подобие кривых кинетики смещения спектра генерации растворов родамина 6Ж в глицерине и этаноле при

степени влиять на спектральную кинетику генерации растворов сложных органических соединений, особенно для систем с сильно перекрывающимися спектрами поглощения и флуоресценции. Действительно, в начале импульса генерации в процессе формирования поля в резонаторе красное смещение спектра излучения, вызванное уменьшением краевых потерь, совпадает по направлению с релаксационным смещением, усиливает его. Далее, действуя в противоположном направлении, изменения каустики поля в резонаторе только искажают кинетику спектра генерации, определяемую релаксационными процессами в молекулах активного вещества (см. рис. 7.).

Отметим здесь, что при определенных параметрах лазеров и, в частности, при высоких коэффициентах отражения обо-

изменении температуры растворов в широких пределах. Глицериновые растворы исследовались в интервале температур 300—420 °К, этанольные — в интервале температур 160—300 °К. В этих диапазонах температур вязкость исследованных растворов изменялась более чем на порядок. Отметим, что смещение спектров наблюдалось также и в твердых этанольных растворах ($T < 180$ °К), в которых ориентационные релаксации сольватной оболочки практически отсутствуют. Необходимо отметить, что помимо синего смещения суммарного спектра генерации при понижении температуры наблюдалось некоторое сужение суммарной полосы и мгновенных спектров излучения, по-видимому, обусловленное комплексом резонаторных и спектральных факторов, возникающих при охлаждении растворов.

6. В ряде работ [4, 10, 11] красное смещение спектра генерации лазеров на растворах красителей связывают с нестационарным взаимодействием поля излучения с инверсной средой в резонаторе. В связи с этим следует заметить, что в рамках приближений, в которых рассматривается это явление, подобная зависимость частот генерации от времени при моноимпульсном возбуждении должна быть универсальной и характерной для любых широкополосных систем, что противоречит данным о неизменности спектров генерации растворов веществ, характеризующихся однородно уширенными спектрами.

SPECTRAL KINETICS OF ORGANIC DYE LASERS

B. S. Neporent, V. B. Shilov, G. V. Lukomskii, V. V. Kryukov

Time dependence of Rhodamin 6G and Cryptocyanin dye laser spectra excited with giant pulse laser and their second harmonics were investigated using a streak camera. Experimental results are explained supposing intramolecular vibrational relaxation processes.

Литература

- [1] *Bass, M., J. I. Steinfeld*: IEEE J. of Quantum Electronics, QE-4, 53 (1968).
- [2] *Gibbs, W. E. K., H. A. Kellock*: IEEE J. of Quantum Electronics, QE-4, 293 (1968).
- [3] *Farmer, G. I., B. G. Guth, J. M. Taylor, M. R. Kagan*: Appl. Phys. Lett., 12, 136 (1968).
- [4] *Vrehan, Q. H. F.*: Opt. Comm., 3, 144, (1971).
- [5] *Непорент Б. С., Шилов В. Б.*: Опт. и спектр., 30, 1074 (1971).
- [6] *Непорент, Б. С., Шилов В. Б., Лукомский Г. В.*: XVII съезд по спектроскопии, Тезисы докладов, стр. 37, Минск, 1971 г.
- [7] *Непорент Б. С., Крюков В. В., Лукомский Г. В., Шилов В. Б.*: Тезисы докл. на VI Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 107.
- [8] *Rentzepis, P. M., M. R. Topp, R. P. Jones, J. Jortner*: Phys. Rev. Lett., 25, 1742 (1970).
- [9] *Непорент Б. С., Шилов В. Б., Лукомский Г. В., Крюков В. В.*: Всесоюзный симпозиум «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», Тезисы докладов, Киев, 1972 г., стр. 111—112.
- [10] *Rapp, W.*: Z. Naturforsch., 26a, 1519 (1971).
- [11] *Береза В. Н., Гандельман И. Л., Николаенко А. Н., Тихонов Е. А.*: Всесоюзный симпозиум «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», Тезисы докладов, Киев, 1972, стр. 27.