

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И. КЕЧКЕМЕТИ, Л. КОЗМА

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа Сегед

Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований, направленных на перестройку генерации и увеличение мощности лазеров на растворах органических красителей при ламповой накачке. Обзорная статья базируется на тех результатах, которые получились в Сегедском университете. В качестве активной среды использовались родаминовые красители, для которых показана возможность перестройки в широкой спектральной области путём изменения концентрации и методом авторов. Экспериментальные результаты трактуются на основе теоретических формул. Показано, что, используя для расчётов люминесцентные характеристики растворов, результаты теоретических расчётов и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой.

Для увеличения мощности генерации использовали смесь двух и отдельно генерирующих красителей. При оптимальной концентрации компонент мощность лазера увеличивалась больше чем в два раза. Область перестройки генерации значительно уширяется при использовании в качестве активной среды смешанных растворов. Так как до сих пор точно не ясно, какую роль играют разные виды переноса энергии, авторы, анализируя свои и литературные результаты, направили особое внимание на те процессы, которые надо учитывать при разработке теории генерации на смешанных растворах.

В докладе приведены результаты исследований для выяснения влияния фотораспада на генерационные и люминесцентные характеристики растворов органических красителей

В области исследования лазеров на органических красителях произошло весьма быстрое развитие. Это развитие дало новые возможности для исследования физических процессов, происходящих в лазерах, и для промышленного и научного использования ОКГ. Помимо быстрого развития остался целый ряд ещё невыясненных проблем, связанные с более тонкой интерпретацией работы ОКГ. В настоящее время ещё нет общей теории, которая, исходя из законов поглощения и излучения света и из свойств резонаторов, описала бы физические процессы, происходящие в различных активных средах, и дала бы все параметры лазеров как функции других измеримых величин (напр. спектрофотометрических характеристик раствора и параметров резонаторов).

Исследования, начатые в 1968-ом году в институте экспериментальной физики университета им. А. Йожефа и ведущиеся с 1970-ого года согласно соглашению о сотрудничестве с ИФ АН БССР, посвящены экспериментальному и теоретическому исследованию внутренних процессов, происходящих в лазерах с импульсной оптической накачкой, работающих в квазистационарном режиме, с целью определения параметров ОКГ через люминесцентные характеристики и параметры резонаторов.

Проведенные нами исследования можно разделить на две группы, а именно перестройка генерации и исследование генерации смешанных растворов.

Исследования ОКГ связали с экспериментальным исследованием люминесцентных свойств активных растворов и с теоретическим изучением генерации. Мы также изучили неактивное поглощение, происходящее в растворах красителей, и его влияние на параметры генерации. Кроме того мы провели исследования по отношению того, с какой точностью можно рассчитать параметры ОКГ из люминесцентных характеристик с помощью полученной нами аналитической формулы.

В данной работе мы приводим полученные нами результаты.

Экспериментальные методы

Конструкция созданного нами резонатора лазера являлась стандартным (рис. 1). Резонатор с базисной длиной 18—25 см имел многослойные диэлектрические плоскопараллельные зеркала. Коэффициенты отражения зеркал были 99,5% и 60—90% в диапазоне генерации. Накачка была осуществлена с помощью двух последовательно включенных импульсных ламп типа ИФП 800, 1200, или 2000, которые были расположены в цилиндрическом или эллиптическом

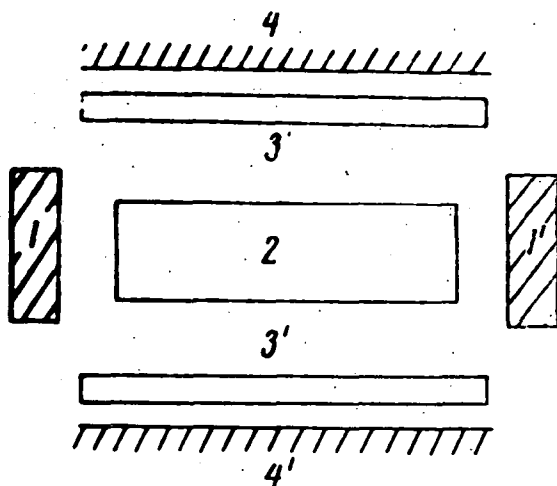


Рис. 1

отражателе. Питание ламп было осуществлено с помощью импульсных конденсаторов ёмкостью 3—20 мкф, которые были заряжены до напряжения 5—20 кв, а зажигание производилось разрядником. Внутренний диаметр цилиндрических кювет, содержащих активный раствор и изготовленных из обычного или пропускающего ультрафиолетовое излучение стекла, был 3—8 мм, а длина кювет в зависимости от расстояния между электродами импульсных ламп составляла 80—120 мм.

Исследования, проведенные нами раньше, показали, что способ заполнения жидкостью, время между генерацией и заполнением и небольшие откло-

нения напряжения на конденсаторе в моменте зажигания могут вызывать большой разброс параметров ОКГ (особенно энергии излучения). Поэтому мы построили автоматическую установку, которая позволяла точно установить период повторения генерации так, что отклонение от заданного напряжения на конденсаторе в моменте генерации было меньше 0,5%. Выходные краны кюветы соединены через насос с сосудом емкостью 150 см³, который наполнен активным раствором. Насос управляется автоматически так, что после генерации всегда то же самое количество раствора проходило через кювету. Разброс энергии накачки не превышает 1% в одной партии измерения, которая состоит из 30 измерений. Т. о. мы достигли относительно высокую повторяемость излучения ОКГ.

Для измерения энергии излучения лазера использовали разработанный нами калориметр, [1], схема которого приведена на рис. 2. Внутри цилиндра *C*, где давление воздуха 10 мм рт. ст., расположен золотой закрытый цилиндр *H*, вес которого 1—2 г, а толщина стенок 0,01 мм, так, что отверстие с диаметром 2 мм на основании золотого цилиндра и фокальная точка линзы *L* совпали. Линза фокусирует падающий на её пучёк света ОКГ внутри цилиндра *H*, в котором излучение полностью поглощается и вызывает нагревание золота. Рост температуры, который пропорционален поглощённой энергии, измеряется с помощью последовательно включённых термоэлементов *T*. Калибровку термоэлементов мы проводили двумя способами: конденсатор с известной ёмкостью зарядили до известных значений напряжения и разрядили через сопротивление *R*, монтированное внутри цилиндра и определили т. о. связь между накопленной энергией и термо—э. д. с. Калибровку проводили далее с помощью источника света, излучающий известный световой поток. Два способа калибровки показывали хорошее согласие между собой. Такой калориметр имеет несколько преимуществ по сравнению с другими, работающими по такому же принципу. В цилиндре *H*, который рассматривается как чёрное тело, излучение лазера полностью поглощается, из-за маленькой массы чувствительность высокая (энергию 10^{-4} дж ещё хорошо можно измерять), золото, находящееся в вакууме, не претерпевает такие изменения, которые со временем изменили бы поглощающую способность или массу измеряющей части.

Спектр излучения ОКГ мы измеряли с помощью дисперсионного спектрографа типа ДСФ-8, а за временным изменением накачки и генерации следили с помощью фотоэлемента типа ФЭК-15 или типа АС-90 и с помощью широкополосного осциллоскопа. Время нарастания фронта накачивающего импульса и время импульса излучения ОКГ были 0,5 мксек и 3 мксек. Мощность лазера в импульсе достигла 100 квт.

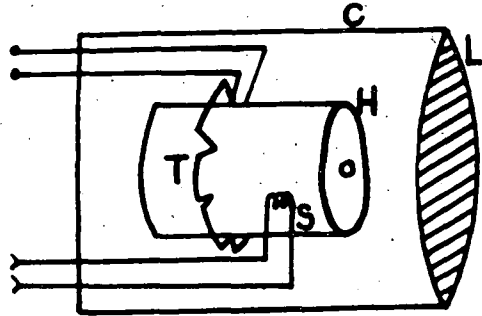


Рис. 2

Исследование перестройки генерации

Важнейшее преимущество ОКГ на растворах красителей по сравнению с другими заключается в том, что возможно непрерывно перестроить длину волны генерации в широком диапазоне так, что при этом выходная мощность существенно не меняется. Первые полученные нами экспериментальные данные о зависимости центральной длины волны генерации от концентрации красителя родамина 6Ж в этиловом спирте показаны на рис. 3 [2]. Повышение концентрации на порядок вызывает смещение длины волны генерации на 20 нм

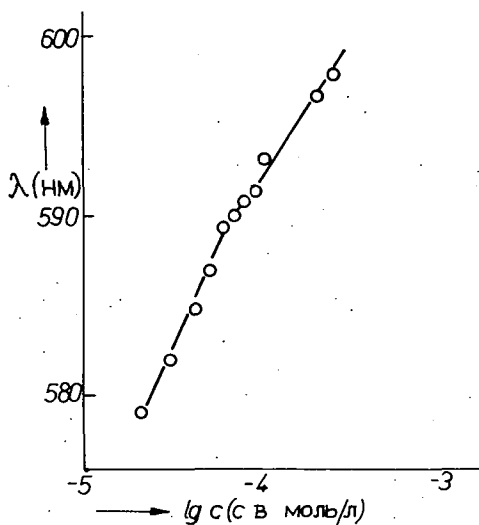


Рис. 3

в область более длинных волн, в то время как энергия генерации изменяется так, как показано на рис. 4. При оптимальной концентрации ($7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр) мощность излучения в 2,5 раза больше чем при концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, при которой генерация начинается. Нужно обратить внимание на то, что кривая $E(c)$, обладает узкой формой. В этих экспериментах время нарастания импульса накачки было 3—4 мсек, поэтому порог генерации был высоким.

После усовершенствования установки время нарастания уменьшалось до 1 мксек, в результате чего порог генерации уменьшался так, что стало возможным изменять концентрацию на два порядка. Экспериментальные данные, полученные о

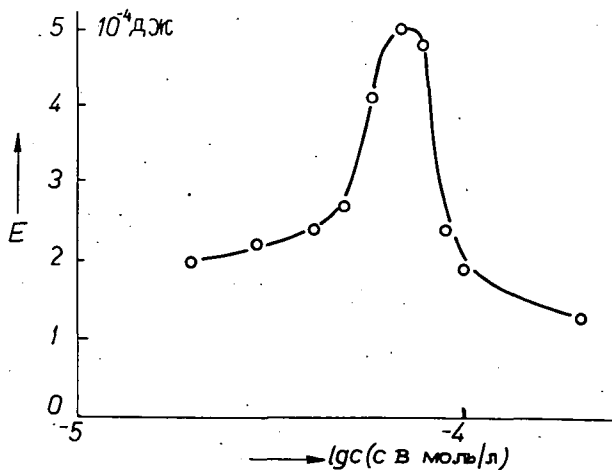


Рис. 4

Таблица I

с (моль/л)	длина волны (нм)	с (моль/л)	длина волны (нм)
$1 \cdot 10^{-5}$	582,0	$7 \cdot 10^{-6}$	609,4
$2 \cdot 10^{-5}$	584,7	$8 \cdot 10^{-6}$	608,4
$3 \cdot 10^{-5}$	588,0	$9 \cdot 10^{-6}$	609,9
$4 \cdot 10^{-5}$	590,0	$1 \cdot 10^{-5}$	610,4
$5 \cdot 10^{-5}$	591,4	$3 \cdot 10^{-5}$	622,7
$6 \cdot 10^{-5}$	592,2	$4 \cdot 10^{-5}$	623,3
$7 \cdot 10^{-5}$	593,0	$5 \cdot 10^{-5}$	625,6
$8 \cdot 10^{-5}$	593,5	$6 \cdot 10^{-5}$	625,9
$9 \cdot 10^{-5}$	594,9	$7 \cdot 10^{-5}$	626,8
$1 \cdot 10^{-4}$	595,4	$8 \cdot 10^{-5}$	627,7
$2 \cdot 10^{-4}$	599,5	$9 \cdot 10^{-5}$	627,9
$3 \cdot 10^{-4}$	601,6	$1 \cdot 10^{-4}$	628,3
$4 \cdot 10^{-4}$	603,8	$2 \cdot 10^{-4}$	634,5
$5 \cdot 10^{-4}$	604,8	$3 \cdot 10^{-4}$	637,7
$6 \cdot 10^{-4}$	606,2	$4 \cdot 10^{-4}$	638,6

перестройке ОКГ, работающего на растворе родамина 6Ж и родамина В в этиловом спирте, путём изменения концентрации, даны в табл. I. [3]. В случае родамина 6Ж область перестройки получается 30 нм, а спектральная ширина отдельных импульсов 3—6 нм. В случае родамина В область перестройки меньше (15 нм). Из таблицы видно, что с помощью одного широкополосного резонатора путем замены этих двух растворов можно получить лазерное излучение в широком диапазоне длин волн.

Изменение концентрации активного раствора в одной партии измерения довольно трудно осуществить. Поэтому необходимо искать такие методы перестройки длины волны генерации, которые технически легко осуществимы. Рис. 5 показывает экспериментальную установку, отвечающую такому требованию. Кювета 3, содержащая активный раствор, освещается светом накачки, а кювета 4, содержащая другой раствор красителя, селективно меняет потери резонатора так, что длина волны генерации смещалась на нужную величину в нужное направление. На рис. 6 эмиссионный спектр родамина 6Ж показан точками, спектр поглощения родамина В, растворенного в воде, сплошной линией, а бриллиантового зелёного: белыми кружками. При наполнении кюветы 4 раствором родамина В увеличиваются потери в коротковолновой области генерации родамина 6Ж, следовательно с увеличением концентрации

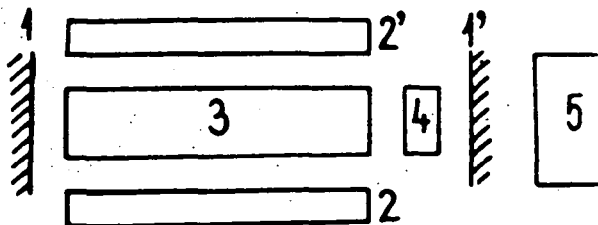


Рис. 5

родамина В длина волны генерации должна увеличиваться. Бриллиантовый зелёный увеличивает потери в длинноволновой области спектра, поэтому, если кювету 4 наполнить этим раствором, длина волны генерации будет уменьшаться. На рис. 6 вертикальная линия показывает ту длину волны, которую активный раствор генерирует в случае, если кювета 4 содержит воду. Стрелки показывают те длины волн, которые ещё могли получить вышеуказанным способом.

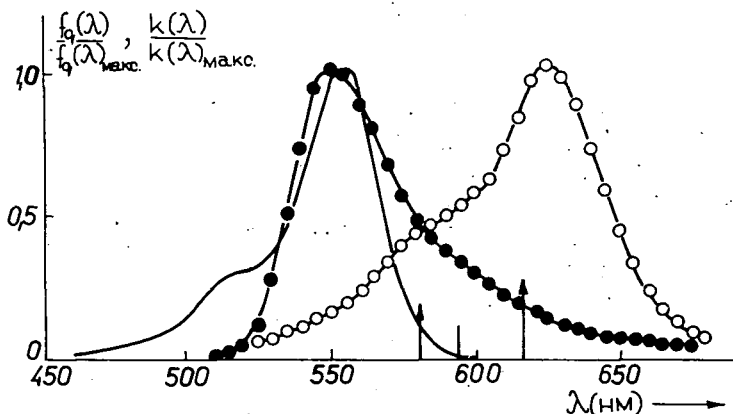


Рис. 6

Преимуществом этого метода по сравнению с перестройкой с помощью селективных элементов (оптической решётки или призмы), является то, что при установке или замене кюветы 4 не требуется юстировка резонатора, а при перестройке с помощью решётки или призмы юстировка является кропотливой работой. Для наших исследований мы использовали цилиндрическую кювету обычного спектрофотометра толщиной 1 см. Результаты наших

Таблица II

Родамин Б		Бриллиантовый зелёный	
c (моль/л)	измеренные длины волн λ_r (нм)	c (моль/л)	измеренные длины волн λ_r (нм)
$1 \cdot 10^{-6}$	595,5	$4 \cdot 10^{-4}$	615,1
$2,5 \cdot 10^{-6}$	596,9	$5 \cdot 10^{-4}$	615,9
$5 \cdot 10^{-6}$	597,8	$6 \cdot 10^{-4}$	616,9
$7,5 \cdot 10^{-6}$	598,6	$1 \cdot 10^{-5}$	592,4
$1 \cdot 10^{-5}$	599,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	591,4
$2 \cdot 10^{-5}$	601,5	$5 \cdot 10^{-5}$	592,8
$3 \cdot 10^{-5}$	603,3	$7,5 \cdot 10^{-5}$	591,8
$4 \cdot 10^{-5}$	603,9	$1 \cdot 10^{-6}$	590,7
$5 \cdot 10^{-5}$	605,7	$2 \cdot 10^{-6}$	589,9
$7,5 \cdot 10^{-5}$	606,6	$3 \cdot 10^{-6}$	588,7
$1 \cdot 10^{-4}$	608,9	$4 \cdot 10^{-6}$	587,6
$2 \cdot 10^{-4}$	611,3	$5 \cdot 10^{-6}$	586,4
$3 \cdot 10^{-4}$	613,3	$7,5 \cdot 10^{-6}$	584,2

исследований приведены в табл. II. Использованием двух типов перестраивающего раствора мы успели перестроить генерацию раствора родамина 6Ж, концентрация которого была $7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, в диапазоне 30 нм. Напомним, что спектр поглощения бриллиантового зелёного в диапазоне перестройки медленно меняется, поэтому с увеличением концентрации порог существенно увеличивается, следовательно генерация прерывается при незначительной перестройке. Данный способ можно использовать в любом диапазоне длин волн с соответственно выбранным перестраивающим раствором, и естественно не только в случае ОКГ с импульсной оптической накачкой.

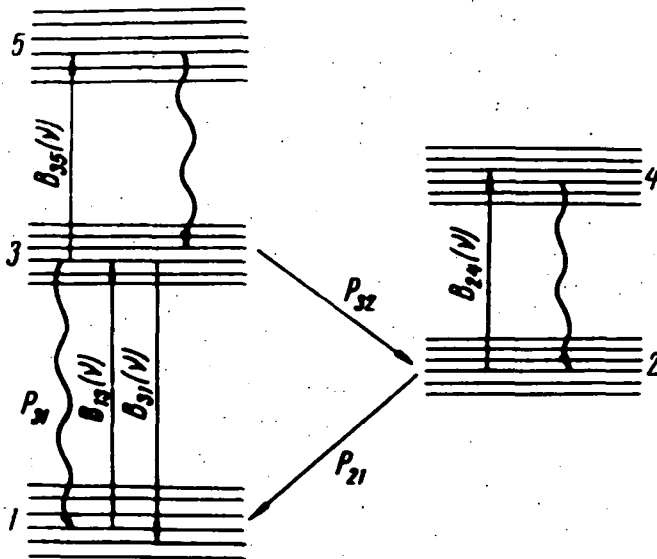


Рис. 7

Для интерпретации экспериментальных данных мы использовали пяти-уровневую модель, предложенный Степановым [5]. На схеме энергетических уровней (рис. 7) мы показывали возможные переходы между уровнями и вероятности переходов. Длину волны генерации обычно определяют по максимуму коэффициента усиления. Затруднение этого метода заключается в том, что с изменением населённости отдельных уровней изменяется не только коэффициент усиления, а кривая коэффициента усиления смещается по оси длины волны. Так как точное определение населённости отдельных уровней невозможно, этот метод является неудовлетворительным. Степанов и сотрудники показывали [5], что порог генерации можно задавать такой функцией $U_H^{nop}(\nu)$, которая зависит только от спектральных характеристик активного раствора и параметров резонатора, и следовательно этот параметр ОКГ не зависит от интенсивности накачки, то есть от населённости уровней. В широкополосном резонаторе (в случае свободной генерации) спектр излучения ОКГ попадает на минимум функции $U_H^{nop}(\nu)$ и поэтому его можно рассчитать без использования величин, характеризующими накачку.

Степанов получил следующее выражение для порога плотности энергии накачки [5]:

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^2}{v^3} \frac{\Delta\nu}{\eta} \frac{B_{13}(\nu_r)}{B_{13}(\nu_{\text{н}})} \left\{ e^{-\frac{h(\nu_3 - \nu_r)}{kT}} + \delta e^{-\frac{h\Delta\nu_{\text{М}}}{2kT}} \right\}, \quad (1)$$

где ν — скорость света в активной среде, $\Delta\nu$ — полуширина спектра люминесценции, ν_3 — частота максимума спектра люминесценции, $\nu_{\text{н}}$ — частота света накачки, $\Delta\nu_{\text{М}} = 2(\nu_3^* - \nu_3)$, ν_3^* — эффективная частота чистого электронного перехода, ν_r — частота генерации, B_{ik} — коэффициент поглощения Эйнштейна, η — квантовый выход люминесценции, δ — отношение коэффициента потерь к коэффициенту предельного усиления.

При выводе (1) предположили, что поглощение возбуждённых молекул на уровнях 2 и 3 несущественно и что возбуждающий свет монохроматический. Нетрудно убедиться в том, что в случае накачки с импульсной лампой можно использовать выражение типа (1). Выражение будет иметь следующий вид [5]:

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu_r) = C \left\{ e^{-h(\nu_3 - \nu_r)/kT} + \frac{8\pi h\nu^2 \tau K_{\text{пот}}}{v^2 n \eta_0 f_q(\nu)} e^{h(\nu_3^* - \nu_3)/kT} \right\} \quad (2)$$

где C — постоянная, не зависящая от частоты, τ — время затухания люминесценции, $K_{\text{пот}}$ — коэффициент потерь, n — концентрация молекул, $f_q(\nu)$ — нормированный спектр флуоресценции раствора, η_0 — абсолютный квантовый

выход люминесценции. Второй член выражения (2) легко можно получить, если коэффициент предельного усиления $K_{\text{ус}}(\nu)$ выразить через коэффициент вынужденного излучения Эйнштейна и использовать строго выполняющееся соотношение:

$$\frac{A_{31}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{v^3} \quad (3)$$

где A_{31} — коэффициент спонтанного излучения Эйнштейна. Но так как

$$A_{31}(\nu) = \frac{1}{\tau_0} f_q(\nu) = \frac{\eta}{\tau} f_q(\nu), \quad (4)$$

следовательно $K_{\text{ус}}(\nu)$ можно выразить следующим образом

$$K_{\text{ус}}(\nu) = \frac{B_{13}(\nu) nh\nu}{v} = \frac{n\nu^2 f_q(\nu) \eta}{8\pi h\nu^2 \tau}. \quad (5)$$

Предположим, что коэффициент потерь не зависит от ν и включает в себя все виды потерь, которые воз-

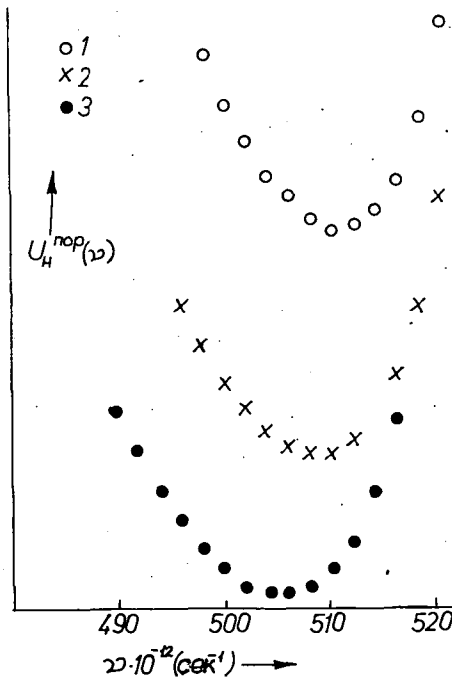


Рис. 8

никают из-за неполного отражения зеркал, и из-за неактивного поглощения активного раствора. То есть учитывает неактивное поглощение по каналам 2→4 и 3→5.

Значит при расчётах по формуле (2) коэффициент потерь $K_{\text{пот}}$ мы разбили на две части:

$$K_{\text{пот}} = \varrho + k(v) \quad (6)$$

где $k(v)$ — коэффициент поглощения активного раствора. Расчёты мы проводили на ЭЦВМ типа Минск-22 с использованием экспериментальных спектроскопических данных раствора. Форму кривой $U_{\text{H}}^{\text{пор}}(v)$ и смещение кривой при изменении концентрации красителя показывает рис. 8. Видно на рис. 8, что при увеличении концентрации красителя точки минимума кривых смещаются в область более низких частот. На рис. 9 изображена зависимость длины волны генерации раствора родамина 6Ж и родамина В, как функция от концентрации красителя (кружки), где вертикальные линии показывают ширину спектра генерации. Точки показывают длину волны, соответствующую минимуму функции (2).

Частоты генерации, полученные экспериментальным путём, и рассчитанные по формуле (2), показывают хорошее согласие и в случае перестройки с помощью перестраиваемого раствора. В этом случае поглощение раствора селективно увеличивает потери, поэтому коэффициент потерь резонатора ($K_{\text{пот}}$) можно записать в следующем виде:

$$K_{\text{пот}} = \varrho + k(v) + k_1(v) \quad (7)$$

где $k_1(v)$ — коэффициент поглощения перестраиваемого раствора.

На рис. 10 показаны экспериментальные и расчётные результаты перестройки раствора родамина 6Ж с помощью раствора родамина В, которые показывают хорошее совпадение кроме области малых концентраций.

Видно, что теория Степанова хорошо описывает различные способы перестройки генерации раствора красителей, накачанного с помощью импульсной лампы, несмотря на то, что теория была разработана на случай монохроматической накачки. Необходимо выводить формулу типа (2), учитывая при этом широкополосную накачку импульсной лампы. В дальнейшем мы излагаем наши относящиеся к этому результаты, опубликованные в статье [6].

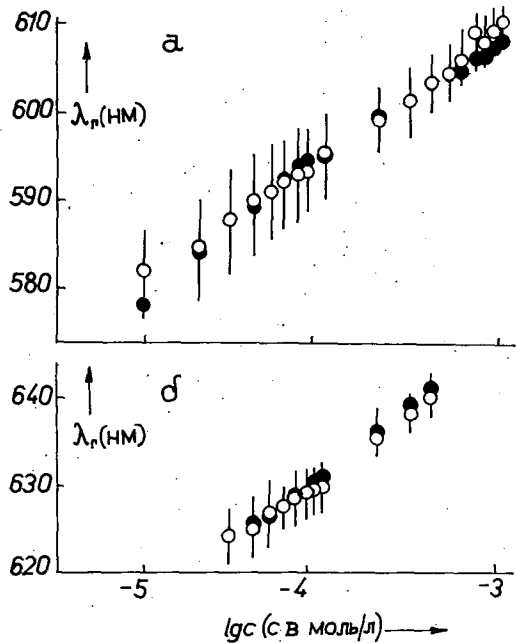


Рис. 9

При выводе в качестве модели активной среды мы взяли систему энергетических уровней, показанную на рис. 11. В соответствии с экспериментальными данными — согласно которым вторые возбуждённые синглетные и триплетные состояния существенно не влияют на процессы, происходящие в ОКГ — мы не исследовали влияние высших возбуждённых состояний. Времена жизни процессов, происходящие после возбуждения в молекулах органических кра-

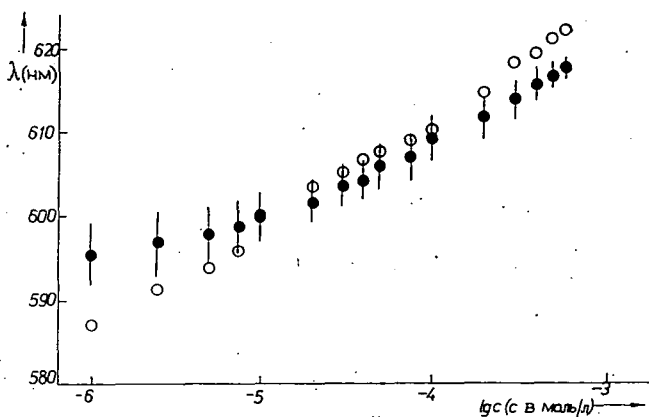


Рис. 10

сителей, малы (спонтанное излучение 10^{-9} сек, внутренняя релаксация 10^{-12} — 10^{-10} сек, взаимодействие с растворителем 10^{-10} — 10^{-8} сек) по сравнению с временем импульса накачки (10^{-5} сек), поэтому во время накачки и генерации населённость уровней определяется интенсивностью накачки. Из-за медленного временного изменения накачки в маленьких промежутках времён этими изменениями можно пренебречь, значит лазер можно считать работающим в квазистационарном режиме.

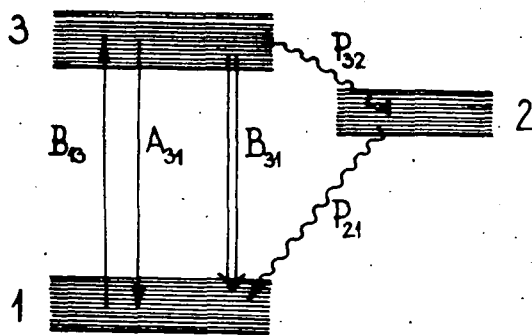


Рис. 11

Учитывая переходы, указанные на рис. 11, на населённость уровней можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 + n_3 &= n \\ \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 U_H + n_3 A_{31} + n_3 U_G + n_2 P_{21} = 0 \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_3 P_{32} - n_2 P_{21} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} U_H &= \int_0^{\infty} u_H(\nu) B_{13}(\nu) d\nu \\ U_G &= \int_0^{\infty} u_G(\nu) B_{31}(\nu) d\nu. \end{aligned} \quad (9)$$

здесь n_i — концентрация молекул на i -ом уровне, n — полная концентрация молекул, $B_{13}(\nu)$, $B_{31}(\nu)$ и A_{31} — интегральные коэффициенты Эйнштейна, P_{ik} — вероятность безызлучательного перехода между уровнями i и k , $u_H(\nu)$ и $u_G(\nu)$ — спектральная энергетическая плотность накачивающего и генерируемого света. При решении системы уравнений (8) целесообразно вводить следующие обозначения

$$\frac{1}{P} = 1 + \frac{P_{32}}{P_{21}}, \quad (10)$$

$$S = \frac{U_H}{U_H + P U_G + P(A_{31} + P_{32})}. \quad (11)$$

Заметим, что обратное значение сомножителя, стоящий в знаменателе уравнения (11), равняется произведению максимального значения квантового выхода люминесценции, η_M , и естественной времени затухания τ . Действительно, если предположить, что частота безызлучательного перехода $3 \rightarrow 1$ намного меньше P_{32} , тогда максимум квантового выхода η_M можно записать в виде

$$\eta_M = \frac{A_{31}}{A_{31} + P_{32}} \quad (12')$$

и так как $1/A_{31} = \tau_0$, то

$$A_{31} + P_{32} = \frac{1}{\eta_M \tau_0}. \quad (12)$$

Решая систему уравнений (8) относительно n_i , получим:

$$\begin{aligned} n_1 &= n(1 - S), \\ n_2 &= nS(1 - P), \\ n_3 &= nSP. \end{aligned} \quad (13)$$

Для определения коэффициента усиления мы исходим из общепринятой

формулы:

$$K_{yc}(v) = \frac{hv}{v} [n_3 B_{31}(v) - n_1 B_{13}(v)], \quad (14)$$

которая не учитывает переходы на более высокие уровни. Здесь h — постоянная Планка, v — скорость света в активной среде. Подставляем значения n_1 и n_3 из (13) в уравнение (14) и используем соотношение между коэффициентами Эйнштейна

$$B_{31}(v) = \frac{v^3}{8\pi h\nu^3} A_{31}(v), \quad (15)$$

Затем выражаем $A_{31}(v)$ через нормированный спектр флюоресценции

$$A_{31}(v) = \frac{1}{\tau_0} f_q(v), \quad (16)$$

используем соотношение

$$n \frac{hv}{v} B_{13}(v) = k(v) \eta^*(v) \quad (17)$$

и получим для коэффициента усиления

$$K_{yc}(v) = n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) SP - (1 - S)k(v)\eta^*(v). \quad (18)$$

Все величины, стоящие на правой стороне уравнения (18), можно определить экспериментальным путём, поэтому уравнение позволяет рассчитать коэффициент усиления. Напомним, что по нашему мнению коэффициент Эйнштейна $B_{13}(v)$ нужно связывать не непосредственно с измеряемым полным коэффициентом поглощения, а коэффициентом активного поглощения $k(v)\eta^*(v)$, который характеризует возбуждение молекул активной среды. В результате этого в наших уравнениях фигурирует спектр квантового выхода $\eta^*(v)$, который характеризует зависимость квантового выхода флюоресценции от частоты возбуждающего света, то есть учитывает те потери, которые приводят к уменьшению квантового выхода флюоресценции в антистоксовой области возбуждения. Эти потери, как мы это указывали в статье [7], оказывают существенное влияние и на параметры ОКГ.

Для определения порога энергии накачки мы исходим из того, что при появлении генерации коэффициент усиления K_{yc} и коэффициент потерь равны:

$$n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) SP - (1 - S)k(v)\eta^*(v) = K_{пот}. \quad (19)$$

В моменте, когда энергия накачки достигает величину, необходимую для генерации, спектральная плотность энергии генерации $u_G(v)$ и следовательно значение интеграла U_G в уравнении (11), которое определяет величину $S_{пор}$, равняется 0. Запишем уравнение (19) через функцию $S_{пор}$, которая относится к порогу энергии накачки:

$$n \frac{v^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(v) P \frac{U_H^{пор}}{U_H^{пор} + \frac{P}{\eta_M \tau_0}} - \left(1 - \frac{U_H^{пор}}{U_H^{пор} + \frac{P}{\eta_M \tau_0}} \right) k(v)\eta^*(v) = K_{пот}(v) \quad (20)$$

и выразим

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu) = \frac{\{k(\nu)\eta^*(\nu) + k_{\text{пот}}\} \frac{1}{\eta_{\text{м}} \tau_0}}{\frac{n\nu^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(\nu) - \frac{K_{\text{пот}}}{P}} \quad (21)$$

Коэффициент потерь $K_{\text{пот}}$ можно разделить на потери в резонаторе и на потери, возникающие из-за неактивного поглощения раствора, то есть

$$K_{\text{пот}}(\nu) = \varrho + (1 - \eta^*(\nu))k(\nu). \quad (22)$$

Можно предположить, что потери, которые характеризуются величиной ϱ , не зависят от частоты. При подстановке (22) в (21) получим:

$$U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu) = \frac{(k(\nu) + \varrho) \frac{1}{\eta_{\text{м}} \tau_0}}{\frac{n\nu^2}{8\pi\tau_0 v^2} f_q(\nu) - \frac{\varrho + \{1 - \eta^*(\nu)k(\nu)\}}{P}}. \quad (23)$$

Формула (18) и (23), полученные на две наиболее важные параметры генерации, на коэффициент усиления $K_{\text{ус}}(\nu)$ и на порог накачки, $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$, содержат в качестве переменной кроме характеристики флюоресценции параметр S , характеризующий накачку, параметр ϱ , коэффициент потерь резонатора, и параметр P , характеризующий триплетное состояние. Величина последнего параметра определяется отношением (10).

Мы производили расчёты относительно того, как влияют вышеуказанные параметры на ход функций $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$ и $K_{\text{ус}}(\nu)$. Используя люминесцентные характеристики раствора, мы варьировали значения ϱ , P и S в таком интервале, в котором они обычно изменяются. Рис. 12 показывает влияние параметра P на зависимость $U_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$ для родамина 6Ж, растворенного в спирте. Заметно, что уменьшение P в начале не влияет существенно на величину порога, в то время, как в случае значительного уменьшения величина порога увеличивается, но поло-

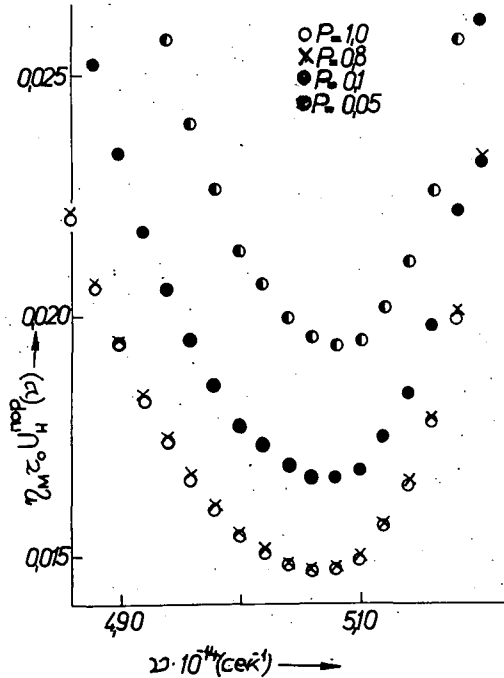


Рис. 12

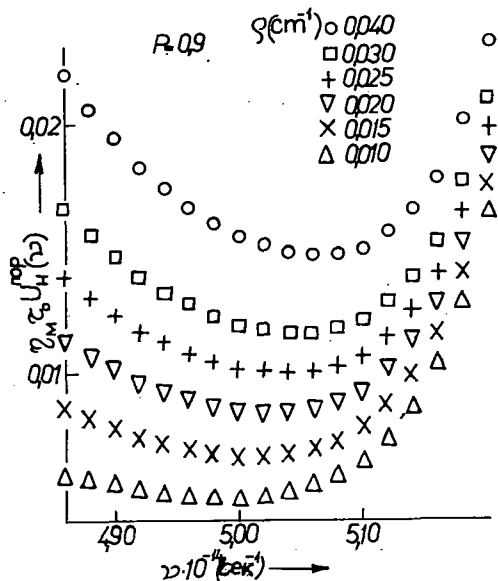


Рис. 13

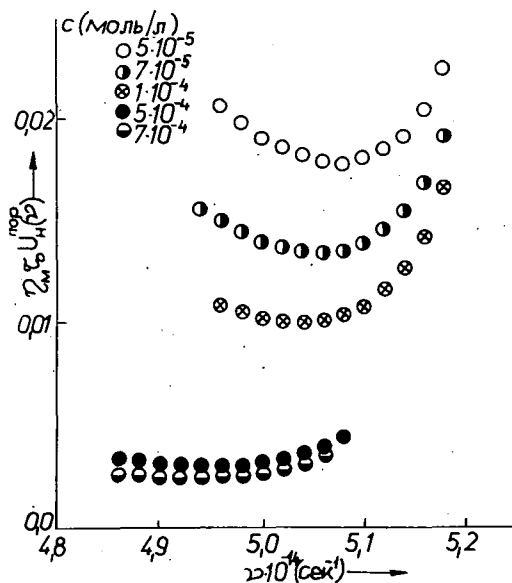


Рис. 14

жение минимума существенно не меняется. Рис. 13 показывает зависимость $U_H^{top}(\nu)$ от ρ , а рис. 14 показывает влияние концентрации красителя c . Коэффициент потерь и концентрации существенно влияет на абсолютное значение и на ход кривой. В случае малых ρ или больших P кривая будет иметь менее чёткий минимум, а частота, относящаяся к минимуму, существенно зависит от величин этих параметров. Рис. 15а показывает то, что при одинаковых условиях накачки коэффициент усиления существенно уменьшется с уменьшением P , в то время, как максимум кривой усиления смещается в область малых частот. Зависимость $K_{yc}(\nu)$ от S , то есть от интенсивности накачки, показывает рис. 15б, согласно которому увеличение энергии накачки приводит к увеличению усиления, в то время, как максимум кривой смещается в область больших частот. Напомним, что подобные результаты получили и для других растворов красителей (напр. для родамина В). Приведенные формулы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Для интерпретации экспериментальных результатов о перестройке ОКГ мы использовали формулу (23). Рис. 16 показывает экспериментальные результаты о перестройке ОКГ, работающий на растворе родамина В и родамина 6Ж, путём изменения концентрации, и расчётные длины волн, полученные по минимуму (23). Экспериментальные и расчётные длины волн показывают хорошее совпадение. При расчётах значения ρ мы брали из работы [3]. Мы проделали дальнейшие расчёты о перестройке с помощью

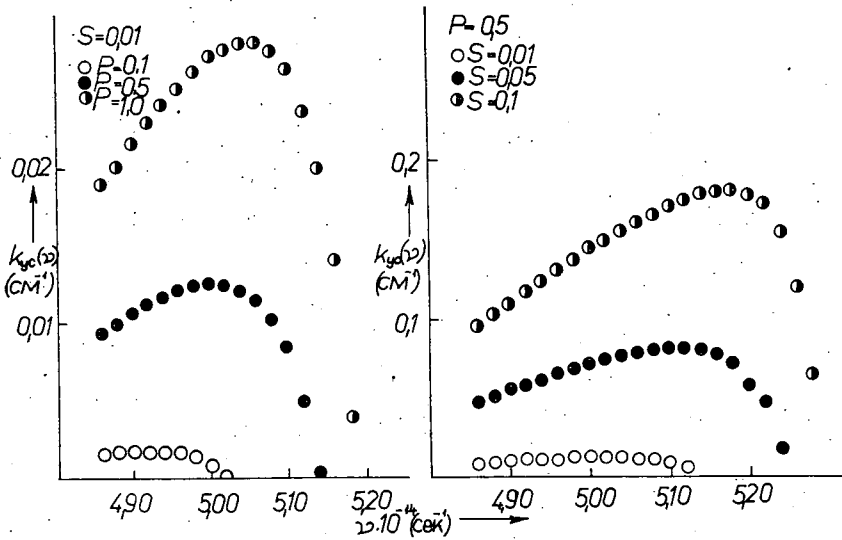


Рис. 15

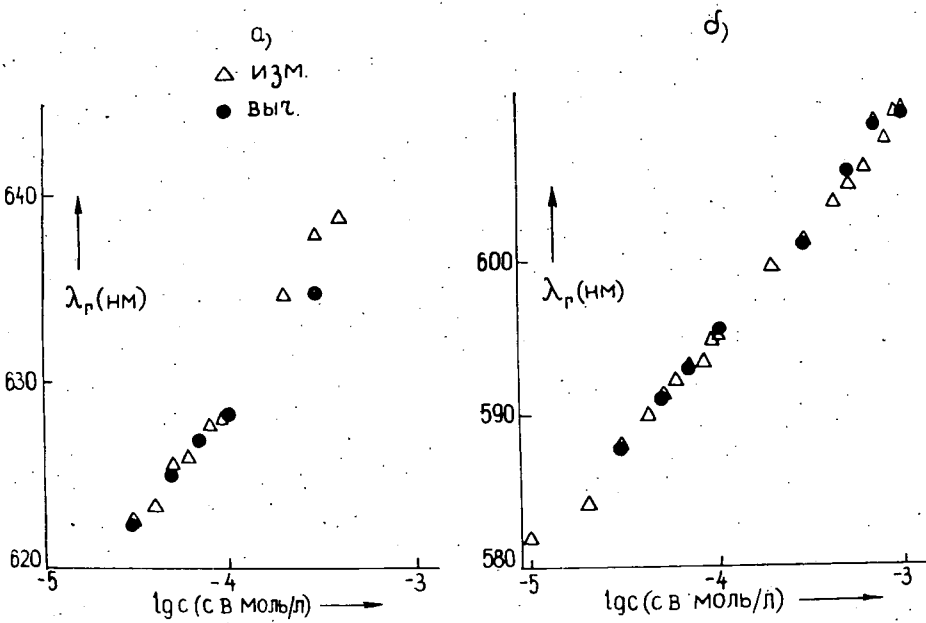


Рис. 16

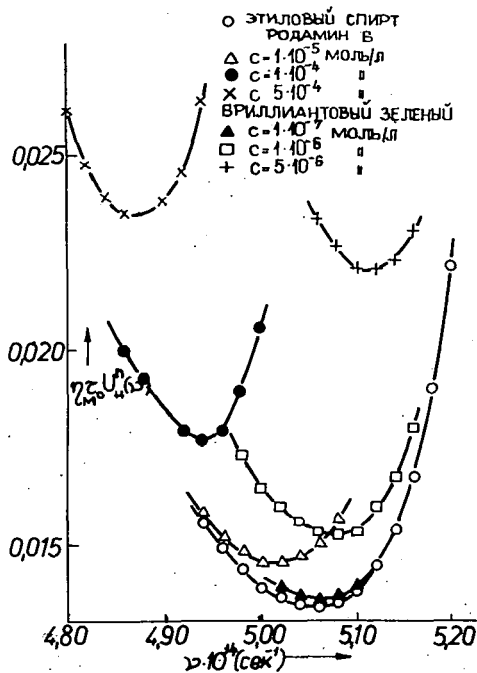


Рис. 17

Вышеуказанная модель описывает не только перестройку ОКГ, но и другие характеристики и процессы. Здесь мы ссылаемся на кривые, показанные на рис. 15, с помощью которых можно описать спектральную кинетику генерации. Наши исследования в этом направлении продолжаются.

раствора красителя. В этом случае величину $K_{\text{пот}}$ мы рассчитали по формуле (7), а для значения ρ мы подставили величину, которую мы определили для генерации раствора с концентрацией $7 \cdot 10^{-5}$ моль/литр. Рис. 17 показывает кривые $U_N^{\text{пор}}(\nu)$ в случае, когда перестраивающая кювета наполнена спиртом, родамином В и бриллиантовым зелёным. Видно, что перестраивающий раствор приводит к увеличению порога энергии накачки и к смещению минимума в вышеуказанное направление. Рис. 18 показывает длины волн, соответствующие минимумам кривых, и экспериментальные данные. Отметка на оси ординат указывает на ту длину волны, которую получили тогда, когда перестраивающая кювета содержала чистый растворитель. Расчётные и экспериментальные длины волн генерации показывают хорошее совпадение в широком диапазоне перестройки.

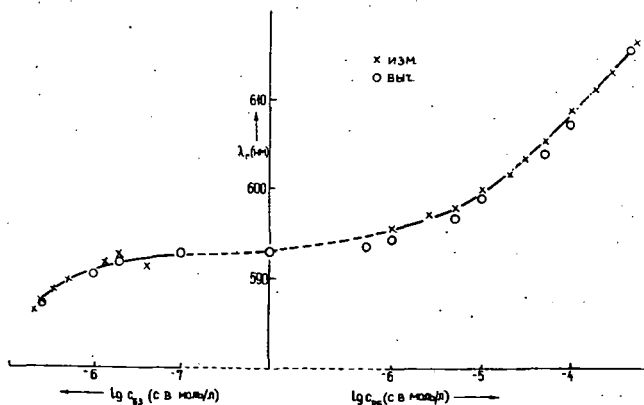


Рис. 18

Генерация смешанных растворов

При исследовании генерации ОКГ на растворах красителей одним из главных вех является нахождение методов, с помощью которых мощность ОКГ можно существенно увеличить. Одним таким способом является использование в качестве активной среды двух- или многокомпонентного раствора красителя, когда мощность поглощения увеличивается, если донорные молекулы поглощают в той области спектра, в которой поглощение генерирующей акцепторной молекулы мало. Донорные молекулы увеличивают число возбуждённых акцепторных молекул путём излучательной или безызлучательной передачи энергии. Мы показали среди первых в работе [8], что использование родамина 6Ж в качестве донора существенно увеличивает мощность ОКГ, работающий на активной среде родамина В. Рис. 19 показывает зависимость

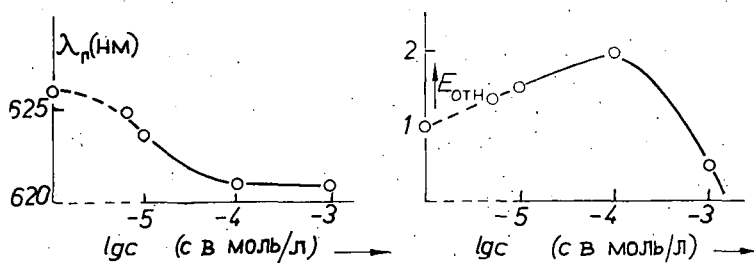


Рис. 19

энергии генерации смесей спиртных растворов родамина В и родамина 6Ж и центральной длины волны от концентрации родамина 6Ж. Концентрация генерирующего компонента была $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. Видно, что при увеличении концентрации донора энергия генерации увеличивается вдвое, а в области больших концентраций уменьшается. На длину волны генерации, которая совпадает с длиной волны генерации однокомпонентного раствора родамина В, концентрация донора существенно не влияет.

Позже другие авторы производили исследования на смесях родамина 6Ж и крезил-фиолетового [9], на производных кумаринов [10], и на родамина 6Ж и родамина В [11]. Для увеличения энергии генерации с использованием излучательной энергии используют такую двухстенную кювету, в которой раствор, трансформирующий возбуждающую энергию, окружает генерирующий раствор [12]. Этим методом также можно увеличить энергию генерации, однако его эффективность меньше, чем при использовании смесей растворов.

Рис. 20, на котором показаны эмиссионный спектр родамина 6Ж (кривая 1), спектр поглощения и излучения родамина В (кривые 2 и 3), хорошо показывает процессы, происходящие в двухкомпонентной активной среде. Из перекрытия спектров следует, что происходит интенсивная излучательная и резонансная передача энергии между этими компонентами.

Количественная трактовка происходящих процессов весьма сложная. По нашим сведениям пока не вышла публикация, в которой дали бы теоретическую интерпретацию происходящих процессов во время генерации в смешан-

ных растворах красителей. Основным затруднением является то, что трудно определить степень инверсии населённости даже в том случае, если учитываем только первичные процессы возбуждения. Многообразие взаимодействий между молекулами затрудняет точную математическую трактовку. Ввиду таких обстоятельств в литературе сложились разные мнения о роли передачи энергии. Например авторы [11] по их экспериментальным данным пришли к выводу, что свойства генерации определяются не межмолекулярными взаи-

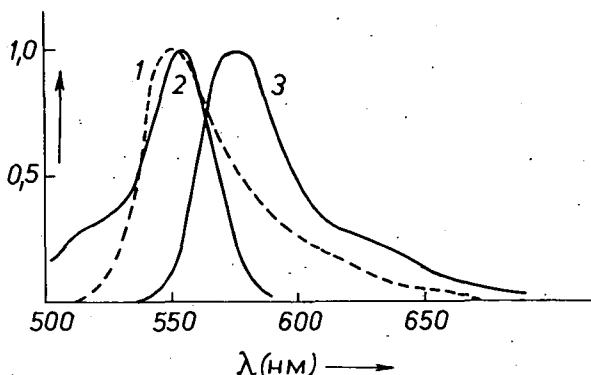


Рис. 20

модействиями, а оптическими эффектами. По мнению авторов [12] излучательная передача энергии играет существенную роль в увеличении энергии генерации.

Рис. 21 показывает энергию генерации родамина В, если оболочка, окружающая кювету, была наполнена трансформирующим раствором родамина БЖ разной концентрации. Несмотря на то, что между использованными растворами возникает интенсивная излучательная передача энергии, энергия ОКГ уменьшается при увеличении концентрации родамина БЖ. Этот факт находится в противоречии с экспериментальными данными, полученные для генерации смесей этих растворов красителей. Подобные результаты дали эксперименты, проведенные раствором трифлафина.

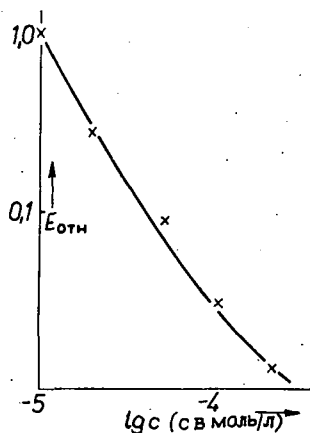


Рис. 21

По нашим исследованиям и по литературным данным мы пришли к выводу, что в смесях растворов необходимо также учитывать излучательную и резонансную передачу энергии, как и эффекты, зависящие от оптически свойств раствора. Кажется, что в некоторых специальных случаях выбранное явление можно описать, учитывая только один из вышеуказанных процессов. Однако, модель построенная таким образом, способна

описывать изменение только одного параметра ОКГ, и с другой стороны нельзя её использовать для любой системы смесей.

Для описания перестройки генерации смесей растворов мы исходили из формулы (23), дающая порог энергии накачки, с таким предположением, что в формуле спектр поглощения и испускания можно представить в виде суммы спектров компонентов. По мнению авторов [11], если исходим из раствора родамина 6Ж и постепенно увеличиваем концентрацию молекул родамина В в резонаторе, так что при этом уменьшаем концентрацию молекул родамина 6Ж, можно длину волны генерации постепенно перенести от длины волны генерации родамина 6Ж до родамина В. Концентрацию красителя в резонаторе можно изменять двумя способами: с использованием смесей растворов различной концентрации, или с использованием кюветы, состоящей из двух отделений, заполненных растворами различных красителей, относительная длина которых определяется положением перемещаемого прозрачного вкладыша. Для этих случаев мы определили длину волны генерации с вышеуказанным предположением. Рис. 22 показывает длины волн, соответствующие ми-

нимумам кривых $U_{\text{Н}}^{\text{пор}}(\nu)$ как функции от величины $\frac{n_1}{n_1+n_2}$. Здесь n_1 и n_2 есть концентрации молекул родамина 6Ж и родамина В. На рис. 22 вертикальные линии обозначают спектры излучения ОКГ, полученные нами экспериментально. Видно, что при увеличении концентрации родамина В, согласно и расчётным данным, генерация переходит в генерацию родамина В.

Мы проделали расчёты и для объяснения экспериментальных результатов, полученные в работе [9] для смесей растворов крезил-фиолетового и родамина 6Ж. Расчётные данные не соответствуют экспериментальным данным, полученные при перестройке генерации путём изменения относительной концентрации. Вероятной причиной расхождения является то, что спектр даже приблизительно нельзя представить в виде суммы спектров отдельных компонент для этих красителей. Об экспериментальных и теоретических результатах наших исследований генерации смешанных растворов мы будем сообщить в следующем докладе.

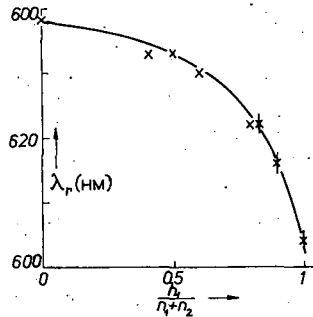


Рис. 22

Влияние неактивного поглощения на генерацию

Для характеристики использования света люминесцентных систем обычно используют понятие квантового выхода, который является также важным параметром характеристики генерации. Однако при описании лазерных процессов для характеристики поглощения необходимо различать так называемые активные абсорбционные переходы, приводящие к излучению, и так называемые неактивные абсорбционные процессы, приводящие к безызлучательной дезактивации. Так как отношение активного и неактивного поглощения существенно зависит от длины волны и в области генерации, то есть в длинно-

волновой части спектра поглощения, коэффициент неактивного поглощения может быть значительно больше активного, поэтому необходимо обратить особое внимание на исследование процессов поглощения.

Активные и неактивные переходы и характеризующие их коэффициенты поглощения имеют следующую роль в работе ОКГ на красителях. С одной стороны неактивное поглощение увеличивает потери генерации, с другой стороны по определению коэффициента поглощения Эйнштейна $V_{13}(\nu)$, фигурирующий в формулах, описывающие лазерные процессы, нужно выразить через активный коэффициент поглощения $k(\nu)\eta^*(\nu)$, а не через непосредственно измеренное значение $k(\nu)$.

Неактивные процессы поглощения в растворах возникают различным образом. Неактивное поглощение, возникающее в длинноволновой части спектра поглощения возбуждения, и которое приводит к уменьшению квантового выхода в антистоксовой части спектра даже в особо чистых однокомпонентных растворах, является следствием внутримолекулярных процессов. С точки зрения люминесценции также неактивными переходами являются те, которые возникают вследствие поглощения молекулами загрязнения, димерами и продуктами фотодиссоциации. Так как при изготовлении активной среды можно исключить присутствие загрязнений и димеров, мы направили наши исследования на изучение влияния антистоксового неактивного поглощения, и на влияние продуктов фотодиссоциации.

Известно, что квантовый выход люминесценции растворов красителей в стоксовой области возбуждения не зависит от длины волны возбуждающего света, а в антистоксовой области имеется резкий спад. Это явление обычно объясняют присутствием неактивного поглощения. В работе Рубинова, Кечкемети и Козма [7] по экспериментальной зависимости квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света рассчитали полюсу неактивного поглощения для трёх красителей (родамина 6Ж, родамина В и флюоресцеина), которые широко используют в качестве активной среды лазеров. Оказалось, что во всех случаях полоса неактивного поглощения находится в длинноволновой части спектра по отношению к основной полосе, но находится в области спектра люминесценции. Мы проводили расчёты для величины порога, для коэффициента полезного действия и для спектра генерации в случае этих трёх растворов с учётом и без учёта неактивного поглощения. Результаты расчётов показали, что неактивное поглощение оказывает существенное влияние на параметры лазера в случае родамина В и флюоресцеина. В этих случаях неактивное поглощение является одним из основных факторов, который уменьшает эффективность генерации. Для родамина 6Ж неактивное поглощение мало, поэтому его влияние на генерацию меньше чем в предыдущих случаях.

Для экспериментального исследования потерь, связанные неактивным поглощением продуктов фотодиссоциации, мы использовали лазер с энергией 2 дж. Для накачки раствора, находящийся в кювете с внутренним диаметром 1 см и длиной 26 см, мы использовали лампу типа ИФП-5000, питание которой осуществлялось от конденсатора ёмкостью 20 мкф, заряжённого до 10 кВ. Резонатор был расположен в цилиндрическом отражателе, стенка которого была покрыта слоем MgO. Большая энергия накачивающего и генерированного излучения вызывала значительную фотодиссоциацию, которая приво-

дила в случае повторной накачки к быстрому убыванию энергии генерации и даже к срыву генерации.

Рис. 23а показывает спектр поглощения в области генерации родамина 6Ж, растворенного в спирте после 0,1,2,.. акта накачки (и генерации). Видно, что облучение приводит к существенному увеличению коэффициента поглощения, в то время как в области основного поглощения практически изменения

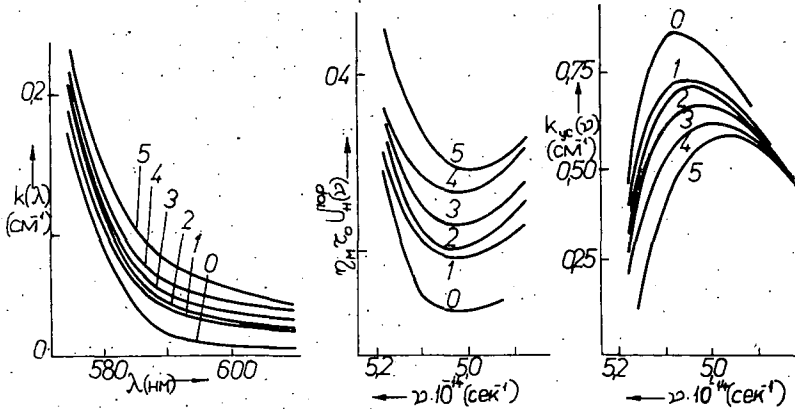


Рис. 23

не происходит. Мы измеряли спектр поглощения и в таких растворах, в которых из-за устранения зеркал резонатора генерация не могла происходить. Так как полученное таким образом семейство кривых совпало с предыдущим, можно предположить, что фотодиссоциация создаётся прежде всего накачивающим светом. Существенно напомнить, что форма спектра люминесценции и абсолютный квантовый выход люминесценции в пределе погрешности измерения не показали изменения при стоковом возбуждении.

По экспериментальным данным мы определили зависимость порога энергии и кривые усиления (рис. 23б, в). Видно, что увеличение неактивного поглощения увеличивает порог и уменьшает усиление, что приводит к резкому уменьшению энергии генерации.

Для исследования свойств продуктов фотодиссоциации мы проводили дальнейшие испытания так, что возбуждение производили в дальней антистоксовой области с помощью лазера на He-Ne. Оказалось, что эти продукты интенсивно люминесцируют при возбуждении светом с длиной волны 632,8 нм, и интенсивность света люминесценции уменьшается со временем. Кажется, что продукты фотодиссоциации после возбуждения обратимым способом частично вернутся в исходное состояние. На это указывает и то, что раствор, который уже не генерирует из-за фотодиссоциации, через некоторое время (обычно один день) способен снова генерировать. Рис. 24 показывает спектры люминесценции родамина 6Ж, растворенного в спирте при возбуждении в антистоксовой области. Раствор был накачан 15 раз через каждые три минуты. Измерение спектра люминесценции было осуществлено в указанных на рисунке временах. Стрелка на оси ординат обозначает длину волны возбуждающего

света. Важно напомнить, что присутствие продуктов фотодиссоциации существенно зависит от структуры красителя и от природы растворителя. Об исследованиях в этом направлении мы сообщим в отдельном докладе.

Пару слов ещё об исследовании когерентности излучения ОКГ на красителях, которые ещё находятся в начальной стадии. До сих пор мы разработали экспериментальные методы и тематику исследования. Степень прост-

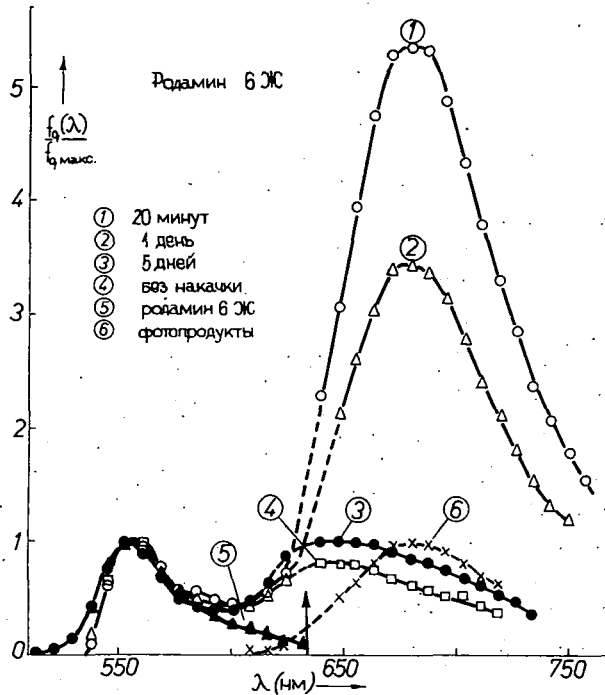


Рис. 24

ранственной когерентности мы определили из распределения интенсивности интерференционной картины лазерного импульса, полученного с помощью интерферометра Юнга, по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \frac{I^{(1)}(Q) + I^{(2)}(Q)}{2\sqrt{I^{(1)}(Q) \cdot I^{(2)}(Q)}} \quad (24)$$

где $(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$ — видимость интерференционных полос, $I^{(1)}(Q)$ и $I^{(2)}(Q)$ — интенсивность в точке Q интерференционной картины, если только одно отверстие интерферометра открыто.

Установили, что с увеличением суммарной энергии импульса минимальные степени когерентности уменьшаются, а с увеличением концентрации красителя степень когерентности увеличивается при неизменной энергии интерференционной полосы. Степень когерентности, как функция от энергии интер-

ференционных полос в начале быстро возрастает, затем при больших энергиях медленно убывает.

Вышеуказанные выводы следуют из рис. 25, который показывает семейство кривых степени когерентности излучения родамина 6Ж, растворенного в этиловом спирте.

Целью этих исследований является получение количественных соотношений между степенью когерентности и другими лазерными параметрами, и характеристиками люминесценции.

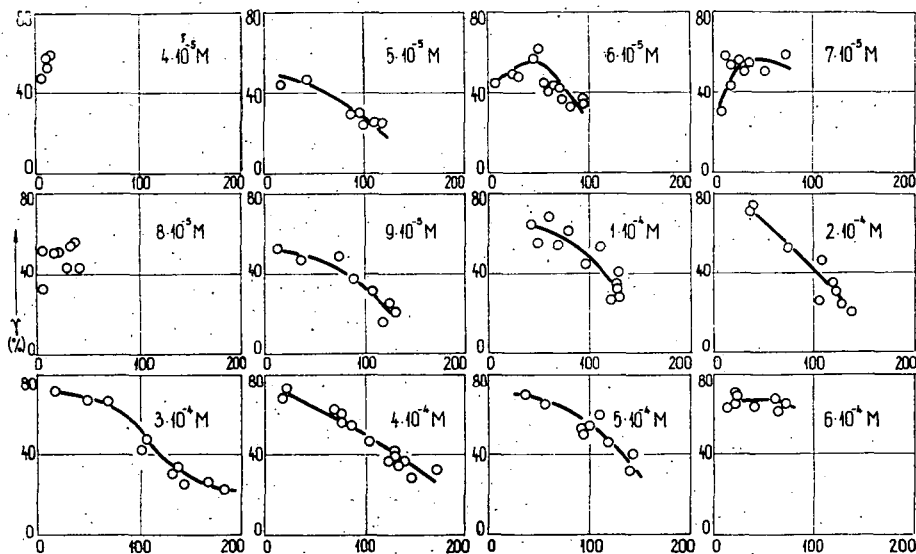


Рис. 25

В данной работе мы изложили основные направления исследования ОКГ на растворах красителей. Не писали о спектрофотометрических исследованиях, которые мы должны были проводить для осуществления наших целей. Также не упоминали о технических исследованиях, которые мы проводили для улучшения параметров ОКГ (ОКГ с большой мощностью, работающий в квазистационарном режиме). Исходя из изложенных исследований, мы продолжим исследования процессов, происходящих в лазерах.

Литература

- [1] *Dombi, J., L. Gáti, I. Ketskeméty, I. Szalma, L. Vize: Acta Phys. et Chem. 16, 3 (1970).*
- [2] *Ketskeméty, I., I. Szalma, L. Kozma, B. Rácz: Z. Naturforsch. 25a., 1512 (1970).*
- [3] *Кечкемети, И., Л. Козма, И. Салма, Б. Рац, Э. Хун: ЖПС 14, 1000 (1971).*
- [4] *Ketskeméty, I., B. Rácz, I. Szalma, E. Huhn, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. 17, 9 (1971).*
- [5] *Стенанов, Б. И., Методы расчёта ОКГ. Репринт. Минск (1969).*
- [6] *Ketskeméty, I., L. Kozma: Z. Naturforsch. 27a, 1685 (1972).*
- [7] *Рубинов, А. Н., И. Кечкемети, Л. Козма: Тезисы докладов IV-ой всесоюзной конференции по нелинейной оптики, стр. 78, Минск (1972).*
- [8] *Рац, Б., И. Кечкемети, Л. Козма: ЖПС 16, 914 (1972).*
- [9] *Schmidt, W., W. Appt, N. Wittekindt: Z. Naturforsch. 27a, 37 (1972).*
- [10] *Борисевич, Н. А., Л. М. Болотко, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев: ЖПС. 14, 148 (1971).*
- [11] *Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 33, 148 (1973).*
- [12] *Набойкин, Ю. В., Л. А. Озурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. Г. Туценко: Опт. и спектр. 33, 1205 (1973).*
- [13] *Пинтер, Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаш: ЖПС. 19, 246 (1973).*
- [14] *Vize, L., F. Pintér, L. Gáti: Acta Phys. et Chem. 18, 107 (1972).*

SPONTANEOUS AND INDUCED EMISSION OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

I. Ketskeméty, L. Kozma

Results of experimental and theoretical investigations concerning the increase in power and on tuning of dye lasers pumped by flashlamps are presented. The review article is based on results obtained at the Attila József University, Szeged. Rhodamine solutions were used as active medium. It is demonstrated that it is possible to tune the laser in a broad frequency range by changing the dye concentration and with a method elaborated by the authors. The experimental results are evaluated on the basis of theoretical formulas; it is shown that, using the luminescence characteristics of the solutions in the calculation, the theoretical and experimental results are in good accordance.

In order to increase the output of the laser, mixtures of two dye solutions generating also separately were used. At optimal concentrations of the components the output of the laser increased to more than the double. The frequency range of tuning was also significantly increased by using mixed solutions as active medium. As the role of different forms of energy transfer in lasers was not exactly known up to now, the authors' attention was focused on processes which, according to literature and own results, are of importance for elaborating the theory of generation in mixed solutions. The paper contains the results of investigations performed to study the effect of photo-reaction products on the parameters of luminescence and generation.