

НАВЕДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ НАКАЧКИ, ПОРОГ ГЕНЕРАЦИИ И КПД ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. А. АБАКУМОВ, С. А. ВОРОБЬЕВ, Л. С. ПОДОЛЬСКАЯ,
Б. И. ПОЛЯКОВ, А. П. СИМОНОВ и В. В. ФАДАЕЕВ

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, СССР

Показано, что наведенное поглощение накачки, так же как наведенное поглощение генерируемого излучения, оказывает вредное влияние на генерационные характеристики лазеров на растворах органических соединений. Оно приводит к увеличению порога генерации, уменьшению к. п. д. генерации а также к ступенчатой двух (или более) фотонной ионизации активных молекул.

Наведенное поглощение накачки, т.е. поглощение излучения накачки молекулами в возбужденных синглетном и/или триплетном состояниях, приводит к увеличению порога и уменьшению коэффициента полезного действия (кпд) генерации [1]. Путем прямых расчетов кпд генерации (накачка растворов в продольном варианте) можно показать, что вредное влияние наведенного синглет-синглетного или триплет-триплетного поглощения на длине волны излучения накачка λ_H так же существенно, как и наведенное поглощение на длине волны генерации λ_G .

На рис. 1а и 1б приведены результаты расчета кпд генерации с учетом наведенного поглощения на λ_H или на λ_G для соединения, близкого по своим спектрально-люминесцентным параметрам к РОРОР.

При расчетах использовалась та же модель лазера на растворах органических соединений и те же уравнения для описания кинетики генерации и населенностей трехуровневой системы, что и в [1]. Вычисление кпд генерации проводилось по формуле:

$$\eta_G = \frac{v}{l} \frac{\ln \frac{1}{R_1 R_2}}{2\sqrt{\pi} t_0 F_0} \left[1 + \frac{L_p}{\frac{1}{2} \ln \frac{1}{R_1 R_2} + \varrho} \right] \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} q(t) dt,$$

где R_1 и R_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора на λ_G , v — скорость света в резонаторе, l — длина резонатора, L_p и ϱ — потери на расходимость и активные потери в резонаторе за один проход излучения, q — количество фотонов генерируемого излучения в резонаторе на 1 см^2 поперечного сечения пучка. Зависимость плотности фотонов накачки F от времени t предполагалась гауссовой $F(t) = F_0 \cdot \exp[-(t/t_0)^2]$, полуширина импульса накачки $t_0 = 18 \text{ нс}$.

Из рис. 1а и 1б (кривые 2 и 4) видно, что наличие триплет-триплетного поглощения на λ_H с поперечным сечением σ_2 приводит примерно к такому же сильному уменьшению кпд генерации, как и наличие такого поглощения на λ_G с сечением Σ_2 , по сравнению с величиной кпд генерации, когда наведенное поглощение вообще отсутствует (кривая 1). Весьма интересно, что макси-

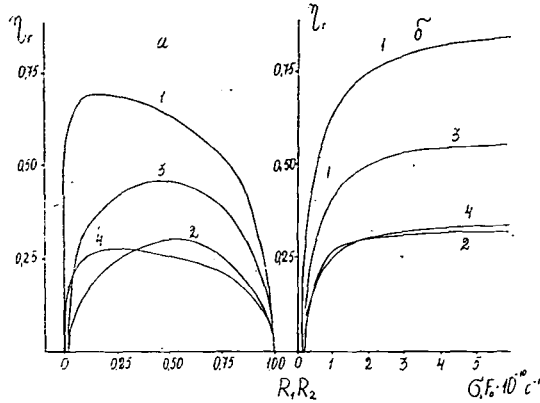


Рис. 1. Зависимость кпд генерации от значения R_1R_2 (а) при интенсивности накачки $F_0\sigma_1 = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, где σ_1 — сечение поглощения молекул в основном состоянии на λ_H , и от интенсивности накачки (б) при $R_1R_2 = 0,35$, $L_p = 0,9$, $q = 0,07$. Номера кривых: 1. Наведенное поглощение отсутствует, 2. Триплет-триплетное поглощение на λ_H , $\sigma_2 = 0,4 \sigma_1$, 3. Синглет-синглетное поглощение на λ_H , $\sigma_3 = 0,4 \sigma_1$, 4. Триплет-триплетное поглощение на λ_G , $\Sigma_2 = 0,4 \sigma_1$.

мальные величины кпд генерации при $\sigma_2 \neq 0$ и $\Sigma_2 \neq 0$ достигаются при существенно различных значениях произведения R_1R_2 . Это означает, что оптимальная величина коэффициента отражения выходного зеркала при наличии триплет-триплетного поглощения на λ_H иная, чем в присутствии триплет-триплетного поглощения на λ_G .

Существенно различна также зависимость порога F_0^H генерации от величины потерь $L = \frac{1}{1} \ln \frac{1}{R_1R_2} + L_p + q$ в резонаторе за один проход в присутствии наведенного поглощения на λ_G или на λ_H . В первом случае увеличение интенсивности накачки F_0 приводит к увеличению как коэффициента усиления, так и коэффициента потерь за счет наведенного поглощения на λ_G , поэтому зависимость F_0^H от L близка к линейной. Во втором случае при увеличении F_0 доля энергии накачки, бесполезно поглощаемой возбужденными молекулами, возрастает, так что рост F_0^H с увеличением L существенно убыстряется. Это означает, что при равных величинах наведенного поглощения на λ_G и λ_H в малооборотном резонаторе вредное влияние наведенного поглощения на λ_H на порог генерации может быть значительно больше влияния наведенного поглощения на λ_G . На рис. 1б расчетные кривые приведены для $L = 1,4$, когда увеличение

порога за счет наведенного поглощения на λ_H невелико (в 1,3 раза). Поэтому начальные участки кривых 1—4 в масштабе рисунка близки друг к другу.

Ранее [2, 3] нами для ряда ароматических и гетероароматических соединений по измеренной зависимости относительного квантового выхода флуоресценции η от мощности накачки определена интенсивность наведенного поглощения накачки на длинах волн 3-ей и 4-ой гармоник неодимового лазера ($\lambda_H = 353$ и 265 нм), но не идентифицированы возбужденные уровни, ответственные в основном за наведенное поглощение. В данной работе с помощью дополнительных экспериментов — измерений коэффициента пропускания раствора T в зависимости от мощности накачки и искажения формы импульса накачки на выходе из кюветы с раствором при высоких уровнях возбуждения — для тех же соединений и некоторых красителей определен возбужденный уровень, синглетный или триплетный, с которого происходит преимущественное поглощение накачки. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты таких экспериментов и соответствующих расчетов для растворов РОРОР и α -NPO в тетрагидрофуране. Экспериментальные зависимости η и T и форму импульса накачки на выходе из кюветы часто можно достаточно хорошо описать, предполагая наличие наведенного поглощения накачки для одних соединений только на триплет-триплетных переходах, для других — только на синглет-синглетных переходах. На рис. 2 расчетные кривые построены в предположении наличия только триплет-триплетного поглощения с сечениями $\sigma_2 = 0,95 \cdot 10^{-16}$ см² для РОРОР и $\sigma_2 = 0,22 \cdot 10^{-16}$ см² для α -NPO. Из рис. 2б видно, что при высоких интенсивностях возбуждения вершина прошедшего через раствор импульса накачки смещается в сторону переднего фронта. Это характерно для наличия триплет-триплетного поглощения на λ_H . Величины и отношение наведенного поглощения других соединений даны в предпоследнем и последнем столбцах таблицы I.

Пороги генерации P_0^H и зависимости КПД генерации от плотности мощности накачки P_0 (значение на вершине импульса и на оси сфокусированного длиннофокусной линзой пучка излучения накачки с $\lambda_H = 353$ нм и с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении) измерялись в продольном варианте накачки в условиях, когда на эти характеристики слабо влияет концентрация раствора, и в малодобротном резонаторе ($R_1 R_2 = 0,1$ или $0,01$), когда влияние наведенного поглощения на n сравнительно велико. Расчет по-

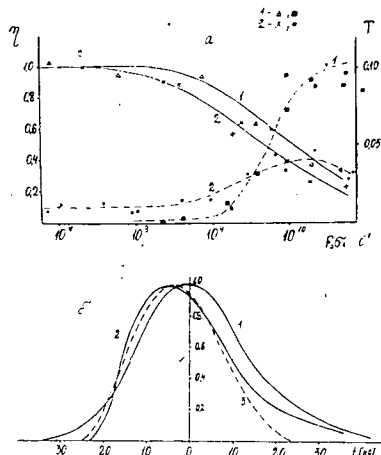


Рис. 2. а) Зависимости относительного квантового выхода флуоресценции η и коэффициента пропускания раствора T от интенсивности накачки для растворов РОРОР (1) и α -NPO (2) в тетрагидрофуране с концентрациями $3 \cdot 10^{-5}$ и $7,9 \cdot 10^{-5}$ М соответственно, длина кюветы с раствором 2 см. Сплошные и пунктирные кривые — результаты расчета на ЭВМ зависимостей η и T соответственно. б) Форма импульса накачки на выходе из кюветы с раствором РОРОР в тетрагидрофуране, концентрация $3,4 \cdot 10^{-5}$ М, длина кюветы 2 см, при малой (1), $P_0 \approx 10$ кВт·см⁻², и большой (2), $P_0 \approx 100$ МВт·см⁻², мощностях накачки. Пунктирные кривые — эксперимент, сплошные — расчет.

рога сводился к нахождению наименьшей величины интенсивности накачки, при которой интегральная вдоль оси резонатора населенность флуоресцентного уровня достигает порогового значения

$$N_3^{\Pi} = \frac{1}{\sigma_{31}} L = \frac{1}{\sigma_{31}} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{R_1 R_2} + L_p \right).$$

Величина потерь на расходимость для всех соединений была приблизительно одинаковой и равной $L_p = 1,0$. Из таблицы 1 видно, что величины порогов P_{02}^{Π} , вычисленные без учета наведенного поглощения на λ_H , для всех исследованных соединений существенно ниже измеренных P_0^{Π} . Величины порогов P_{01}^{Π} , вычисленные с учетом наведенного поглощения на λ_H , в ряде случаев (ВВО, РОРОР, уранин) хорошо совпадают с измеренными. Для перилена, акридина красного, α -NPO и других соединений учет наведенного поглощения на λ_H' не приводит к удовлетворительному согласию между вычисленными и измеренными величинами порогов генерации. Это может быть связано, например, с неучетом фотоионизации молекул в результате наведенного поглощения накачки.

Таблица 1.

Генерационные характеристики активных сред

Соединение (растворитель)	$C \cdot 10^4$ [M]	$\sigma_{31} \cdot 10^{16}$ [см ²]	P_0^{Π} , P_{01}^{Π} , P_{02}^{Π} [МВт/см ²]			η_T	$\frac{\sigma_2 \eta_T}{\sigma_1}$	$\frac{\sigma_3}{\sigma_1}$
			P_0^{Π}	P_{01}^{Π}	P_{02}^{Π}			
1. ВВО (бензол)	0,6	1,8	30	29	8,5	0,12	0,05	—
2. РОРОР (циклогексан)	0,7	1,5	20	19,5	9,0	0,24	0,04	—
3. α -NPO	30,0	0,5	> 500	50	14	—	0,12	—
4. перилен (циклогексан)	7,0	0,4	23	9	6	0,08	1,0	—
5. уранин (этанол)	3,5	1,8	23	18	2	0,06	0,5	—
6. акридин красный (этанол)	2,0	1,4	60	25	20	0,24	—	1,0
7. родамин 6Ж (этанол)	0,3	2,8	20	14	13	0,28	—	1,0
8. 9,10-дифенил-антрацен (циклогексан)	3,0	0,4	> 800	—	—	—	0,9	—
9. N-фенилакридон (этанол)	3,0	0,4	> 800	—	—	—	0,4	—

C — концентрация раствора; σ_{31} — сечение вынужденного испускания в максимуме полосы флуоресценции; σ_1 , σ_2 и σ_3 — сечения поглощения накачки невозбужденными, триплетными и синглетно-возбужденными молекулами соответственно; η_T — квантовый выход триплетных состояний. Длина резонатора 5 см, длина кюветы с раствором 2 см. $R_1 R_2 = 0,01$ для соединений 2, 6 и 7, для остальных $R_1 R_2 = 0,1$.

Фотоионизация соединений, приведенных в таблице I (кроме красителей), а также ряда других была обнаружена [4] и изучена [5] по фотопроводимости растворов (в этаноле или тетрагидрофуране), наведенной излучением накачки. Из зависимости величины фототока от интенсивности накачки следует, что при не слишком высоких уровнях накачки (до $\sim 1-20$ МВт.см $^{-2}$ для различных соединений и длин волн излучения накачки, 256 и 353 нм) фотоионизация имеет двухквантовый характер. Предполагая, что второй квант излучения накачки поглощается только синглетно-возбужденными или только триплетными молекулами и зная сечения наведенного поглощения, можно оценить эффективность фотоионизации молекул. Так, например, в предположении, что имеется только триплет-триплетное поглощение на $\lambda_H = 265$ нм, квантовый выход фотоионизации молекул, приведенных в таблице 1, составляет $10^{-3}-10^{-2}$ (по отношению к потоку излучения, поглощенному триплетными молекулами).

В заключение отметим, что наведенным поглощением на длинах волн накачки в той или иной степени обладают, по-видимому, все органические соединения, в том числе такие эффективные с точки зрения генерации излучения, как родамин 6Ж, ВВО, РОРОР, пара-терфенил и др., причем фотоионизация молекул, протекающая в результате наведенного поглощения накачки, приводит к фотохимическому распаду активных сред лазеров.

Литература

- [1] Абакумов, Г. А., Н. М. Камень, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, №5, 118 (1971).
- [2] Абакумов, Г. А., С. А. Воробьев, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, 1, 1829 (1974).
- [3] Абакумов, Г. А., С. А. Воробьев, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, 2, 155 (1975).
- [4] Абакумов, Г. А., Л. С. Подольская, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по фотохимии, стр. 69, Сухуми, 1974.
- [5] Абакумов, Г. А., Л. С. Подольская, Б. И. Поляков, А. П. Симонов, В. В. Фадаев, Н. А. Фадеева: Ж П С, (в печати).

TRANSIENT PUMP ABSORPTION, GENERATION THRESHOLD AND EFFICIENCY OF DYE LASERS

G. A. Abakumov, S. A. Vorobev, L. S. Podolskaya, B. I. Polyakov,
A. P. Simonov and V. V. Fadaev

It is shown, that harmful effect of transient pump radiation absorption by excited singlet and/or triplet molecules on dye laser parameters is as important as transient laser light absorption. Transient pump absorption causes higher generation thresholds, worsens efficiencies, and also leads to stepwise two (or more) photon ionization of active molecules.