

СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Н. А. БОРИСЕВИЧ, В. В. ГРУЗИНСКИЙ

Институт физики АН БССР г. Минск

Рассмотрены особенности временной зависимости спектров генерации производных нескольких соединений при лазерной и ламповой накачке. Обсуждаются причины временной зависимости спектров генерации. Изучена кинетика для ряда растворов.

Важной особенностью генерации органических молекул является то, что она обусловлена переходами между широкими зонами уровней электронно-колебательной энергии [1]. В результате коэффициент усиления $K_{ус}$ плавно изменяется в достаточно большом спектральном диапазоне, а полоса генерации $\Delta\lambda^{ген.}$ достигает десятков нм. Она может сложным образом развиваться во времени. Вследствие большой ширины заселенных энергетических уровней, принимающих участие в генерации, осуществляется также перестройка длины волны генерируемого излучения с помощью селективирующих устройств, изменения концентрации раствора, растворителя, температуры, добротности неселективного резонатора и другими способами. Достигнут максимальный диапазон перестройки $\Delta\lambda_{пер.}^{ген.} \sim 200$ нм.

Изучение развития спектра генерации во времени $\lambda^{ген.}(t)$ позволяет получить информацию о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в поле мощной световой волны и более детально рассмотреть механизм генерации. Можно также решить обратную задачу и получить сведения о спектроскопических свойствах вещества в режиме генерации. Не менее важна и третья задача — осуществление стабильной во времени полосы генерации и формирование зависимости $\lambda^{ген.}(t)$ для конкретных целей.

В начальный период особенно заметно влияют на параметры генерации нестационарность заселения уровней энергии и нестационарные краевые потери.

В значительной мере ход временной зависимости спектра генерируемого излучения может определять характер и степень уширения электронно-колебательных уровней энергии. Механизм этих процессов различается для внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Существенное влияние на $\lambda^{ген.}(t)$ оказывают вредные наведенные потери, возникающие в процессе генерации. Эти потери в общем случае селективны по частоте $K_{пот.}(\lambda, t)$. Они могут быть обусловлены перепоглощением излучения генерации и накачки при $S_0 \rightarrow S_1^*$ и $S_1^* \rightarrow S_n^*$ переходах; накоплением молекул n_T на метастабильном уровне T_1 с последующим переходом $T_1 \rightarrow S_0$ и поглощением излучения генерации и накачки при $T_1 \rightarrow T_n$; разрушением моле-

кул под действием радиации накачки, приводящим к уменьшению числа активных для генерации центров; увеличением поглощения в полосе генерации устойчивыми и неустойчивыми продуктами фотореакций; термическими и оптоакустическими искажениями резонатора и др.

Конкуренция рассмотренных выше процессов должна приводить к сложным изменениям интенсивности $W^{\text{ген.}}(t)$ и смещениям спектра генерируемого излучения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ во времени. При анализе спектрально-временных зависимостей важно выделить из большого числа причин определяющие.

Степень влияния различных причин на изменение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ и $W^{\text{ген.}}(t)$ зависит от длительности $t_{\text{нак.}}$ и крутизны фронта $t_{\text{фр.н.}}$ импульса накачки.

Рассмотрим сначала зависимость $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при коротких длительностях $t_{\text{нак.}} < 0,1$ мксек, в основном при лазерной накачке.

Для изучения спектрально-временных характеристик генерации необходимо одновременно достаточно хорошее спектральное и временное разрешение. Непосредственная развертка спектра на установке, сочетающей спектрограф и скоростной ЭОП или высокоскоростную фотокамеру, является наиболее точным методом.

Обнаружены следующие изменения $\lambda^{\text{ген.}}$ во времени:

1) независимость $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}}(t)$ и сужение полосы генерации к концу импульса вследствие увеличения наведенных потерь (рис. 1.1) [2];

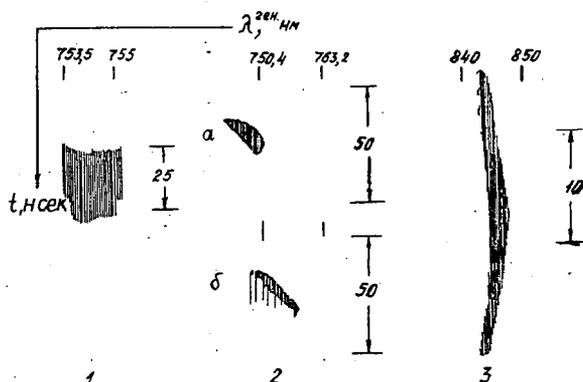


Рис. 1. Зависимость спектров генерации во времени: С1—А1-фталоцианин в этаноле (1); криптоцианин в глицерине (2), а — около порога, б — выше порога в 50 раз; 3,3 — диэтилтрикарбонцианин иодид в диметилсульфоксиде (3).

2) смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в длинноволновую сторону [2, 3]; например, в случае криптоцианина в глицерине интегральный во времени широкий спектр генерации (300 см^{-1}) образуется в результате смещения со скоростью $3\text{--}10 \text{ см}^{-1}/\text{нсек}$ мгновенного спектра шириной около 45 см^{-1} (рис. 1.2) [2];

3) смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ сначала в длинноволновую сторону, а затем в коротковолновую (рис. 1.3) [4];

4) смещение спектра генерации во времени в коротковолновую сторону, наблюдавшееся осциллографическим методом [5].

Таким образом кажущийся широким суммарный во времени спектр генерируемого излучения может быть образован смещающимся во времени узким спектром.

Рассмотрим сначала длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$. Для раствора родамина В в этаноле [6] была обнаружена зависимость скорости смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ от добротности резонатора и концентрации раствора и установлено, что наименьшее длинноволновое смещение происходит при малой концентрации ($c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ м/л) и низкой добротности резонатора ($R_0 = 0,9$; $R_2 = 0,04$).

Такое же смещение для нескольких классов соединений (рис. 2) обнаружено в работе [7]. Для родамина 6Ж (рис. 2,3) скорость смещения мгновенного

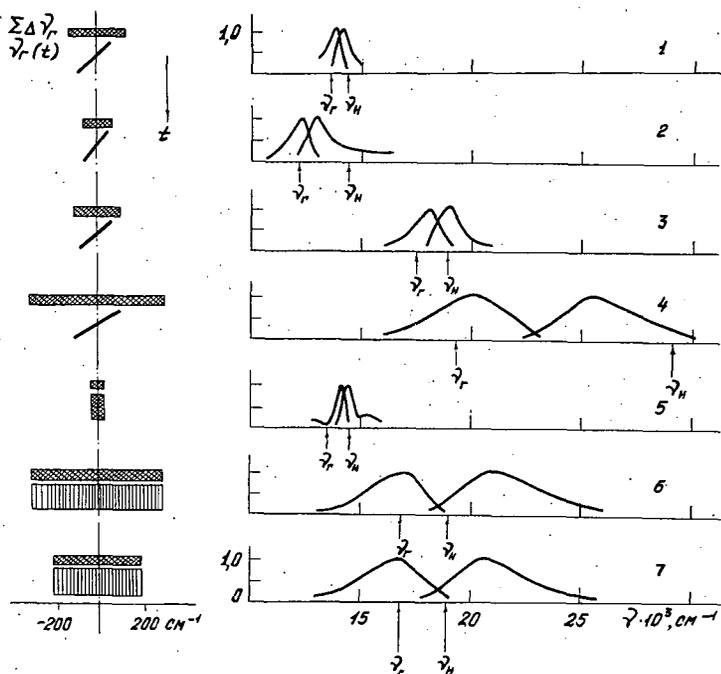


Рис. 2. Спектры генерации, поглощения и флуоресценции (ν_2 и ν_n — частоты генерации и накачки, $\Sigma\Delta\nu_2$ — интегральный во времени спектр генерируемого излучения): 1 — криптоцианин в глицерине; 2 — 3,3'-диэтилтиакарбонцианин в метаноле; 3 — родамин 6Ж в этаноле; 4 — 3-амино — *N* — фталимид в этаноле; 5 — хлорошоминевый фталоцианин в этаноле; 6 — 3,6-тетраметилдиамино — *N* — метилфталоимид в этаноле; 7 — 3-диметиламиноб-метиламино — *N* — метилфталоимид в этаноле.

спектра генерации не зависит от температуры раствора при ее увеличении от комнатной до 60°C .

В работах [2,3] предполагалось, что и длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ связано с малыми скоростями релаксаций франк-кондоновских колебатель-

ных уровней неоднородно-уширенного основного электронного состояния, которые достигаются в режиме стимулированного испускания. Заполнение этих уровней приводит к смещению максимума кривой усиления в сторону больших длин волн. Эта интерпретация согласуется с результатами экспериментов по просветлению растворов в поле мощной световой волны [8]. Так для криптоцианина наблюдалось «прожигание щели» в спектре поглощения ($\lambda^{\text{ген.}}(t)$ смещается в длинноволновую сторону), а для фталоцианина интенсивность поглощения уменьшалась по спектру равномерно ($\lambda^{\text{ген.}}(t)$ не смещается).

Авторами работы [7] также высказано предположение, что причиной длинноволнового смещения является неоднородность уширения электронно-колебательных спектров изученных веществ, природа которых носит внутримолекулярный характер. Причем предполагается неоднородность уширения и возбужденного электронно-колебательного состояния. Молекулы разделены на две группы. К одной из них отнесены соединения, обладающие конфигурационными неоднородно уширенными спектрами, для которых наблюдается длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$. К другой группе отнесены соединения с однородноуширенными релаксационными спектрами, для которых смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ отсутствует.

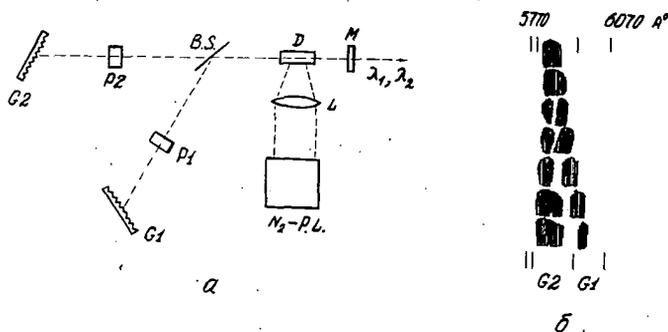


Рис. 3. Перестройка полосы генерируемого излучения раствора родамина 6Ж в метаноле при накачке излучением ОКГ на азоте: а) Экспериментальная установка. (D — кювета с раствором, $B.S.$ — полупрозрачное зеркало, G — решетки, P — поляризаторы, L — фокусирующая линза, N_2-PL — импульсный ОКГ, M — выходное зеркало); б) Пример перестройки полосы генерации при вращении решетки 1.

Недавно [9] на основе изучения взаимной зависимости интенсивности двух полос генерации, полученных в сложном резонаторе с двумя дифракционными решетками¹ (рис. 3), перестраивающими область генерации, предположено, что для раствора родамина 6Ж в метаноле имеет место однородное уширение спектров. Однако конкуренция полос уменьшается, когда они имеют примерно одинаковую интенсивность, т. е. когда опыт поставлен корректно.

¹ Ранее [10] была получена двухполосная генерация в сложном резонаторе, образованном стенками кюветы и зеркалом с решеткой. При несовпадении осей резонаторов оба пучка генерируемого излучения пространственно разделены.

Авторы работы [11] на основе полученных ими зависимостей интегрального во времени спектра генерируемого излучения от температуры, а работы [5] на основе зависимостей $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ связывают смещения $\lambda^{\text{ген.}}$ с межмолекулярными релаксациями. Они считают, что в условиях преобладающей роли процессов вынужденного испускания происходит резкое сокращение средней продолжительности \bar{t} пребывания молекул в возбужденном состоянии, которая может стать соизмеримой со временем ориентационной релаксации молекулы среды даже при комнатной температуре, т. е. предполагается неоднородное уширение вследствие межмолекулярных взаимодействий.

Таким образом, в зависимости от свойств активной среды, параметров накачки и условий опыта может проявляться неоднородное уширение спектров, обусловленное как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями.

Имеются две попытки объяснения смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ сначала в длинноволновую, а затем в коротковолновую сторону (см. рис. 1,3). Коротковолновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ для 3,3'-диэтилтикарбоцианина в [4] связывается с Т—Т поглощением, но отмечается, что нет спектроскопических данных для подтверждения этой гипотезы. На примере родамина В теоретически длинноволновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ объяснено влиянием краевых нестационарных потерь, а последующее коротковолновое смещение — также накоплением частиц, на триплетном уровне и перепоглощением генерируемого излучения при Т—Т переходах [12]. В [6] считают, что при достаточно большом отношении вероятности вынужденного излучения K вероятности колебательной релаксации исходных колебательных уровней возбужденного состояния процесс генерации приводит к уменьшению заселения уровней и к образованию провала в спектрах флуоресценции и усиления (рис. 4). При достижении определенного длинноволнового смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ максимум усиления должен возвратиться в коротковолновую сторону вследствие ухода всего провала в область склона кривой усиления со стороны больших длин волн, а также вследствие смещения максимума спектра усиления в сторону малых длин при увеличении n^*/n_0 .

Уже беглый анализ литературных данных показывает, что имеются различные интерпретации зависимостей $\lambda^{\text{ген.}}(t)$: неоднородность спектров, влияние Т—Т поглощения и краевых нестационарных потерь.

Отметим, что рассматривались только растворы соединений с широкими бесструктурными спектрами флуоресценции и поглощения.

Нами с соавторами изучены органические соединения типа фенилпроизводных оксазолов, оксадиазолов и бензоксазолов со структурными спектрами флуоресценции и усиления [13].

Для молекул разных классов с периодической колебательной структурой в спектрах флуоресценции и усиления была получена генерация на не-

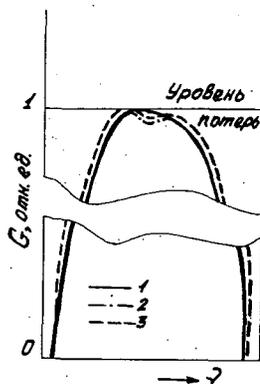


Рис. 4. Схемы кривых усиления. 1 — при равновесных спектрах поглощения и усиления, 2 — деформация кривой 1 при уменьшении вероятности колебательной релаксации и сохранении n^*/n_0 , 3 — реальная деформированная кривая, достигаемая при увеличении n^*/n_0 .

скольких полосах (рис. 5, сп. 4), отстоящих на $\delta\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}}$ и соответствующих $\delta\lambda_{\text{ус! max}}^{\text{ус!}}$ максимумов колебательной структуры спектров усиления [14—16]. Проводилась тщательная проверка мономолекулярного механизма образования такой генерации, так как несколько полос можно получить, как уже отмечалось выше, в сложном резонаторе, а также при использовании растворов с не-

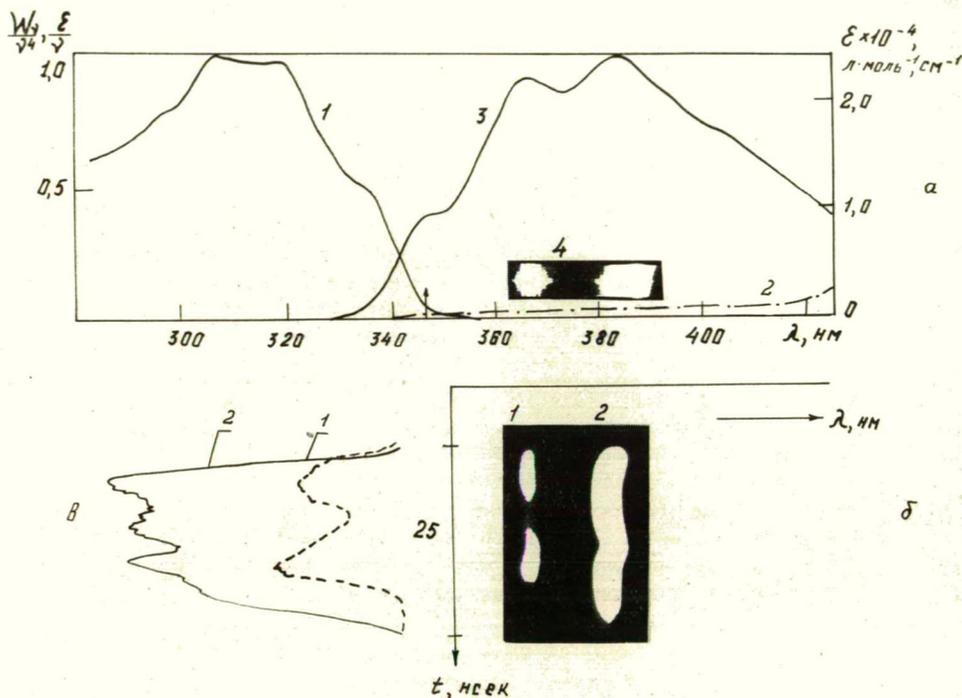


Рис. 5. 2,5-дифенилгексазол в толуоле. а) Спектры $S_0 \rightarrow S_1^*$ (1) и Т-Т (7) поглощения, флуоресценции (3), генерации (4). б) Развертка во времени спектра генерации: 1 — $\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}} = 365$ нм, 2 — $\lambda_{\text{ген. max}}^{\text{ген.}} = 381$ нм. в) Микрофотограммы временной развертки полос генерации. Спектры (1) и (3) получены при $C = 10^{-3}$ г/л, генерации при $C = 10$ г/л.

сколькими активными для генерации центрами. В частности, многополосная генерация была получена при использовании кюветы, окна которой расположены под углом Брюстера.

Установлено, что интегральные за импульс полосы генерируемого излучения мало смещаются при изменении добротности неселективного резонатора, мощности накачки, концентрации раствора, что важно для практического использования лазерного излучения. Ширина полос $\Delta\lambda_{\text{ген.}}$, их число и интенсивность могут зависеть от этих факторов.

Предполагалось, что положение полос генерируемого излучения будет мало изменяться во времени, а генерация на нескольких полосах может быть, обусловлена неоднородным уширением электронно-колебательных спектров [16]. При этом многополосная генерация должна развиваться одновременно.

На рис. 5 представлены спектральные и спектрально-временные зависимости генерируемого излучения 2,5-дифенилоксазола (РРО) в толуоле, у которого осуществляется генерация на двух полосах, не сильно отличающихся по интенсивности. Интегральные за импульс две полосы генерации (4) соответствуют колебательным полосам в спектре предельного усиления (3). Кривая (2) на этом рисунке — спектр Т—Т поглощения РРО в бензоле [17]. Поскольку спектральные характеристики РРО в бензоле и толуоле близки, можно полагать, что их спектры Т—Т поглощения будут также незначительно различаться, и в пределах спектра усиления потери за счет Т—Т поглощения будут малы и неселективны. Поэтому спектр Т—Т поглощения должен мало влиять на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$.

У рассматриваемого типа активных сред структура спектра усиления сохраняется в течение импульса генерации, о чем свидетельствует практически постоянство $\lambda_{\text{ген.}}$ во времени. Небольшие регулярные отклонения $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, видимые на рис. 5, вызваны нелинейностью временной развертки системы регистрации и учитывались при рассмотрении полученных зависимостей $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ путем их сопоставления с контрольными развертками импульса накачки, или излучения He—He ОКГ. Ширина полосы генерации либо изменялась незначительно либо уменьшалась к концу импульса. Подобные зависимости были получены для РРО в дитоллилметане (рис. 6) [13].

Генерация на двух полосах начинается практически одновременно, параллельно изменяется интенсивность обеих полос (микрофотограммы на рис. 5 и 6). Это может свидетельствовать о неоднородном уширении электронно-колебательных полос изученных молекул в растворе. Для молекул со структурными зонами уровней электронно-колебательной энергии, характеризующихся более слабым взаимодействием между колебательными подуровнями электронного состояния, уже при небольших мощностях возбуждения в газовой фазе наблюдается селективность отбора молекул из различных электронно-колебательных состояний в поглощении и испускании [16, 18], что свидетельствует о неоднородном уширении спектров. Степень неоднородности может увеличиваться с ростом мощности возбуждающего излучения $W_{\text{нак.}}$ и уменьшения

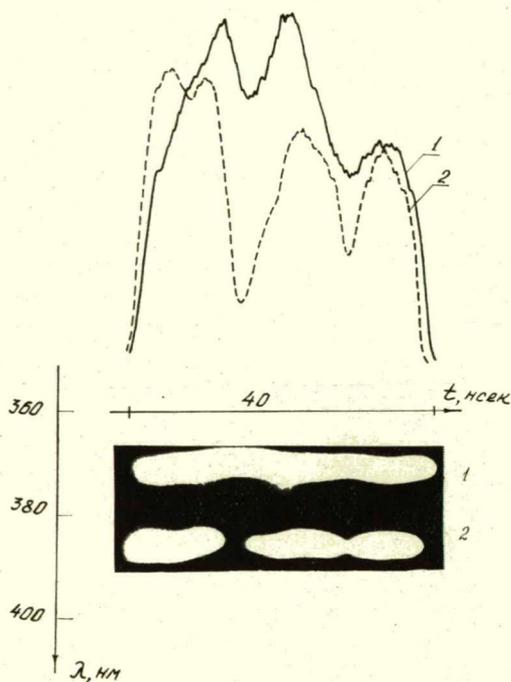


Рис. 6. Развертка во времени спектра генерации 2,5-дифенилоксазола в дитоллилметане:
1 — $\lambda_{\text{ген. max}} = 368$ нм, 2 — $\lambda_{\text{ген. max}} = 383$ нм.
 $C = 10$ г/л.

его длительности и уже при используемых $W_{\text{нак}}$ может проявляться и для растворов [16].

При сравнимых с используемыми для накачки активных сред лазерных мощностях возбуждения раствора родамина 6Ж наблюдалась значительная деформация спектров люминесценции [19]. Одно из объяснений изменения спектров авторы связывают с возможным «выжиганием щели» в колебательном распределении возбужденного состояния, т. е. с неоднородным уширением.

Отметим, что при неоднородном уширении одновременное начало генерации двух полос необязательно, так как пороги возникновения генерации могут быть неодинаковыми вследствие различия коэффициентов усиления. Тогда о неоднородном уширении спектров может свидетельствовать синхронный ход интенсивности полос. Изучение интегральной во времени генерации при различных мощностях накачки показало, что для рассматриваемого раствора РРО в толуоле пороги генерации двух полос близки.

Спектры поглощения и флуоресценции растворов РРО при переходе от толуола к дитоллилметану и α — метилнафталину размываются. Для раствора РРО в α — метилнафталине они полностью лишены колебательной структуры и наблюдается однополосная генерация. Временная развертка этой полосы при большом спектральном разрешении (дисперсия $6 \text{ \AA}/\text{мм}$) представлена на рис. 7. Спектр генерации заметно смещается в коротковолновую сторону.

Для РРО в дитоллилметане смещение полос генерации в коротковолновую сторону незначительно, а в толуоле даже при таком разрешении не наблюдается (рис. 76). Скорость смещения полосы генерации РРО в дитоллилметане $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}} = 368 \text{ нм}$ почти в два меньше, чем полосы $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}} = 382 \text{ нм}$, что может быть связано с ростом перепоглощения коротковолнового генерируемого излучения. Коротковолновое смещение полосы генерации растворов РРО может быть также как и в [5] объяснено ростом влияния межмолекулярных релаксаций в вязких растворах.

По сравнению с рассмотренной выше лазерной накачкой наносекундной длительности увеличение $t_{\text{н}}$ при использовании излучения ламп для возбуждения активных

сред приводит к возрастанию рассмотренных и появлению других видов наведенных вредных потерь, которые заметно влияют на поведение спектра генерируемого излучения во времени. В первую очередь к ним относятся потери, связанные с поглощением генерируемого излучения на Т—Т переходах, продуктами фотореакций молекул, а также термическими и оптоакустическими искажениями резонатора.

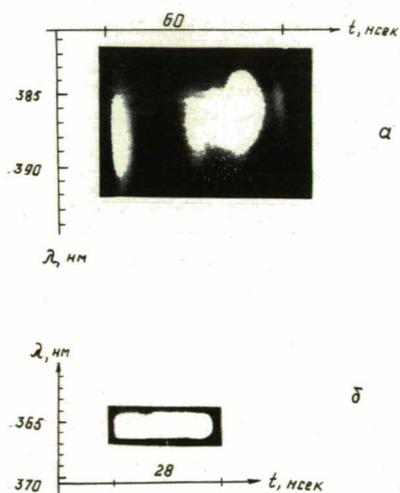


Рис. 7. Временная развертка спектра генерации РРО: а) в α — метилнафталине ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}} = 387 \text{ нм}$), б — в толуоле ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}} = 365 \text{ нм}$). $C = 10 \text{ г/л}$.

При возбуждении раствора родамина В в этаноле излучением ламп с фронтом нарастания импульса $t_{\text{фр.н.}} \sim 0,5$ мксек обнаружено, что спектр генерируемого излучения после максимума импульса накачки заметно сужается [20].

При использовании возбуждающего импульса накачки длительностью 80 мксек по полуширине для этанольного раствора родамина 6Ж в [21] получены развертки $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ на переднем фронте импульса накачки (рис. 9). На

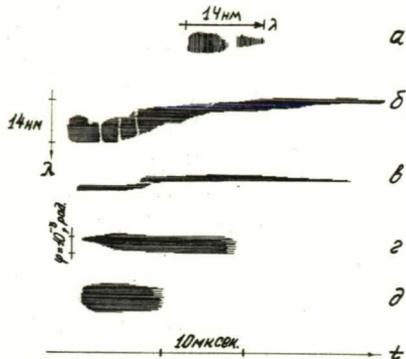


Рис. 8. Родамин 6Ж в этаноле: а) интегральный во времени спектр генерации; б) и в) зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$; г) и д) временные развертки картины излучения в дальней зоне. б) и г) — резонатор с плоскими зеркалами, в) и д) — со сферическими зеркалами.

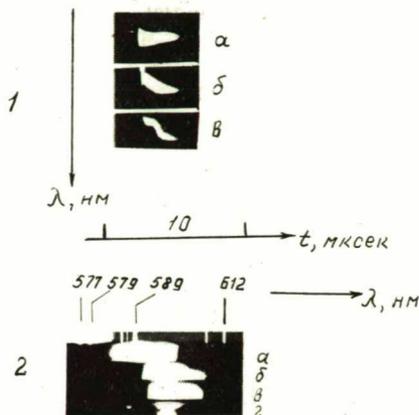


Рис. 9. Родамин 6Ж в этаноле.

1. Развертка во времени спектра генерации ($t_{\text{фр.н.}} = 1,4$ мксек, $E_{\text{нак.}} = 30$ дж): а) 1-е, б) 2-е, в) 4-е облучение раствора. 2. Интегральные во времени полосы генерации: а) — г) 1—1 облучения раствора.

протяжении 4—5 мксек ширина и положение полосы генерации не изменяется. Затем происходит смещение спектра в область коротких волн. В некоторый момент времени наблюдается резкое увеличение скорости смещения. После этого до конца генерации спектр сужается и скорость его смещения убывает. В начальный период генерации интенсивность излучения заметно пульсирует во времени, что сопровождается пульсациями его угловой расходимости. По мере развития процесса амплитуда колебаний уменьшается и излучение приобретает квазистационарный характер. Пульсации наблюдаются легче всего при небольших накачках. Сужение спектра к концу импульса генерации объясняется ростом потерь, а следовательно, и порога генерации.

Нами обнаружено [13, 22], что фотохимическое воздействие излучения накачки на активную среду приводит к изменению кинетики генерации. На рис. 9.1 приведен один из примеров изменения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ раствора родамина 6Ж в этаноле. По мере увеличения числа облучений одного и того же объема раствора полоса генерации все более смещается в длинноволновую сторону, а энергия генерируемого излучения уменьшается. Заметно сдвигается в длинноволновую сторону интегральная во времени полоса генерируемого излучения (рис. 9.2) при повторных накачках растворов [13, 22, 23]. Смещение спектра генерации в длинноволновую сторону объясняется образованием

продуктов фотореакций, преимущественно поглощающих генерируемое излучение с коротковолновой стороны. Степень изменения спектров генерации существенно зависит от спектрального состава излучения ламп.

В работе [21] отмечалось, что сдвиг спектра генерации родамина 6Ж в коротковолновую сторону связан с ростом вредных потерь в процессе работы ОКГ. Согласно расчетам [1] при возрастании неселективных потерь повышение порога генерации сопровождается таким сдвигом. При больших длительностях накачки рост потерь может быть обусловлен термическими искажениями резонатора и Т—Т поглощением генерируемого излучения, возрастающими по мере накопления частиц в метастабильном состоянии.

Как видно из рис. 8 зависимости $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ в сферическом и плоском резонаторах имеют близкий ход, расхожимость же в плоском увеличивается вследствие сильного влияния в этом случае термооптических потерь. По мнению авторов [21] главную роль в смещении $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ может играть Т—Т поглощение. Отсутствие заметного влияния термических потерь на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ для родамина 6Ж при накачке импульсами до 600 мксек отмечалось также в [24].

Однако известно, что в жидких растворах родамина 6Ж при небольших концентрациях квантовый выход образования триплетного состояния γ_T мал [25]. Непосредственно измерен спектр Т—Т поглощения только в полиметилметакрилате [26]. Получить его в жидких растворах без добавок пока не удалось.

Коротковолновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ при ламповой накачке объяснялось также возрастанием населенности синглетного уровня n_{S_1} на переднем фронте импульса накачки [27]. В то же время многочисленные данные показывают, что коротковолновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ существует и на заднем фронте импульса накачки.

Если коротковолновое смещение полосы генерации родамина 6Ж вызвано увеличением потерь на Т—Т поглощение из-за возрастания населенности n_T в процессе генерации, то величина и скорость смещения будут очень чувствительны к изменению вероятности интеркомбинационной конверсии K_{ST} . Для увеличения K_{ST} нами использовались добавки бромформа к раствору родамина 6Ж в бутаноле и этаноле, приводящие, согласно [25], к росту этой вероятности. Квантовый выход флуоресценции при этом изменяется мало, умень-

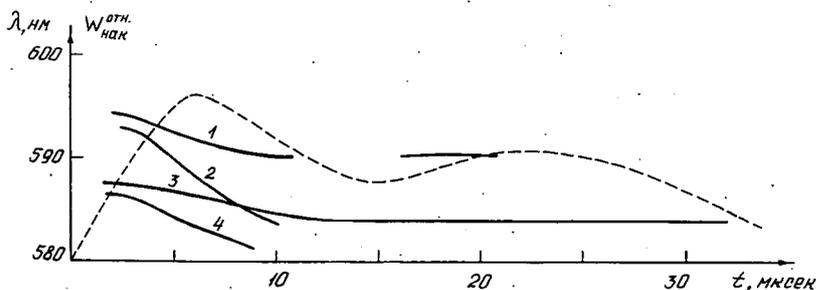


Рис. 10. Зависимость максимума полосы генерации $\lambda_{\text{ген.}}^{\text{max}}$ во времени родамина 6Ж в бутаноле (1,2) и этаноле (3,4). Кривые (2,4) с добавкой 2% СНВг₃. $C = 0,02$ г/л, $E_{\text{нак.}} = 340$ дж. Пунктир — импульс накачки.

шается вероятность безызлучательного перехода $S_0 \rightarrow S_1^*$, а вероятность перехода в триплетное состояние возрастает [25].

Термические потери можно было приближенно считать неселективными по частоте. Для импульсов накачки, использовавшимися нами [13] ($t_{\text{фр. н.}} \cong 1$; 6 и 17 мксек), они малы, что проверялось по временным зависимостям расходимости излучения.

На рис. 10 представлены зависимости максимума полосы генерации $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}}(t)$ в чистых этаноле и бутаноле и при добавлении в раствор бромформа ($t_{\text{фр. н.}} \sim 6$ мксек). Коротковолновая часть накачки устранялась с помощью стеклянных фильтров. В начальный период генерации наблюдаются пульсации интенсивности и ширины полосы излучения, а центр полосы смещается мало. Затем происходит коротковолновый сдвиг $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, при этом для раствора с добавкой бромформа его скорость резко возрастает. Кроме того наблюдается смещение спектра генерируемого излучения в коротковолновую сторону у порога $\lambda_{\text{пор.}}^{\text{ген.}}$, а также более позднее начало генерации и более ранний ее срыв. Это свидетельствует об увеличении влияния T—T поглощения на $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ вследствие роста K_{ST} и скорости накопления молекул в триплетном состоянии.

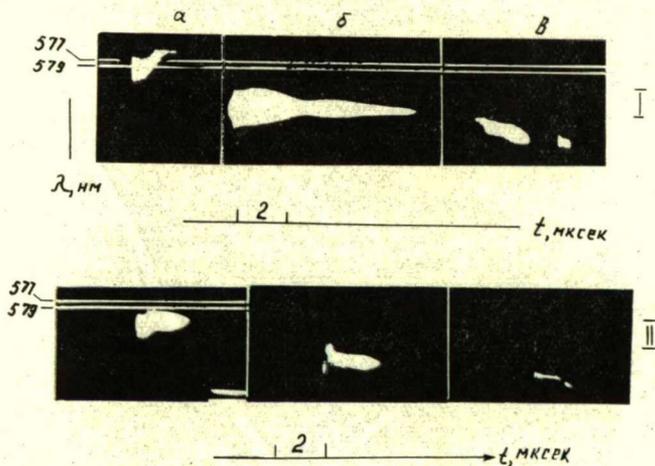


Рис. 11. Развитие во времени спектра генерации родамина 6Ж в этаноле (1) и циклогексаноле (2) при различных концентрациях раствора C : а) $C = 0,01$ г/л; в) $C = 0,08$ г/л; в) $C = 1,0$ г/л. $t_{\text{фр. н.}} = 1,4$ мксек, $E_{\text{нак.}} = 110$ дж.

С ростом концентрации бромформа в растворе $\lambda_{\text{пор.}}^{\text{ген.}}$ уменьшалась, а скорость смещения $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}}(t)$ увеличивалась, что также подтверждает сильное влияние T—T поглощения на изменение полосы генерации во времени.

На рис. 11 представлены временные зависимости генерируемого излучения растворов родамина 6Ж при различных концентрациях C [22]. Видно, что с увеличением C полоса генерации в целом смещается в длинноволновую сторону. Сдвиг $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ имеет разное направление. Причины таких изменений $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ можно выяснить, анализируя рис. 12.

На рис. 12а представлены спектры поглощения и флуоресценции раствора родамина 6Ж в бутаноле, а также спектры Т—Т поглощения в полиметилметакрилате [26] и бутаноле с добавкой бромформа [25]. Характерной особенностью этой активной среды является смещенный в длинноволновую сторону по отношению к спектру усиления спектр Т—Т поглощения. Коротко-

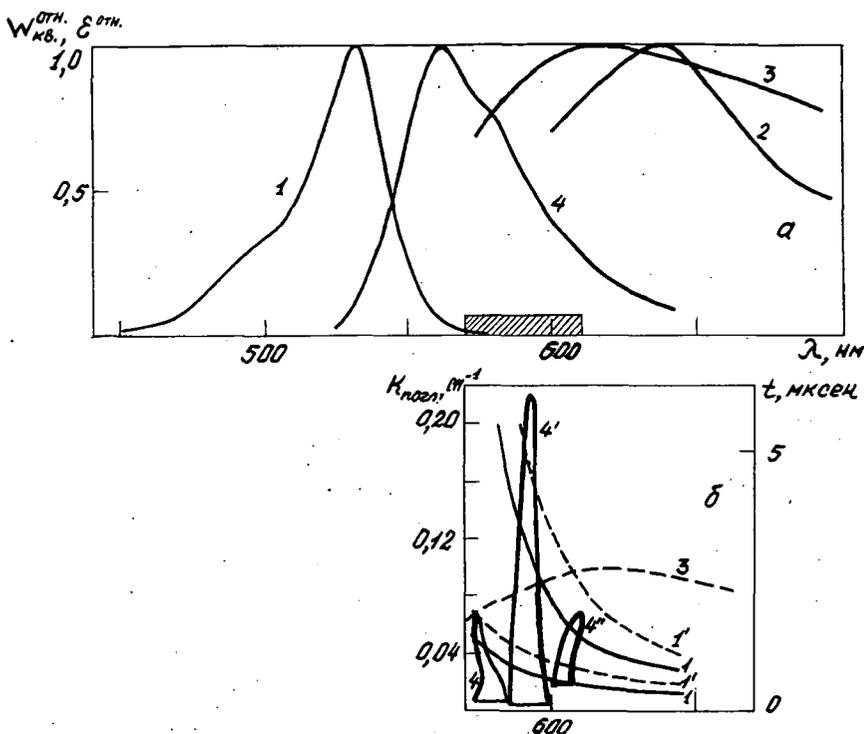


Рис. 12. а) Спектры синглетного (1) и триплетного (3,4) поглощения и флуоресценции (2) раствора родамина 6Ж в бутаноле. (3) — с добавкой бромформа, (4) — в полиметилметакрилате. Область генерации заштрихована. б) Длинноволновые части спектра поглощения при концентрациях раствора 0,1 и 1 г/л до (1) и после облучения (1'), спектр Т—Т поглощения в полиметилметакрилате. (3) контуры временной зависимости спектров генерации при концентрациях 0,01 (4); 0,08 (4') и 1 г/л (4'').

волновое смещение $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при небольших C объяснено селективным его ходом в области генерации (рис. 12б, кр. 3 и 4) [13] в предположении, что в рассматриваемых растворителях спектры Т—Т поглощения мало различаются и также расположены с длинноволновой стороны спектра усиления. Кривые 1' на рис. 12б показывают изменение поглощения на длинноволновом крыле полосы после облучения растворов родамина 6Ж. Для большей наглядности они получены после 6 облучений раствора. Как уже упоминалось, такое увеличение поглощения в полосе генерации приводит к смещению спектра генерации в длинноволновую сторону.

Величина сдвига $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ зависит от конкурирующих процессов. Рис. 12б иллюстрирует взаимное влияние потерь, обусловленных T—T поглощением и поглощением продуктов фотореакций K_{ϕ} . Из него следует, что увеличение концентрации раствора приводит к смещению $\lambda^{\text{ген.}}_{\text{пор.}}$ из области селективного хода спектра T—T поглощения и небольшого увеличения K_{ϕ} (кр. 4) в область пологого хода спектра T—T поглощения и значительного по величине и крутого хода спектра наведенного синглетного поглощения (кр. 4). Устранение коротковолновой части накачки, приводящее к значительному уменьшению потерь K_{ϕ} , уменьшает длинноволновый сдвиг $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ и при определенных концентрациях и энергиях накачки позволяет стабилизировать полосу генерируемого излучения во времени (кр. 4).

Таким образом, для родамина 6Ж наряду с общим возрастанием потерь во времени селективный ход $K_{TT}(\lambda, t)$ и $K_{\phi}(\lambda, t)$ смещает $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в противоположных направлениях. Наличие $K_{\phi}(\lambda, t)$ приводит не только к уменьшению энергии, но и к смещению интегрального во времени и временного спектра генерации [13, 22]. Роль потерь K_{ϕ} увеличивается при возрастании C раствора и $E_{\text{нак.}}$. Эти потери достаточно велики и сложным образом совместно с K_{TT} влияют на энергетические и спектрально-временные характеристики ОКГ, так как фотохимические процессы могут эффективно проходить в триплетном состоянии.

Во всех случаях при устранении коротковолновой части радиации накачки ход спектра генерируемого излучения родамина 6Ж во времени носит более плавный характер, чем без фильтрации $E_{\text{нак.}}(\lambda)$. Это указывает на большую роль необратимых и короткоживущих продуктов фотореакций на процесс генерации.

Влияние поглощения продуктов фотореакций молекул и структурного спектра T—T поглощения рассмотрим на примере генерации растворов кумаринов [22]. Из рис. 13 следует, что центр полосы генерируемого излучения $\lambda^{\text{ген.}}_{\text{макс}}(t)$ раствора 4-метил-7-диэтиламинокумарина в этаноле не смещается во времени. Помимо слабого влияния длинноволнового края полосы $S_0 \rightarrow S_1^*$ поглощения на $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ вследствие малого перекрытия спектров флуоресценции и поглощения, по-видимому, большую роль в формировании полосы генерации будет играть форма, положение и интенсивность T—T поглощения. Стабильность частоты генерации кумаринов во времени наиболее вероятно обусловлена структурностью спектра этого вида потерь. Спектры фосфоресценции структурны [28], а прямые измерения спектров T—T поглощения показали, что они также структурны [29]. При увеличении числа облучений раствора порог генерации возрастает

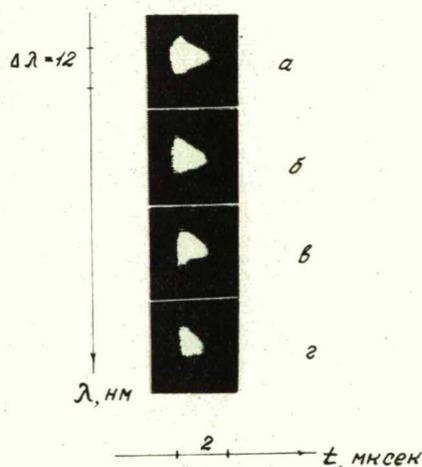


Рис. 13. Развитие во времени спектра генерации этанольных растворов 4-метил-7-диэтиламинокумарина: а) первое облучение; б, в, г) — последующие облучения активной среды.

(рис. 13 б—г), а спектр генерации во времени деформируется с коротковолновой стороны, что свидетельствует о возрастании вредных потерь вследствие роста наведенного поглощения на длинноволновом краю спектра поглощения.

Характер изменения $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ зависит от крутизны фронта импульса накачки. На рис. 14 представлены зависимости $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ этанольного раствора родамина 6Ж для трех $t_{\text{фр. н.}}$, построенные по микрофотограммам полосы генерации в различные моменты времени. Из рис. 14а видно, что при коротком импульсе возбуждения за исключением первых моментов времени наблюдается длинноволновое смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$, которое уменьшается при устранении ультрафиолетовой части накачки. С увеличением $t_{\text{нак.}}$ поведение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ меняется (рис. 14, б и в). Смещение $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ происходит преимущественно в коротковолновую сторону, скорость этого смещения непостоянна. Эти зависимости обусловлены рассмотренными выше причинами. Следует отметить, что небольшие отличия условий опыта (изменение юстировки зеркал, длины резонатора, температуры

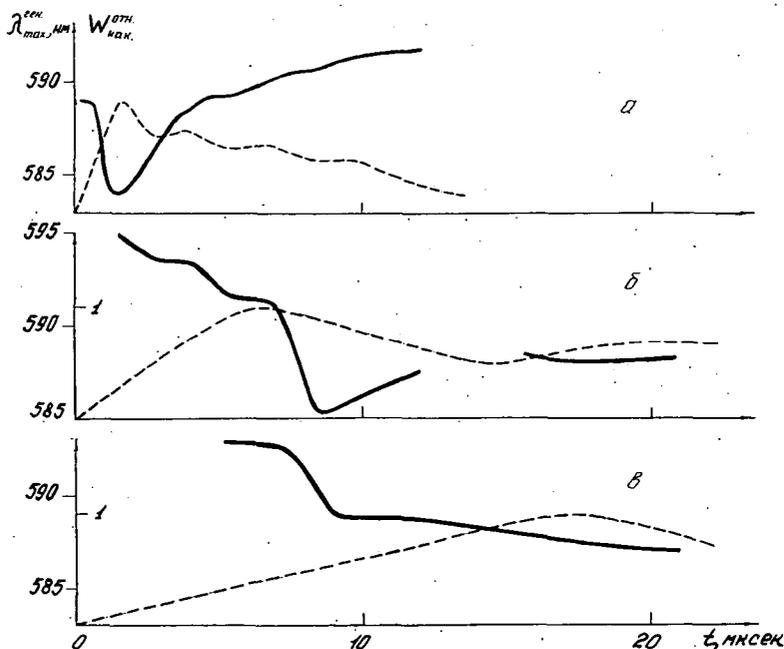


Рис. 14. Спектрально-временные зависимости генерируемого излучения этанольного раствора родамина 6Ж при различных длительностях накачки: а — $t_{\text{фр. н.}} = 1$ мксек, б — б, в — 17; а — $E_{\text{нак.}} = 117$ дж, б и в — 340 дж. $C = 0.1$ г/л. Пунктир — контуры импульсов накачки.

среды и др.) сказываются на зависимостях $\lambda_{\text{ген.}}(t)$. Однако общие тенденции смещений $\lambda_{\text{ген.}}(t)$ сохраняются.

Для многих применений излучения ОКГ на растворах органических соединений требуется несмещающийся во времени спектр генерации. Как

показали рассмотренные выше результаты, $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может сильно изменяться во времени. Даже при значительном сужении интегрального по времени спектра генерации с помощью стационарного [30] или динамического интерферометра Фабри—Перо [31] $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может значительно смещаться. Поэтому получение стабильной зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ является важной практической задачей.

На примере растворов 2,5-дифенилоксазола в неполярных растворителях нами показано, что полоса генерируемого излучения не смещается во времени вследствие структуры спектров усиления. Структура спектров Т—Т поглощения также стабилизирует полосу генерации во времени, как это предполагалось для генерации растворов кумаринов.

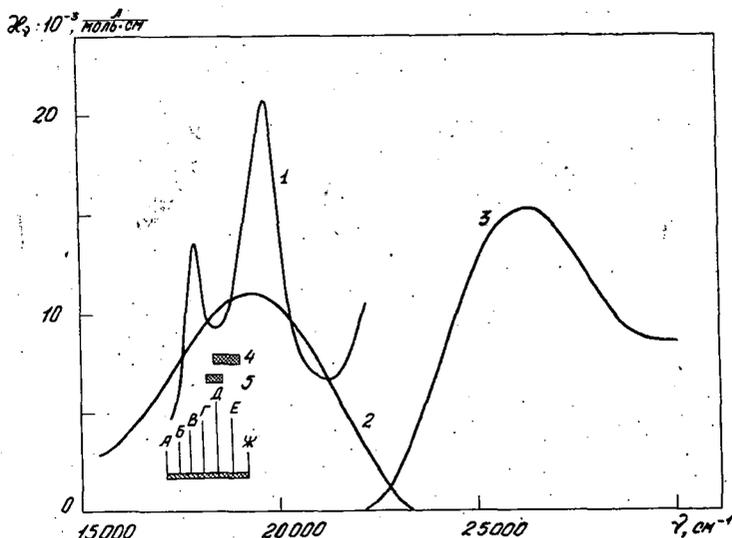


Рис. 15. Спектры Т—Т поглощения (1), коэффициента вынужденного испускания (2), синглетного поглощения (3), генерации в неселективном резонаторе с малыми (4) и большими (5) потерями и интервалы перестройки генерации (6) с относительными интенсивностями (А—Ж) для раствора 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазола в этилацетате.

При лазерной накачке импульсами короткой длительности было установлено [32], что полосы генерации нафтоиленбензимидазола совпадает не с максимумом контура усиления, а с минимумом в спектре Т—Т поглощения (рис. 15). Минимуму полосы Т—Т поглощения также соответствует наибольшая интенсивность генерации при перестройке $\lambda^{\text{ген.}}$ с помощью дифракционной решетки. Сильное влияние Т—Т поглощения в этом случае обусловлено большим молярным коэффициентом Т—Т поглощения ($\epsilon_{\text{ТТ}}^{\text{max}} = 21200 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), сравнимым с коэффициентом $S_0 \rightarrow S_1^*$ поглощения ($\epsilon_{S_0, S_1^*}^{\text{max}} = 15200 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Стабильная во времени полоса генерации реализуется также при выравнивании влияния конкурирующих процессов, смещающих $\lambda^{\text{ген.}}$ в противоположные стороны, как выяснено на примере растворов родамина 6Ж.

В заключение остановимся на определении спектроскопических и генерационных характеристик растворов органических соединений по изменениям спектров генерируемого излучения во времени. Зависимость смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ может дать ценную информацию о преобразовании молекулами поглощенной световой энергии в режиме генерации.

Рассмотрим метод определения константы интеркомбинационной конверсии K_{ST} и времени жизни триплетного состояния τ_T по зависимостям спектра генерируемого излучения во времени при накачке большой длительности (микросекундное излучение ламп). В случае преобладающего влияния потерь $K_{TT}(\lambda, t)$ на $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ кинетическое уравнение для населенности триплетного состояния запишется в виде:

$$\frac{dn_T}{dt} = K_{ST}n_{S_1^*} - \frac{1}{\tau_T}n_T, \quad (1)$$

где K_{ST} — вероятность интеркомбинационной конверсии, n_T и $n_{S_1^*}$ — населенности триплетного и возбужденного синглетного состояний, τ_T — время жизни триплетного состояния. Найдем изменение населенности n_T за небольшой промежуток времени Δt , допуская, что в интервале Δt населенности $n_{S_1^*}$ и n_T изменяются линейно:

$$\int_{t_1}^{t_2} dn_T = \int_{t_1}^{t_2} K_{ST}n_{S_1^*}(t)dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{\tau_T}n_T(t)dt, \quad (2)$$

откуда

$$\Delta n_T = n_T^2 - n_T^1 = K_{ST}\bar{n}_{S_1^*}\Delta t - \frac{1}{\tau_T}\bar{n}_T\Delta t, \quad (3)$$

где $n_{S_1^*}(t) = \alpha t$, $n_T(t) = \beta t$, α и β характеризуют скорость нарастания населенностей, $\bar{n}_{S_1^*}$ и \bar{n}_T — средние значения населенностей в интервале Δt . Из (3) находим

$$K_{ST} = \frac{\Delta n_T + \frac{1}{\tau_T}\bar{n}_T\Delta t}{\bar{n}_{S_1^*}\Delta t}. \quad (4)$$

Другое соотношение для определения K_{ST} и τ_T можно получить при стабилизации $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ в случае стационарного хода населенности n_T к концу импульса генерации. Из (1) при $\frac{dn_T}{dt} = 0$ получим:

$$\left(\frac{n_T}{n_{S_1^*}} \right)_{\text{стац.}} = K_{ST}\tau_T. \quad (5)$$

Значение τ_T в ряде случаев трудно определить экспериментально, особенно для жидких растворов при комнатной температуре и высокой интенсивности флуоресценции, характерной для активных сред. Так, например, для растворов родамина 6Ж приведенные в различных работах значения τ_T отличаются на порядок.

Совместное решение уравнений (4) и (5) позволяет исключить τ_T и по одной и той же зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ определить значение K_{ST} :

$$K_{ST} = \frac{\Delta n_T}{\Delta t} \left[\bar{n}_{S_1^*} - \bar{n}_T \left(\frac{n_T}{n_{S_1^*}} \right)_{\text{стац.}}^{-1} \right]^{-1} \quad (6)$$

Значения населенностей уровней энергии можно найти расчетным методом. В [26] с учетом потерь на Т—Т поглощение получены $n_{S_1^*}$ и n_T у порога генерации для различных $\lambda^{\text{ген.}}$. Расчет этих величин проведен для этанольного раствора родамина 6Ж методом, не требующим решения кинетических уравнений для населенностей уровней энергии и поэтому знания вероятности K_{ST} и времени жизни триплетного состояния τ_T . Из [26] можно для различных $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ получить независимо значения населенностей $n_{S_1^*}$ и n_T для использования в выражении (6).

Для расчета K_{ST} и τ_T нами рассматривалась зависимость $\lambda^{\text{ген.}}(t)$, представленная на рис. 10 кр. 3, так как в этом случае значительно уменьшены потери K_{Φ} , а растворитель, концентрация раствора, длина кюветы и пропускание зеркал соответствуют использовавшимся в [26]. На кр. 3 можно выделить линейный участок смещения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ (3—11 мксек, $\frac{\Delta \lambda_{\text{max}}^{\text{ген.}}}{\Delta t} = 0,4$ нм/мксек) и стационарный (12—32 мксек). В расчетах Δt полагалось равным 1 мксек.

По этим данным получено значение $K_{ST} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$. Оно находится в хорошем соответствии с полученным в [33] из генерационных характеристик у порога ($K_{ST} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$) и в [34] путем сопоставления интенсивности накачки в момент начала генерации и ее срыва при условии, что потери K_{Φ} и термические искажения резонатора малы ($K_{ST} = 1,7 \div 2,6 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$).

Из соотношения (4) с учетом $K_{ST} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ получено значение $\tau_T \cong 10^{-6}$ сек.

Проведен также расчет K_{ST} из зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при коротком фронте импульса накачки $t_{\text{фр.н.}} \sim 1$ мксек для того же раствора родамина 6Ж и параметров резонатора, что и в случае $t_{\text{фр.н.}} \sim 6$ мксек. Скорости изменения $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ значительно различаются и равны соответственно 0,4 и 2,5 нм/мксек. С помощью соотношения (4) при полученном для данного раствора значении $\tau_T = 10^{-6}$ сек. найдено значение $K_{ST} = 3,9 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$, которое совпадает со значением, рассчитанным по соотношению (6).

Хорошее согласие значений K_{ST} , найденных независимыми методами по генерационным характеристикам, подтверждает выводы о том, что коротковолновое смещение полосы генерации родамина 6Ж обусловлено возрастающими во времени потерями K_{TT} . С другой стороны, можно сказать, что изучение временного хода спектра генерируемого излучения ОКГ на сложных молекулах может быть полезным для нахождения некоторых их спектроскопических характеристик.

В настоящем докладе рассмотрены наиболее общие зависимости $\lambda^{\text{ген.}}(t)$ при лазерной и ламповой накачках. Изучение этих зависимостей позволяет более детально рассмотреть механизм генерации сложных молекул.

Литература

- [1] Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: УФН 95, 45 (1968).
- [2] Gibbs, W. E. K., H. A. Kellok: IEEE J. Quant. El. QE-4, 293 (1968).
- [3] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE J. Quant. El. QE-4, 53 (1968).
- [4] Farmer, G. I., B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan: Appl. Phys. Letters 12, 136 (1968).
- [5] Gronau, V., E. Lippert, W. Rapp: Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 76, 439 (1972).
- [6] Vrehan, Q. H. F.: Opt. comm. 3, 144 (1972).
- [7] Ненорент, Б. С., В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 30, 1074 (1971).
- [8] Hercher, M., W. Chu. D. L. Stockman: IEEE J. Quant. El. QE-4, 954 (1968).
- [9] Wu, Ch-Y., J. R. Lombardi: Opt. comm. 7, 233 (1973).
- [10] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Н. М. Палтарак, Л. П. Снагоценко, В. А. Сучков: ЖПС 14, 47 (1971).
- [11] Аристов, А. В., Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская: Опт. и спектр. 30, 143 (1971).
- [12] Рубинов, А. Н., В. А. Батырев, Т. Ш. Эфендиев: ЖПС 18, 806 (1973).
- [13] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, С. В. Давыдов, Н. М. Палтарак: Тезисы Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 77.
- [14] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Л. М. Куцына, Н. М. Палтарак: ЖПС 12, 328 (1970).
- [15] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, Л. М. Куцына: ЖПС 12, 1111 (1970).
- [16] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский: Сб. ст. „Квантовая электроника и лазерная спектроскопия”, Минск, 1971, стр. 81.
- [17] Daiuton, F., T. Morrow, G. A. Samelson, G. F. Thompson: Proc. Roy. Soc. 328, 427 (1972).
- [18] Борисевич, Н. А., В. А. Толкачев: Сб. ст. „Квантовая электроника и лазерная спектроскопия”, Минск, 1971, стр. 147.
- [19] Данилов, В. В., Ю. Т. Мазуренко: Опт. и спектр. 33, 258 (1972).
- [20] Bradley, D. J., F. O. Neill: Opto-Electron. 1, 69 (1969).
- [21] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов: ДАН БССР 13, 502 (1969).
- [22] Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский, С. В. Давыдов: Тезисы докл. Всес. симп. „Физич. осн. новы упр. частотой вын. изл.”, Киев, 1972.
- [23] Пинтер Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаи, Л. Козма: ЖПС 19, 246 (1973).
- [24] Rappalardo, R., H. Samelson, A. Lempicki: IEEE J. Quant. El. QE-6, 716 (1970).
- [25] Кецле, Г. А., Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Уубисов: ДАН СССР 201, 60 (1971); Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1078 (1972).
- [26] Snavely, V. V.: Proc. IEEE 57, 174 (1969).
- [27] Шилов, В. Б., Б. С. Ненорент: Опт. и спектр. 31, 58 (1971).
- [28] Song, P. S., W. H. Gordon: J. Phys. Chem. 74, 4234 (1970).
- [29] Henry, B. R., R. V. Hunt: J. Mol. Spectr. 39, 466 (1971).
- [30] Magyar, G.: Opt. comm. 6, 388 (1972).
- [31] Карпушко, Ф. В., А. С. Рубанов: Тезисы докл. И Всес. конф. по нелинейной оптике, Минск, 1972, стр. 81.
- [32] Болотько, Л. М., Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев: ЖПС 18, 984 (1973).
- [33] Webb, I. P., W. C. Mc Colgin, O. G. Peterson: J. Chem. Phys. 53, 4427 (1970).
- [34] Рубинов, А. Н., Т. И. Смольская: Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 1312 (1972).

TIME—RESOLVED SPECTRAL CHARACTERISTICS
OF LASING SOLUTIONS OF COMPLEX MOLECULES

N. A. Borisevich, V. V. Gruzinskii

The time dependence of laser and flashlamp pumped dye lasers spectra has been investigated. Causes of changes in time of the generated spectra are discussed. Spectral kinetics of several dyes were studied.