

## ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

А. Н. РУБИНОВ, В. И. ТОМИН

Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 11 января 1974 г.)

Рассмотрено влияние ориентационного уширения электронно-колебательных уровней, возникающего в результате влияния межмолекулярных взаимодействий на пороговые, энергетические и спектральные характеристики генерации полярных растворов красителей.

Установлено, что величина ориентационного уширения уровней существенно влияет на порог и мощность генерации красителей.

Выведена формула, позволяющая хорошо рассчитывать частоту генерации при различных температурах, накачках и потерях излучения в резонаторе.

Показано, что ориентационное уширение приводит к дополнительным зависимостям спектра генерации от температуры среды, интенсивности и частоты излучения накачки.

Спектрально-люминесцентные свойства молекул органических красителей при внесении их в раствор существенно изменяются. Эти изменения связаны с возникновением межмолекулярных взаимодействий (ММВ) молекулы красителя с молекулами растворителя [1—3].

К настоящему времени спектрально-люминесцентные свойства растворов красителей изучены неплохо. Особый интерес представляют полярные растворы красителей, т. к. как их спектральные свойства имеют ряд существенных особенностей [1, 2].

Строгое описание оптических свойств красителей в полярных растворах, как показано авторами данной работы [4—7] должно производиться с обязательным учетом ориентационного уширения как спектров люминесценции, так и спектров поглощения с помощью соответствующих функций распределения. Их аналитический вид может быть получен если исходить из схемы уровней элементарной ячейки раствора (рис. 1), состоящей из рассматриваемой молекулы красителя и ближайших молекул растворителя (сольватная оболочка). Согласно данной концепции,

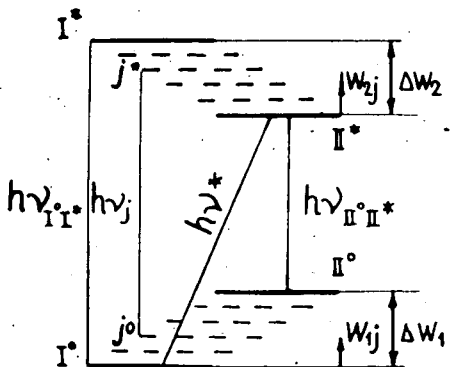


Рис. 1. Схема уровней элементарной ячейки полярного раствора.

все электронные уровни полярных растворов красителей, характеризующиеся отличными от нуля постоянными дипольными моментами, уширяются, в основном, вследствие ориентационных взаимодействий молекул. Элементарные акты поглощения и испускания в таких растворах происходят с изменением не только электронной и колебательной, но и ориентационной энергии раствора, а спектры поглощения и испускания представляют собой интегралы по всем ориентационным подуровням исходного электронного состояния.

$$K_{12}(v) = \int_{w_{1j}} K_{12}^j(v) dW_{1j} = \frac{n_1 h\nu}{v} B_{12}(v) \quad (1)$$

$$W_{21}(v) = \int_{w_{2j}} W_{21}^j(v) dW_{2j} = n_2 h\nu \frac{8\pi h\nu^3}{v^3} B_{21}(v), \quad (2)$$

где

$$B_{12}(v) = \int_{w_{1j}} B_{12}^j(v) q_1^j dW_{1j}, \quad (3)$$

$$B_{21}(v) = \int_{w_{2j}} B_{21}^j(v) q_2^j dW_{2j}. \quad (4)$$

В выражениях (1)–(4)  $q_1^j$  и  $q_2^j$ -функции распределения ячеек по ориентационным подуровням в основном и возбужденном электронных состояниях,  $K_{12}^j(v)$  и  $W_{21}^j(v)$ -коэффициент поглощения и мощность люминесценции, а  $B_{12}^j(v)$  и  $B_{21}^j(v)$ -спектральные коэффициенты Эйнштейна поглощения и испускания для  $j$ -ой франк-кондоновской пары ориентационных состояний с энергиями ориентационного уширения  $W_{1j}$  и  $W_{2j}$ ,  $n_1$  и  $n_2$ -населенности основного и возбужденного электронных уровней.

Анализ [5] соотношения между интегральными спектрами люминесценции и поглощения показал, что оно принимает вид универсального соотношения Степанова (УСС) лишь в том случае, когда функции распределения элементарных ячеек по энергии взаимодействия всех молекул ячейки являются равновесными. Такие функции распределения элементарных ячеек реализуются в условиях термодинамического равновесия, необходимым условием которого является малая по сравнению со временем жизни  $\tau^*$  электронного состояния постоянная  $\tau_p$  межмолекулярной ориентационной релаксации среды

$$f = \frac{\tau_p}{\tau^*} \ll 1. \quad (5)$$

Это условие является также условием ориентационной спектральной однородности полярного раствора (спектры люминесценции в этом случае не зависят от частоты возбуждающего света). При малых интенсивностях возбуждения время жизни основного электронного состояния чрезвычайно велико и распределение по ориентационным подуровням этого состояния следует считать равновесным для всех видов растворов. В возбужденном электронном состоянии равновесие по ориентационным подуровням устанавливается или не устанавливается в зависимости от выполнимости (5) и легко может

быть нарушено. В этом случае распределение элементарных ячеек по энергии взаимодействия в возбужденном состоянии не будет равновесным и, следовательно, УСС не должно иметь место. Установленные с помощью модели элементарной ячейки границы выполнимости УСС соответствуют экспериментально наблюдаемым [1].

В условиях медленной переориентации, когда (5) не выполняется, существует неоднородное ориентационное уширение спектров. Экспериментально оно может проявляться в зависимости спектра люминесценции от частоты возбуждения.

Так как в выражении (5) величина  $f$  определяет характер ориентационной спектральной однородности, то будем её называть фактором ориентационной спектральной однородности.

Отличительной особенностью систем с ориентационным уширением уровней является сравнительно простая возможность перевода их от однородного к неоднородному состоянию и обратно. Необходимый характер спектральной однородности может быть реализован за счет изменения как времени ориентационной релаксации среды, так и времени жизни возбужденного состояния (см. (5)). На эксперименте изменение характера ориентационной однородности достигнуто четырьмя различными способами:

- 1) увеличением  $\tau_p$  за счет понижения температуры раствора [1];
- 2) увеличением  $\tau_p$  за счет использования твердых растворов [1];
- 3) сокращением  $\tau^*$  при тушении возбужденного состояния красителя посторонними примесями [7];
- 4) уменьшением  $\tau^*$  под действием поля мощной световой волны [7].

Первоначально теория расчета ОКГ исходила из спектрально-люминесцентных свойств отдельной молекулы, по существу не учитывая её взаимодействия с молекулами растворителя. Такое приближение вполне пригодно для описания неполярных растворов красителей, но довольно грубо для молекул, находящихся в полярных растворах, т. к. не учитывает специфических особенностей, возникающих в результате влияния ММВ. В то же время в большинстве случаев наиболее эффективными активными средами являются именно полярные растворы красителей (например, производные фталимида, ксантеновые и полиметиновые красители в спиртах и глицерине) [10—11].

Цель настоящей работы — анализ генерационных свойств полярных растворов красителей с учетом специфических особенностей их спектральных свойств.

В работе рассматривается влияние ориентационного уширения на

- 1) коэффициент усиления, порог и мощность генерации;
- 2) зависимость характеристик генерации от температуры среды;
- 3) зависимости генерационных свойств от интенсивности и частоты накачки.

При рассмотрении мы исходили из того, что процессы возбуждения, генерации и изменения температуры среды могут вызывать нарушение распределения элементарных ячеек в возбужденном электронном состоянии и, следовательно, приводить к изменению спектров люминесценции и нарушению универсального соотношения Степанова.

*Влияние ориентационного уширения на коэффициент усиления, порог и мощность генерации растворов красителей*

Переход от полярного раствора к неполярному, а также сильное охлаждение раствора приводит в большинстве случаев к существенному повышению порога и падению мощности генерации [12]. Правильная качественная трактовка вопроса предложена в работе [13]: явление повышения порога генерации красителей прежде всего связывается в ней с ориентационным уширением электронных состояний.

Как следует из [10], коэффициент усиления  $K_{21}(\nu)$ , пороговая плотность радиации накачки  $U_H^{\text{пор}}(\nu)$  и удельная мощность квазистационарной генерации  $W_{\text{ин}}$  связаны со спектрально-люминесцентными свойствами раствора красителя и параметрами резонатора следующими выражениями:

$$K_{21}(\nu) = \sigma_{21}(\nu) \left[ n_2 - n_1 \exp \left\{ -\frac{h \Delta \nu}{KT} \right\} \right], \quad (6)$$

$$\tau BU_H^{\text{пор}} = \frac{K_{\text{пот}}(\nu) + \sigma_{12}(\nu) \cdot n}{\sigma_{21}(\nu) \cdot n}, \quad (7)$$

$$W_{\text{ин}}(\nu) = nh\nu [BU_H - BU_H^{\text{пор}}], \quad (8)$$

где  $BU_H = \int_0^{\infty} B_{12}(\nu) U_H(\nu) d\nu$  — скорость накачки,  $\sigma_{21}(\nu)$  и  $\sigma_{12}(\nu)$  — сечения вынужденного испускания и поглощения,  $n$  — концентрация активных молекул в растворе,  $n_1$  и  $n_2$  — суммарные населенности основного и возбужденного электронных состояний.

При выводе (6)–(8) считалось, что молекулы раствора находятся только в основном и возбужденном состояниях, т. е.  $n = n_1 + n_2$ .

Из формулы (6) следует, что коэффициент усиления возрастает с уменьшением величины

$$n_1(\Delta \nu) = n_1 \exp \left\{ -\frac{h \Delta \nu}{KT} \right\}, \quad (9)$$

пропорциональной населенности подуровня с энергией  $h \Delta \nu$ .

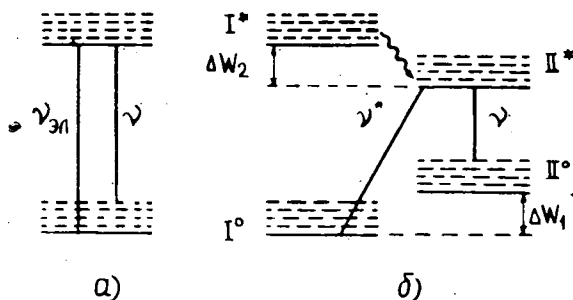


Рис. 2. Схема электронных уровней красителя в неполярном (а) и полярном (б) растворителях.

Следует иметь в виду, что, как показано в [9], в соотношениях, описывающих полярные растворы при условии (5), роль частоты чисто электронного перехода выполняет частота  $\nu^*$ , определяемая энергетическим расстоянием между подуровнями  $I^0$  и  $II^*$  (рис. 2б). Как видно из выражения (9), с увеличением зазора  $h\Delta\nu$  значение  $n_1(\Delta\nu)$  убывает по экспоненциальному закону.

Сравним величины зазоров  $\Delta\nu$  в неполярных (рис. 2а) и полярных (рис. 2б) растворах. Переход от одного типа раствора к другому связан с изменением схемы электронных уровней красителя в результате влияния ориентационных ММВ. В жидких полярных растворах при комнатной температуре (усл. (5)) конечным для испускания является ориентационный подуровень  $II^0$ , который расположен выше равновесного подуровня  $I^0$  на величину  $\Delta W_1$ . Для простоты можно предположить, что лазерный переход будет заканчиваться на одинаковых колебательных подуровнях основного состояния как в полярных, так и в неполярных растворах. В этом случае энергетический зазор  $h\Delta\nu$  в полярном растворе, как это видно из рис. 2, больше на величину ориентационного уширения  $\Delta W_1$  основного электронного состояния. Для полярных растворов, как было показано в [9], величина  $\Delta W_1$  может достигать несколько тысяч обратных сантиметров. Следовательно, процессы межмолекулярной ориентационной релаксации, приводящие к значительному увеличению энергетического зазора  $h\Delta\nu$ , увеличивают инверсию лазерного перехода и поэтому могут вызывать существенный рост коэффициента усиления. Одновременно с увеличением коэффициента усиления в таких случаях, как это следует из формулы (7), должен заметно падать порог генерации из-за уменьшения поглощения  $\sigma_{12}(\nu)$  в области генерации (для схемы 2б спектр люминесценции сильнее сдвинут в красную область по отношению к спектру поглощения, чем для схемы 2а).

Расчет пороговых зависимостей накачки, выполненный для элементарных ячеек одного и того же красителя в неполярном и полярном растворителях, свидетельствует о существенном понижении порога при ориентационном уширении уровней. Особенно существенное снижение порога и, следовательно, увеличение мощности генерации полярных растворов достигается при малых коэффициентах потерь резонатора. Для коэффициентов потерь  $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  величина порога в полярном растворителе почти в 2,5 раза ниже. При больших потерях  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  пороги практически совпадают.

С расчетами качественно согласуются экспериментальные измерения [12], в которых порог генерации 4-амино-*N*-метилфталимида при  $K_{\text{пот}} \sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  возростал в 3,7 раза при переходе от глицерина к диоксану (с учетом отличия квантовых выходов). К сожалению, более тщательное сопоставление экспериментальных данных с расчетными очень затруднено, так как на опыте характеристики генерации определяются не только ориентационным уширением, но и рядом других факторов (например, влиянием поглощения возбужденных молекул, для детального учета которых в большинстве случаев нет достоверных данных).

Понижение порога генерации раствора при возникновении ориентационного уширения уровней неизбежно и, как это следует из формулы (8), должно приводить к увеличению мощности генерируемого излучения. Наиболее существенное увеличение мощности генерации за счет ориентационного уширения уровней проявляется для накачек, не очень сильно превышающих пороговую.

### Генерация растворов красителей при различных температурах

Для полярных растворов красителей, характеризующихся существенным ориентационным уширением уровней, экспериментально получены [12] сильные температурные зависимости частоты генерации. Так как эти зависимости представляют значительный практический интерес, то желательно было бы иметь математическое соотношение, которое позволяло бы рассчитывать их во всех необходимых случаях. Такое выражение для квазистационарной генерации выводится в данном разделе.

Частота генерации всегда удовлетворяет условию

$$\frac{\partial [K_{yc}^0(\nu) - K_{пот}(\nu)]}{\partial \nu} = 0. \quad (10)$$

В общем случае, когда спектры поглощения и испускания могут не подчиняться УСС, выражение для коэффициента усиления может быть записано в виде:

$$K_{yc}^0(\nu) = n_2 \sigma_{21}(\nu) - n_1 \sigma_{12}(\nu). \quad (11)$$

Пусть потери в пределах спектральной области усиления одинаковы

$$\frac{\partial K_{пот}(\nu)}{\partial \nu} = 0, \quad (12)$$

а длинноволновая часть контура  $\sigma_{21}(\nu)$  описывается распределением Гаусса

$$\sigma_{21}(\nu) = \sigma_m \exp \left\{ - \left( \frac{\nu_m - \nu}{\gamma_0} \right)^2 \right\} \quad (13)$$

где  $\sigma_m$  - сечение предельного усиления в максимуме,  $\gamma_0$  - спектральная ширина  $\sigma_{21}(\nu)$ . Зависимость контура поглощения сложных молекул от температуры можно [14] описывать с помощью гиперболической функции

$$\sigma_{12}(\nu) = \sigma e^{b\nu} \operatorname{sech} \left[ \frac{a}{T} (\nu - \nu_1) \right], \quad (14)$$

где  $\sigma$ ,  $a$ ,  $b$  и  $\nu_1$  - постоянные, характеризующие данный сорт молекул ( $\nu_1$  - величина, близкая к частоте электронного перехода). В области генерации, где  $\frac{a}{T}(\nu - \nu_1) > 2$ , из (14) следует

$$\sigma_{12}(\nu) = \sigma \exp \left[ \left( b - \frac{a}{T} \right) \nu \right]. \quad (15)$$

После подстановки (13) и (15) в (II) с учетом (12) получаем

$$\nu_{\Gamma} = \nu_m(f) - \frac{\left( b - \frac{a}{T} \right) \gamma_0^2}{2 \left\{ 1 + \frac{K_{пот}}{n_1 \sigma \exp \left[ \left( b - \frac{a}{T} \right) \nu \right]} \right\}}. \quad (16)$$

Уравнение (16) позволяет проанализировать зависимость частоты генерации  $\nu_r$  от свойств активной среды и резонатора. Прежде всего, из (16) видно, что частота генерации  $\nu_r$  меньше частоты максимума  $\nu_m$  спектра предельного усиления и зависит от концентрации  $n_1$  и коэффициента потерь  $K_{\text{пот}}$  излучения в резонаторе во всех случаях, кроме одного, когда населенность основного состояния равна нулю. В этом случае второе слагаемое в формуле (16) обращается в нуль, и генерация идет только на частоте  $\nu_m$ . На практике для получения генерации вблизи максимума сечения вынужденного испускания  $\nu_m$  достаточно, чтобы второе слагаемое в правой части (16) было значительно меньше спектральной ширины контура люминесценции. Это условие может быть выполнено для веществ с большим стоковым сдвигом спектров ( $\sigma \exp \left[ \left( b - \frac{a}{T} \right) \nu \right]$  - мало). Соответствующие закономерности наблюдаются экспериментально [10].

Частота излучения генерации, как правило, зависит от температуры раствора красителя (см. (16)).

Чувствительность частоты генерации к изменению температуры зависит от концентрации вещества и потерь резонатора. Если во всем интервале вариации температуры второе слагаемое в (16) очень мало по сравнению с шириной контура люминесценции, то независимо от температуры, генерация будет происходить вблизи максимума полосы люминесценции вещества. При увеличении концентрации красителя и уменьшении коэффициента потерь резонатора, второе слагаемое в (16) растет, что создает условие для проявления температурной зависимости спектра генерации.

В полярных растворах красителей при уменьшении температуры вследствие изменения времени ориентационной релаксации среды осуществляется переход от условия однородного уширения (5) к условиям неоднородного уширения ( $f \gg 1$ ).

Как известно [1,2], такой переход сопровождается сильным смещением спектров люминесценции  $\sigma_{21}(\nu)$  и следовательно,  $\nu_m(f)$  в коротковолновую область вследствие изменения ориентационных взаимодействий. Спектры поглощения при этом практически не изменяются.

Из выражения (16) видно, что если уменьшение температуры приводит к коротковолновому смещению максимума спектра испускания  $\nu_m(f)$ , то смещение частоты генерации раствора будет всегда превышать его из-за влияния второго слагаемого. Температурная перестройка спектра генерации, основанная на ориентационных эффектах, особенно эффективна в растворах производных фталимида [12]. Температурное смещение спектра генерации такого типа наблюдалась нами экспериментально также на примере глицеринового раствора криптоцианина [15].

При расчете частоты генерации полярных растворов по формуле (16) необходимо знать функцию  $\nu_m(f)$  и учесть еще зависимость фактора ориентационного уширения  $f$  от излучения, сокращающего время жизни возбужденного состояния. Если в качестве такого излучения служит генерируемая радиация, то в выражении для величины  $f$  вместо времени спонтанного распада возбужденного состояния следует рассматривать время жизни с учетом вынужденных переходов, вызванных генерируемым излучением. В этом случае расчёт

частоты генерируемого излучения в общем случае должен производиться по формуле (16), в которой под параметром ориентационной однородности  $f$  следует понимать выражение

$$f_x = \frac{\tau_p(T)[(1-p) + px]}{\tau^*}, \quad (17)$$

где

$$p = \frac{K_{\text{пот}}}{n_1 \sigma_{21}(v)} + \frac{\sigma_{12}(v)}{\sigma_{21}(v)},$$

$x$ -число порогов накачки.

Так как смещение частоты генерации может быть связано не только с температурой, но и с изменением накачки (формула (17)), то правильнее говорить о температурном смещении генерации при каком-то постоянном уровне накачки.

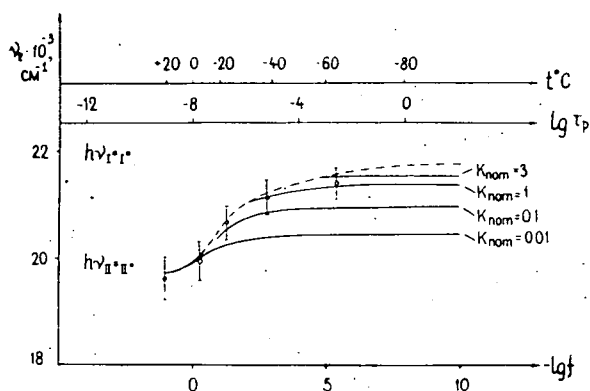


Рис. 3. Зависимость частоты генерации 3-аминофталимида в глицерине от фактора ориентационной спектральной однородности, рассчитанная по (16) для различных коэффициентов потерь резонатора  $K_{\text{пот}}$ . Вертикальными отрезками обозначены экспериментальные спектры генерации, полученные при вариации фактора  $f$  изменением температуры раствора. Пунктиром указана зависимость максимума люминесценции от фактора  $f$ .

На рис. 3 приведены рассчитанные по (16) частоты генерации 3-аминофталимида в глицерине в пороговом режиме  $x \sim 1$  для различных температур (а, следовательно, и различных значений фактора ориентационной однородности  $f$ ) и для разных величин коэффициента потерь излучения в резонаторе  $K_{\text{пот}}$ . Если значение коэффициента потерь невелики  $K_{\text{пот}} = 0,01 \text{ см}^{-1}$ , то зависимость  $\nu_r$  от  $T$  слабая. Измеренная на опыте при коэффициенте потерь на зеркалах  $K_r \sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  зависимость спектра генерации (вертикальные отрезки на рисунке 3) от температуры для 3-аминофталимида в глицерине ( $\tau^* = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ ) при небольших превышениях накачки над порогом  $x \sim 1$  оказалась близкой к рассчитанной при коэффициенте потерь  $K_{\text{пот}} = 1 \text{ см}^{-1}$ .



Из формулы (17) следует, что одно и то же смещение спектра генерации может быть получено как изменением накачки  $\delta x$  при фиксированной температуре, так и при изменении температуры  $\delta T$  раствора за счет изменения  $\tau_p$  при постоянной накачке, если только при этом одинаково изменилось значение фактора ориентационного уширения  $f$ .

Связь между величинами  $\delta x$  и  $\delta T$ , необходимая для того, чтобы эти величины приводили к одинаковому смещению спектра генерации, имеет вид:

$$dx = \frac{1}{\tau_p} \frac{d\tau_p}{dT} \frac{(1-\gamma) + \gamma x}{\gamma} \delta T. \quad (18)$$

Для глицериновых растворов красителей при комнатной температуре  $\tau_p = 10^{-9}$  сек,  $\frac{d\tau_p}{dT} = -3 \cdot 10^{-10}$  сек град $^{-1}$ . Подставляя эти значения в (18) получаем, что при  $x=1$  понижение температуры ниже комнатной на  $22^\circ$  по своему действию эквивалентно увеличению мощности накачки в 15 раз. Эта оценка согласуется с результатами эксперимента: в глицериновом растворе 3-аминофталимида при комнатной температуре мы наблюдали смещение частот генерации на  $\Delta\nu = 300$  см $^{-1}$  при увеличении накачки от  $x=1$  до  $x=15$ . Такое же смещение, как видно из рис. 3, получается при охлаждении раствора на  $27^\circ$  С от  $20^\circ$  С до  $-7^\circ$  С при фиксированной накачке красителя  $x=1$ . В неполярных растворах спектр генерации не зависит от накачки  $x$ .

#### *Зависимости частоты и порога генерации от частоты возбуждения*

Непосредственная связь спектров генерации со спектрами люминесценции в растворах красителей, выражаемая формулой (16), позволяет сделать вывод о том, что спектры генерации красителей должны зависеть от частоты возбуждения при тех же условиях. в растворах, при которых наблюдается батохромная люминесценция [4—9], т. е. когда существует зависимость максимума люминесценции  $\nu_m$  от частоты возбуждения  $\nu_b$  ( $f \gg 1$ ). Следует отметить, что подобная зависимость до сих пор не наблюдалась. Она может рассматриваться как аналог батохромной люминесценции в вынужденном испускании красителей. В неполярных растворах частота генерации не зависит от частоты возбуждения.

На рис. 4 приведены рассчитанные по (16) частоты генерации (кривые 1—6) полярного раствора типичного фталимида в зависимости от частоты возбуждения при различных потерях излучения в резонаторе  $K_{\text{пот}}$ , а также зависимость максимума батохромной люминесценции от частоты возбуждения (кривая 7). Из этого рисунка видно, что уменьшение частоты возбуждения раствора, не находящегося при условии (5), может приводить к существенному изменению частоты генерации. Интервал частот накачки, в котором происходит наиболее существенное смещение частоты генерации, примерно соответствует диапазону самого значительного изменения максимума батохромной люминесценции. При коэффициентах потерь  $K_{\text{пот}} > 0,5 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  частота генерации смещается в красную область с уменьшением частоты возбуждения. Для очень малых значений коэффициент потерь  $K_{\text{пот}} < 0,5 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$

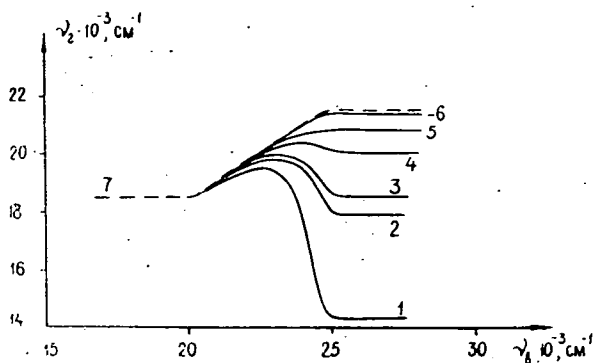


Рис. 4. Расчётные зависимости частоты генерации полярного раствора от частоты возбуждения при различных потерях в резонаторе (1—6) и зависимость максимума спектра коэффициента  $B_{21}(\nu)$  от частоты возбуждения (7): 1:  $K_{\text{пот}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ; 2:  $K_{\text{пот}} = 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ; 3:  $K_{\text{пот}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ; 4:  $K_{\text{пот}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ; 5:  $K_{\text{пот}} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; 6:  $K_{\text{пот}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

частота генерации нетривиальным образом изменяет свое поведение и описывает крюк при изменении возбуждения в области  $20\,000\text{--}25\,000 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае с уменьшением частоты возбуждения частота генерации сначала смещается в синюю сторону (несмотря на то, что спектр люминесценции при том же изменении возбуждения смещается в красную сторону), а затем, после достижения максимума, наблюдается смещение частоты генерации в красную сторону. Это происходит вследствие того, что в условиях неоднородного ориентационного уширения при изменении частоты возбуждения  $\nu_b$  осуществляется переход к возбуждению элементарных ячеек, характеризующихся иными спектральными свойствами люминесценции. Для растворов с однородным ориентационным уширением спектров (усл. (5)) спектр коэффициента усиления (кр.2) при одинаковой скорости накачки  $B_{12}(\nu_b)U_h(\nu_b)$  не зависит от частоты возбуждения, так как перед актом испускания успевают устанавливаться универсальное равновесное распределение возбужденных ячеек раствора.

Результаты, изложенные в данной работе показывают, что при описании свойств генерации полярных растворов красителей необходим учет влияния ММВ, приводящего к ориентационному уширению электронных состояний. Учет влияния ММВ необходимо производить при решении всех практически важных задач: при расчете порога и мощности генерации, зависимостей генерационных параметров от температуры и частоты возбуждения. Разумеется, что расчёт генерационных характеристик растворов красителей должен производиться с одновременным учетом как процессов, связанных с ориентационным уширением уровней, так и триплет-триплетного поглощения, свойств резонатора и накачки.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность академику **Б. И. Степанову** за постоянное внимание и поддержку.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бахшиев, Н. Г.: Спектроскопия ММВ, „Наука”, Ленинград, 1972.
- [2] Мейстер, Т. Г.: Электронные спектры многоатомных молекул, Ленинград, 1970.
- [3] Liptau V. V. Modern Quantum Chemistry, 2, Acad Press, New York, 1965.
- [4] Томин, В. И.: Материалы I респ. конф. молодых ученых, 77, Минск, 1970.
- [5] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: Опт. и спектр. **29**, 1082 (1970); **32**, 424 (1972).
- [6] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: Опт. и спектр. **30**, 859 (1971).
- [7] Томин, В. И., А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин: Опт. и спектр. **34**, 1108 (1973); Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 115 (1972).
- [8] Томин, В. И.: Материалы II республ. конф. молодых ученых, **49**, Минск, 1972.
- [9] Томин, В. И.: Автореферат канд. диссертации, Минск, 1973.
- [10] Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: УФН **95**, 45 (1968).
- [11] Bass, M. T. F. Deusch, M. I. Weber: Lasers, 3, M. Dekker Inc, New York, 1971.
- [12] Пикулик, Л. Г., Л. Ф. Гладченко: Сб. „Квантовая электроника” и лазерная спектроскопия”, 120, Минск, 1971.
- [13] Бахшиев, Н. Г., В. И. Студенов: Опт. и спектр. **33**, 115 (1972).
- [14] Домби, И., И. Кечкемети, Л. Козма: Опт. и спектр. **18**, 710 (1965).
- [15] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: ЖПС **13**; 788 (1970).
- [16] Аристов, А. В., Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская: Опт. и спектр. **30**, 143 (1971).

## CHARACTERISTICS OF STIMULATED EMISSION OF DYES IN POLAR SOLUTIONS

A. N. Rubinov and V. I. Tomin

The effect of orientational broadening of vibronic (electronic vibrational) levels due to molecular interactions, on the threshold and the spectral characteristics of stimulated emission in polar dye solutions has been investigated. It has been stated that the extent of the orientational broadening of the levels exerts a considerable influence on the threshold and the power of stimulated emission. A formula permitting to calculate the frequency of stimulated emission at different temperatures, pumping intensities, and loss coefficients of the resonator is deduced. It is shown that the orientational broadening leads to additional dependence of the spectrum of stimulated emission on temperature of the medium, on intensity and frequency of pumping.