

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. Г. ПИКУЛИК, К. И. РУДИК и А. И. МАКСИМОВ
Институт физики АН БССР, Минск, СССР

Изучена зависимость степени поляризации по спектру генерации растворов фталимидов. Экспериментальные результаты можно объяснить на основании учета межмолекулярных ориентационных взаимодействий.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованию вынужденного излучения на растворах органических соединений [1—3]. Однако исследований спектральных закономерностей поляризации вынужденного излучения в литературе нет. Нами изучалась зависимость поляризации вынужденного излучения по спектру поглощения $P=f(\lambda_b)$ [4]. Рис. 1. иллюстрирует поляризационные спектры вынужденного излучения фталимидов из указанной работы.

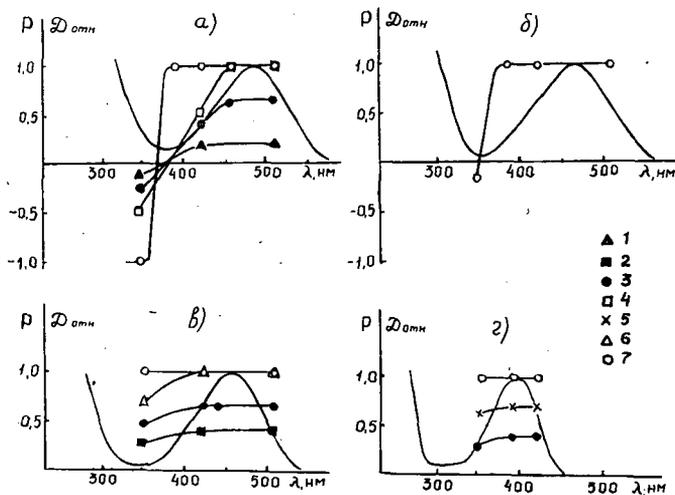


Рис. 1. Поляризационные спектры стимулированного излучения. а) — 3,6-тетраметилдиаминофталиимид, б) — 3-диметиламино-6-аминофталиимид в) — 3,6-диамино-N-метилфталиимид, г) — 3-амино-N-метилфталиимид в растворителях: 1 — ацетон, 2 — этанол, 3 — изобутанол, 4 — октиловый спирт, 5 — этиленгликоль, 6 — циклогексанол, 7 — глицерин.

Зависимость поляризации излучения генерации по полосе испускания $P = f(\lambda)$, наблюдаемая у растворов сложных молекул, впервые отмечена в работе [5].

В настоящей работе представлены дальнейшие исследования в этом направлении. На рис. 2 представлены спектры генерации и зависимости $P(\lambda)$ у 3-амино-N-метилфталимида. Видно, что для относительно маловязкого растворителя — этанола, когда абсолютное значение степени поляризации излучения генерации невелико при пороговом уровне накачки, наблюдается практически постоянство степени поляризации. Увеличение уровня накачки приводит к коротковолновому смещению полосы генерации, увеличению абсолютного значения поляризации к возникновению зависимости степени поляризации. При увеличении вязкости раствора (например 3-амино-N-метилфталимид в октиловом спирте) незначительная зависимость $P(\lambda)$ наблюдается уже и при пороговом уровне накачки, которая усиливается при увеличении мощности возбуждающего излучения. И, наконец, при использовании вязкого растворителя (глицерин) наблюдается высокое значение степени поляризации и постоянство ее по спектру излучения при различных уровнях накачки.

Аналогичные результаты наблюдались также у 4-амино-N-метилфталимида.

Возникновение зависимости поляризации по спектру генерации можно объяснить на основании учета межмолекулярных ориентационных взаимодействий. В начальный момент после возбуждения системы создается неравновесное состояние всех возбужденных молекул со средой и начинается процесс установления ориентационного равновесия. В результате этого процесса возбужденные молекулы начинают испытывать все более сильное взаимодействие с молекулами растворителя, что приводит к смещению их энергетического спек-

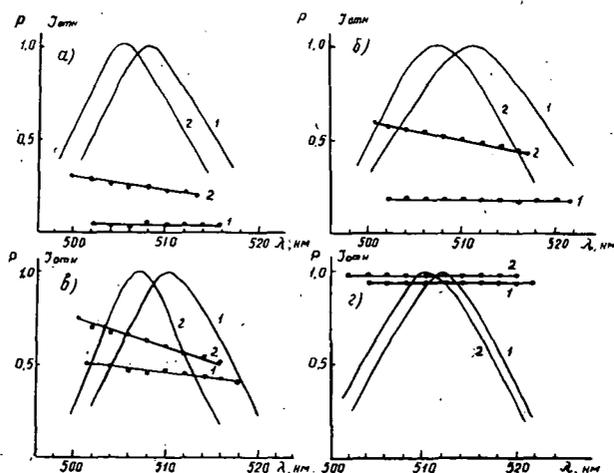


Рис. 2. Зависимость положения спектра генерации и $P(\lambda)$ 3-амино-N-метилфталимида от уровня накачки. Растворители: а) — этанол, б) — изобутанол, в) — октиловый спирт, г) — глицерин. 1 — пороговое значение энергии накачки, 2 — накачка превышает пороговое значение в 25 раз.

ра в длинноволновую сторону. Одновременно со смещением спектра начинаются спонтанные переходы в основное состояние. В отсутствии резонатора оба процесса приведут к возникновению зависимости длительности свечения по спектру флуоресценции. Наиболее значительная зависимость $\tau_{изм} = f(\nu_{исч})$ проявляется в случае $\tau_{фл} \approx \tau_p$. Если такую систему возбужденных молекул поместить в резонатор, то с процессом ориентационной релаксации уже будут конкурировать не процессы спонтанного излучения, а процессы развивающиеся в итоге быстрее (вынужденные переходы), со средним τ_r зависящим от энергии возбуждения. Это приводит к тому, что при возбуждении молекул поляризованным светом, если среднее τ_r близко к τ_p возникает зависимость τ_r по полосе излучения генерации. После момента возбуждения начинаются процессы разворота молекул от их начального положения. Долгоживущие молекулы развернутся на больший угол от исходного положения и будут обуславливать длинноволновый участок полосы генерации с относительно меньшей степенью поляризации. Короткоживущие молекулы будут ответственны за коротковолновый участок полосы генерации. Эти молекулы вследствие броуновского вращательного движения развернутся в меньшей мере и поляризация излучения будет выше. Таким образом, рассмотренный механизм объясняет зависимость поляризации излучения генерации по спектру. Эта зависимость возникает, в основном, при больших уровнях накачки. Большая энергия возбуждения, во-первых, уменьшает среднее τ_r , что увеличивает абсолютное значение поляризации [6], во-вторых, она приближает τ_r и τ_p , что приводит к появлению зависимости $P = f(\lambda)$. При малых уровнях накачки τ_r не очень сильно отличается от $\tau_{фл}$, поэтому $\tau_p < \tau_r < \tau_{фл}$ и ориентационное равновесие в возбужденном состоянии успевает установиться для всех молекул — все молекулы в среднем находятся в одинаковых условиях и наблюдаются постоянство степени поляризации по полосе генерации.

С возникновением зависимости $P = f(\lambda)$ наблюдается коротковолновое смещение полосы генерации. Этот факт также объясняется уменьшением среднего τ_r . При меньшем τ_r процесс вынужденного излучения осуществляется в условиях неполного равновесия возбужденных молекул со средой. Этим условиям соответствуют более коротковолновый спектр излучения, что впервые было обнаружено в работе [7].

Рассматриваемое явление $P = f(\lambda)$ должно также возникнуть за счет изменения τ_p при постоянном τ_r . На рис. 3 приведены результаты для 3-амино-N-метилфталимида в изобутаноле. На этом рисунке представлены спектры генераций для двух крайних температур (+20 и -80 °C), а также спектральные зависимости поляризации генерации при накачке, превышающей пороговое значение примерно в 10 раз. Для относительно высоких температур абсолютное значение степени поляризации генерации невелико и наблюдается постоянство ее по полосе генерации. С понижением температуры абсолютное значение степени возрастает и появляется спектральная зависимость $P(\lambda)$. Максимальная зависимость $P(\lambda)$ имеет место при температурах примерно равных -20 °C. Дальнейшее охлаждение раствора приводит к увеличению степени поляризации и уменьшению ее относительной зависимости по спектру генерации. Так при температуре -80 °C уже наблюдается постоянство степени поляризации по спектру генерации. При комнатной температуре при невысоких уровнях накачки $\tau_p < \tau_r$ и $P(\lambda) = const$. При охлаждении раствора увеличивается τ_p и,

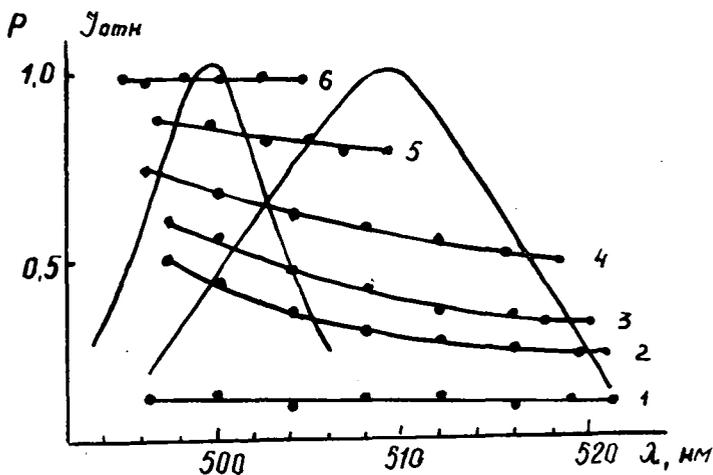


Рис. 3. Зависимость положения спектров излучения генерации и $P(\lambda)$ 3-амино-N-метилфталимида в изобутаноле от температуры раствора. t °C: — +20, 2 — -10, 3 — -20, 4 — -40, 5 — -60, 6 — -80

когда τ_p и τ_r становятся соизмеримыми, возникает зависимость $P=f(\lambda)$. При низкой температуре (-80 °C) большая вязкость раствора не позволяет возбужденным молекулам заметно развернуться, если даже зависимость длительности генерации по полосе испускаемого света еще имеется. В этом случае $P(\lambda) = \text{const} = 100\%$. Таким образом полученные результаты подтверждают высказанные предположения о механизме возникновения спектральной зависимости поляризации излучения генерации.

Существует еще один процесс также приводящий к зависимости $\tau_r(\lambda)$ и соответственно к зависимости $P(\lambda)$. Возбуждение раствора производится линейно поляризованным излучением гармоники рубинового ОКГ. При ортогональной ориентации электрического вектора возбуждающего излучения к оси резонатора лазера различные направления по оси наблюдения находятся в неодинаковых условиях. Компонента интенсивности излучения генерации, параллельная вектору возбуждающего света, обусловлена более мощным возбуждением, поэтому плотность энергии в резонаторе для этой компоненты выше, чем для компоненты I_{\perp} . Суммарный коэффициент потерь для всех направлений одинаков. По этой причине молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\parallel} должны находиться в возбужденном состоянии меньшее время, чем молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\perp} . В случае $\tau_p \approx \tau_r$ молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\parallel} , будут в меньшей мере испытывать взаимодействие с молекулами окружающей среды, чем более долгоживущие молекулы, ответственные за испускание компоненты I_{\perp} . По этой причине спектр компоненты I_{\parallel} должен занимать более коротковолновое положение, чем спектр компоненты I_{\perp} . Относительный сдвиг спектров компонент естественно вызовет спектральную зависимость степени поляризации генерации. На рис. 4 приведены спектры компонент I_{\parallel} и I_{\perp} рассчитанная по ним степень поляризации. Таким образом при накачке поляризованным светом в случае

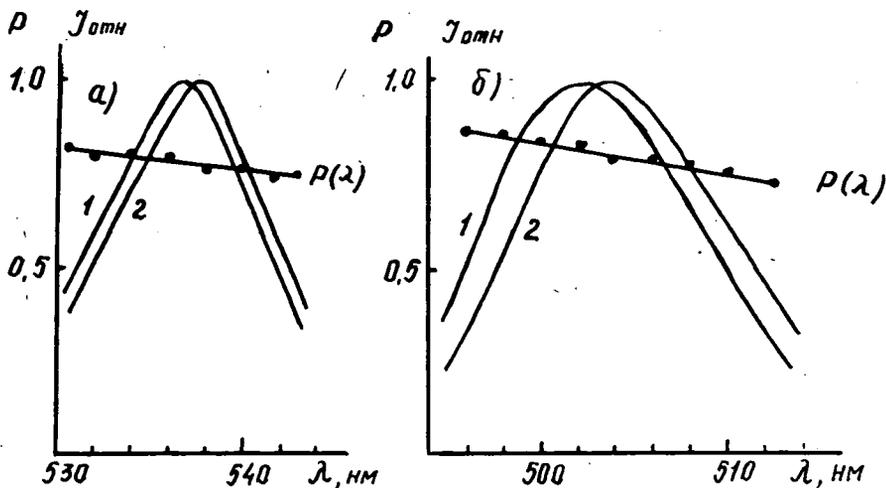


Рис. 4. Спектры компонент излучения генерации I_{\parallel} (1) и I_{\perp} (2) и $P(\lambda)$ при превышении уровня накачки над пороговым значением в 25 раз для 4-амино-N-метилфталимида и изобутаноле (а) и 3-амино-N-метилфталимида в циклогексаноле (б).

вынужденного излучения активные молекулы имеют разную длительность пребывания в возбужденном состоянии, зависящую от их расположения относительно возбуждающего вектора. Ориентационные взаимодействия в растворе долгоживущие молекулы переводят на длинноволновый край полосы излучения, а броуновское вращательное движение поворачивает их на большой угол, чем вызывается большая деполаризация излучения. Коротковолновый край полосы излучения генерации формируют молекулы с относительно меньшим τ_r и, следовательно, степень поляризации излучения для них будет выше.

Совокупность всех экспериментальных данных, дает основание считать, что релаксационные эффекты ориентационного взаимодействия определяют спектральную зависимость степени поляризации излучения генерации растворов органических соединений.

Литература

- [1] Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: УФН 95, 45 (1968).
- [2] Степанов, Б. И.: ЖПС 15, 359 (1971).
- [3] Shank C. V.: Revs. Mod. Phys. 47, 649 (1975).
- [4] Пикулик, Л. Г., А. И. Максимов, К. И. Рудик: ЖПС 22, 1043 (1975).
- [5] Максимов, А. И., Л. Г. Пикулик: Материалы Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений», Минск (1975).
- [6] Пикулик, Л. Г., Л. И. Рудик, А. И. Максимов, О. И. Ярошенко: ЖПС 20, 996 (1974).
- [7] Аристов, А. В., Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская: Опт. и спектр. 30, 143 (1971).

INVESTIGATION OF POLARIZATION OF THE STIMULATED EMISSION OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

L. G. Pikulik, K. I. Rudik and A. I. Maximov

The wavelength dependence of polarization was investigated on phtalimid dye lasers. Experimental results could be explained on the basis of the orientation interactions between molecules.