

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ УСИЛЕНИЯ И ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ЛАЗЕРЕ НА РАСТВОРЕ РОДАМИНА 6Ж

В. И. Томин, Б. А. Бушук и А. Н. Рубинов

В работе предложен метод экспериментального определения спектров усиления в лазерах на органических красителях. С помощью этого метода измерены спектры усиления раствора родамина 6Ж при различных условиях ламповой накачки. На основе полученных данных определен спектр триплет-триплетного поглощения родамина 6Ж в этиловом спирте. Исследовано влияние триплет-триплетного поглощения на перестроечный спектр излучения лазера.

Как известно, существенное влияние на процесс генерации органических красителей оказывает накопление частиц на метастабильном триплетном уровне и связанное с этим триплет-триплетное поглощение [1, 2]. Сечение и спектр триплет-триплетного поглощения являются необходи-

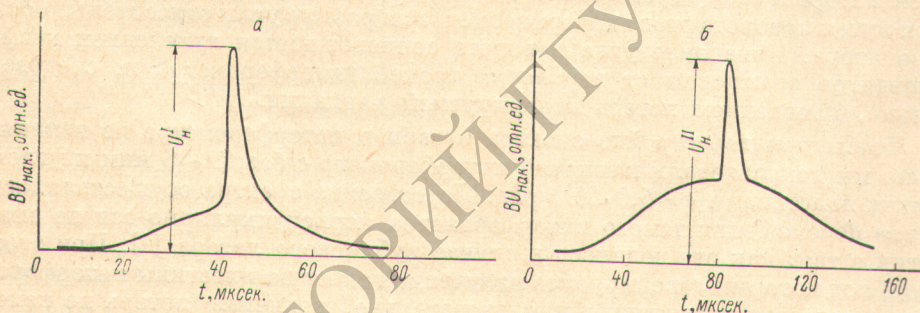


Рис. 1. Осциллограммы импульсов накачки с различными энергиями подготовительного импульса: 20 дж (а) и 50 дж (б).

мыми параметрами для расчета энергетических, временных и спектральных характеристик излучения лазера. Поэтому изучение генерационных свойств красителя неизбежно сопряжено с исследованием метастабильного состояния его молекул. К сожалению, обычные методы флеш-фотолиза часто неприменимы к красителям, используемым в качестве активных сред лазеров, так как накопление частиц на триплетном уровне у них невелико и для регистрации этого процесса требуются более чувствительные методы.

В данной работе представлены результаты исследования спектра триплет-триплетного поглощения спиртового раствора родамина 6Ж, полученные на основе измерений спектра усиления и спектра генерируемого излучения этого вещества в условиях ламповой накачки. Исследования проводились на генераторе с непрерывным протоком рабочего раствора через активную зону. Скорость протока ~ 4 м/сек. Накачка осуществлялась двумя последовательно соединенными лампами ИФП-1200, работающими

в режиме двойного импульса [3]. Форма импульса накачки изображена на рис. 1. Начальная часть импульса, используемая для заселения триплетного уровня, была недостаточной для возбуждения генерации красителя. Стимулированное излучение возникало под действием короткого импульса накачки. С целью уменьшения фотораспада молекул красителя из спектра излучения ламп накачки отфильтровывалось ультрафиолетовое излучение вплоть до $\lambda=400$ нм.

В качестве фильтра использовался водный раствор азотнокислого натрия, помещавшийся в наружную кольцевую полость, окружающую кювету. Жидкостный фильтр непрерывно прокачивался через эту полость и, таким образом, использовался одновременно для охлаждения боковых стенок кюветы.

Такой генератор позволял получать излучение с частотой повторения импульсов до 30 гц. Измерения производились при частоте работы генератора 1 гц.

Идея опыта заключалась в сопоставлении спектров усиления раствора красителя, измеренных в момент короткого импульса при различных интенсивностях предварительного импульса накачки (рис. 1, а и б). Спектр усиления измерялся следующим образом. При неизменной накачке лазера производилась последовательная перестройка спектра его излучения с помощью установленного внутри резонатора интерферометра Фабри—Перо. Одновременно в резонатор вводились калиброванные поглотители, с помощью которых находилась величина потерь, соответствующая пороговой накачке для генерации в каждой из частот. В порог $k_{\text{усл.}}(\nu) = k_{\text{пog.}}(\nu)$, и, следовательно, измеряемый спектр пороговых потерь соответствует спектру усиления вещества при данной накачке. Такая методика может быть использована только в том случае, если при перестройке спектра генерации потери энергии, вносимые самим интерферометром, сохраняются неизменными. Обычный плоскопараллельный интерферометр Фабри—Перо не удовлетворяет этому требованию, так как перестройка спектра осуществляется путем поворота этого интерферометра на разные углы относительно оси резонатора. Изменение угла поворота сопровождается изменением коэффициентов отражения от нерабочих граней интерферометра и, следовательно, изменением потерь генерируемой радиации.

Чтобы при перестройке спектра потери в интерферометре не изменялись, мы использовали клиновидный интерферометр с базой ~ 6 мкм и углом между пластинами $\varphi \sim 5.0 \cdot 10^{-6}$ рад. Перестройка спектра осуществлялась путем перемещения такого интерферометра перпендикулярно оси по аналогии с тем, как это делалось в случае рубинового лазера [4]. При этом угол, под которым генерируемое излучение падает на пластины интерферометра, остается постоянным и, следовательно, величина потерь не изменяется. Применение клиновидного интерферометра позволяет, кроме того, расширить спектральный интервал перестройки по сравнению с обычным эталоном Фабри—Перо. В нашем случае при одинаковой накачке диапазон перестройки спектра клиновидным интерферометром составляет 350 Å, в то время как плоскопараллельным — всего 200 Å. Ширина генерируемой линии при переходе от одного типа интерферометра к другому практически не изменяется. Ширина спектра генерации, характеризующая в данном случае разрешающую способность используемого метода [измерения спектра усиления, составляла 5 Å.

Результаты измерений спектра усиления раствора родамина 6Ж в этиловом спирте представлены на рис. 2. Кривая II на этом рисунке получена при интенсивности начального импульса в 2.5 большей, чем кривая I (максимальная интенсивность коротких импульсов в обоих случаях была примерно одинаковой). Из рис. 2 видно, что увеличение энергии начального импульса приводит к заметному искажению спектра усиления красителя. При этом характерно, что искажению подвергается только длинноволновой склон полосы, в то время как коротковолновая часть спектра почти не изменяется. Этот опыт наглядно демонстрирует существенное

влияние триплет-триплетного поглощения на усиление родамина 6Ж и позволяет определить величину и спектральный ход этого поглощения. Измеряемый спектр усиления, очевидно, можно записать в виде

$$k_{\text{увл.}}(\nu) = k_{\text{увл.}}^s(\nu, n_3) - k_{\text{пот.}}^0 - n_2 \sigma_T(\nu), \quad (1)$$

где

$$k_{\text{увл.}}^s(\nu) = \sigma_{31}(\nu) \left[n_3 - n_1 e^{-\frac{h(\nu_{31} - \nu)}{kT}} \right] \quad (2)$$

коэффициент усиления на синглет-синглетных переходах; $\sigma_{31}(\nu)$ и $\sigma_T(\nu)$ — сечения вынужденного испускания и триплет-триплетного поглощения

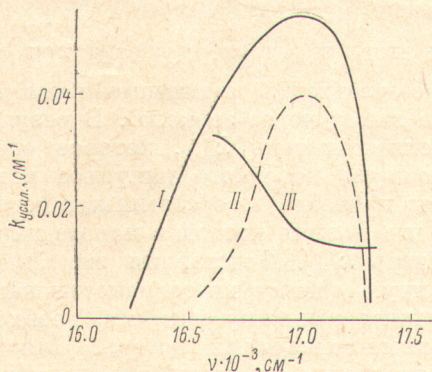


Рис. 2. Спектры коэффициента усиления раствора родамина 6Ж, измеренные при возбуждении красителя импульсами накачки, приведенными на рис. 1, а (I), б (II), и спектр триплет-триплетного поглощения родамина 6Ж в этаноле (III), полученный по формуле (4).

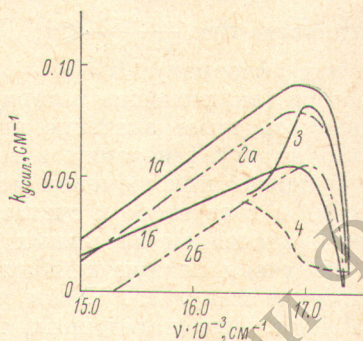


Рис. 3. Спектры коэффициента усиления, рассчитанные по формуле (5) при $n_3 = 3.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1а) и $n_3 = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1б), по формуле (1) с учетом спектра триплет-триплетного поглощения, по данным работы [2], при $n_2 = 4.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (2а) и $n_2 = 13 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (2б), измеренный экспериментально для импульса накачки, приведенного на рис. 1б (3), и спектр триплет-триплетного поглощения (4), полученный вычитанием кривой 3 из кривой 1а.

на частоте ν ; n_1, n_2, n_3 — населенности основного, метастабильного и лабильного синглетного состояний.

Распределение частиц между основным и возбужденным синглетными уровнями при ламповой накачке, как правило, можно считать квазистационарным, так как за время, соответствующее релаксации между этими уровнями ($\sim 10^{-8}$ сек.) накачка практически не изменяется. В этом случае отношение n_3/n_1 с достаточной степенью точности описывается выражением [1]

$$\frac{n_3}{n_1} = \tau_3 B_{13} U_{\text{н}}, \quad (3)$$

где τ_3 — время жизни возбужденного синглетного уровня, $B_{13} U_{\text{н}}$ — вероятность возбуждения под действием радиации накачки с плотностью $U_{\text{н}}$. Согласно (1)–(3), разность двух измеренных спектров усиления равна

$$k_{\text{увл.}}^{\text{I}}(\nu) - k_{\text{увл.}}^{\text{II}}(\nu) = \sigma_{31}(\nu) n \tau_3 [B_{13} U_{\text{н}}^{\text{I}} - B_{13} U_{\text{н}}^{\text{II}}] + (n_2^{\text{I}} - n_2^{\text{II}}) \sigma_T(\nu). \quad (4)$$

Если измерения производить при разных интенсивностях предварительного импульса накачки, но одинаковых интенсивностях в максимуме короткого импульса ($U_{\text{н}}^{\text{I}} = U_{\text{н}}^{\text{II}}$, рис. 1), то, как видно из (4), разность спектров будет соответствовать спектру триплет-триплетного поглощения. Найденный таким способом спектр $\Delta k_T = (n_2^{\text{I}} - n_2^{\text{II}}) \sigma_T(\nu)$ изображен кривой III на рис. 2. Из этого рисунка видно, что спектр T–T-поглощения родамина 6Ж имеет пологий ход в области длин волн $\lambda < 590$ нм и круто поднимается в области $\lambda > 590$ нм.

Аналогичный вид спектра Т—Т-поглощения получается при сопоставлении экспериментального спектра усиления с теоретическим, рассчитанным без учета Т—Т-поглощения. На рис. 3 приведены кривые, найденные с помощью (2) при различных интенсивностях накачки. Видно, что расчетный спектр существенно отличается от экспериментального, причем вариация накачки не устраняет этого различия. Чтобы приблизить расчет к условиям эксперимента, была оценена интенсивность используемого импульса накачки. Накачка оценивалась из порогового условия [5]

$$\tau_3 B_{13} U_n^{\text{пор.}} = \frac{k_{\text{пот.}}}{n \sigma_{31}(\nu)} + e^{-\frac{h(\nu_{\text{ад.}} - \nu)}{kT}}, \quad (5)$$

справедливого при $\frac{k}{n \sigma_{31}(\nu)} \ll 1$. Для этого в резонатор лазера при отсутствии интерферометра Фабри—Перо вводились различные калиброванные потери (включающие потери на выход через зеркала). В результате определялось такое значение внесенных потерь $k_{\text{пот.}}^*$, которое соответствовало порогу генерации в максимуме короткого импульса накачки U_n^{max} . В первом приближении можно пренебречь собственными потерями излучения в генераторе и считать, что полные потери в пороге характеризуются значением внесенных потерь $k_{\text{пот.}}^*$. Подставляя это значение в (5), получаем первую приближенную оценку интенсивности накачки в максимуме импульса. Чтобы уточнить величину накачки, необходимо учесть появление наведенных триплет-триплетных потерь. Для этого необходимо рассчитать кинетику населенности триплетного уровня и Т—Т-потерь при данной форме импульса возбуждения, используя значение интенсивности $\tau_3 B_{13} U_n$, найденное в первом приближении. Так как форма импульса накачки имеет сложный вид (рис. 1), то расчет целесообразно проводить в два этапа. На первом этапе, соответствующем предварительному импульсу возбуждения, можно пользоваться формулой стационарного режима

$$k_T^0 = \sigma_T n_2^0 = \sigma_T n \tau_3 B_{13} \tau_2 p_{32}, \quad (6)$$

вытекающей из уравнений баланса (здесь τ_2 — время жизни метастабильного уровня, p_{32} — вероятность синглет-триплетной конверсии). Это обусловлено тем, что за время установления стационарного распределения частиц между синглетными и метастабильным триплетным уровнями ($\tau_2 \sim 2 \cdot 10^{-6}$ сек.) интенсивность предварительного импульса практически не изменяется.

На втором этапе рассматривается линейное нарастание накачки во времени, соответствующее экспериментально наблюдаемому ходу короткого импульса накачки. Расчет кинетики населенностей при такой форме импульса накачки и начальном условии $t=0$, $n_2=0$ проведен в [5]. Аналогичный расчет при начальном условии $t=0$, $n_2=n_2^0$ (n_2^0 — населенность триплетного уровня перед началом короткого импульса накачки) дает следующую зависимость триплетных потерь от времени:

$$k_T(t) = \sigma n_2(t) = \tau_3 B_{13} \alpha \tau_2^2 \sigma_T p_{32} n \left[e^{-t/\tau_2} + \frac{t}{\tau_2} - 1 \right] + \sigma_T n_2^0 e^{-t/\tau_2}, \quad (7)$$

где α — скорость нарастания плотности накачки, t — время, отсчитываемое с момента возникновения короткого импульса. Подставляя (6) в (7) и используя численное значение произведения $\sigma_T n p_{32} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1} \text{ см}^{-1}$, найденное в [6], нетрудно рассчитать величину $k_T(t^{\text{max}})$ в момент максимума короткого импульса t^{max} . Значение плотности накачки во втором приближении находится с помощью формулы (5) при подстановке в нее коэффициента пороговых потерь, равного сумме $k_{\text{пот.}}^* + k_T(t^{\text{max}})$. Аналогичным образом проводится третье и последующие приближения. Численный расчет показал, что значения искомой величины в третьем и четвертом приближениях совпадают (в нашем случае $\tau_3 B_{13} U_n \approx 0.009$). Спектр усиления, рассчитанный с помощью (2) и (3) при найденной величине $\tau_3 B_{13} U_n^{\text{max}}$,

изображен кривой 1 на рис. 3. Вычитая из этой кривой экспериментальный спектр 3, находим спектр Т—Т-поглощения (кривая 4). Как видно из рис. 3, эта кривая по форме подобна кривой III на рис. 2, полученной независимым способом. Так как вероятность перехода p_{32} точно неизвестна (известно лишь произведение $\sigma_T p_{32}$), то вычислить населенность метастабильного состояния n_2 и сечение Т—Т-поглощения $\sigma_T(\nu)$ по отдельности не удастся. Если положить значение $p_{32} \sim 10^6$ сек.⁻¹, то сечение Т—Т-поглощения в частоте $\nu = 16\,900$ см⁻¹ составляет $\sim 1.8 \cdot 10^{-17}$ см², при $p_{32} \sim 10^7$ сек. значение $\sigma_T(\nu)$ ровно на порядок меньше.

Полученные данные по триплетному поглощению не согласуются с результатами измерений спектра триплетного поглощения родамина 6Ж в полиметилметакрилате, представленными в обзоре [2]. Спектры усиления, рассчитанные с учетом данных работы [2] при различных населенностях триплетного уровня изображены кривыми 2а $n_2 = 4.3 \cdot 10^{14}$ и 2б $n_2 = 13 \cdot 10^{14}$ на рис. 3. Видно, что ни при каких населенностях n_2 форма расчетного спектра не совпадает с экспериментальной кривой 3.

Вряд ли можно предположить, что спектры триплетного поглощения родамина 6Ж в спирте и в полимерной матрице существенно отличаются. Возможно, в опытах с полимерной матрицей при интенсивном возбуждении, помимо триплетного поглощения родамина, регистрировалось возбужденное поглощение самого полимера. Кроме того, не исключено взаимодействие молекул красителя с полимером в возбужденном состоянии.

Перекрытие спектра усиления со спектром триплетного поглощения значительно сужает спектральный диапазон перестройки генерации. На рис. 4 изображены кривые, отображающие изменение энергии генерации раствора при перестройке длины волны излучения с помощью интерферометра (перестроечный спектр). Кривые 1 и 2 получены путем расчета по формуле

$$S_{\text{ген.}} = h\nu_{\text{г}} n \left[\tau_3 B_{13} U_{\text{п}} - \frac{k_{\text{пот.}}}{n\sigma_{31}(\nu)} - e^{-\frac{h(\nu_{\text{эл.}} - \nu)}{kT}} \right] \frac{\ln \frac{1}{r_1 r_2}}{2lk_{\text{пот.}}}, \quad (8)$$

где r_1 и r_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора, l — длина кюветы

$$k_{\text{пот.}} = k_{\text{пот.}}^0 + \frac{1}{2l} \ln \frac{1}{r_1 r_2} + n_2 \sigma_T(\nu). \quad (9)$$

Кривая 1 рассчитана без учета Т—Т-поглощения, кривая 2 — при учете триплетного поглощения по данным работы [2] при $n_2/n = 0.01$, кривая 3 — при использовании полученных нами данных. Из рис. 4 видно, что спектральный интервал перестройки, по нашим данным, должен быть значительно более ограничен с длинноволновой стороны, чем по данным Снайвли или чем при отсутствии триплетного поглощения. Эксперимент полностью подтверждает этот вывод. Результаты эксперимента, отмеченные на рис. 4 точками, хорошо укладываются на теоретическую кривую перестройки 3. Совпадение расчетных и экспериментальных данных дает дополнительную проверку результатов измерений триплет-триплетного поглощения.

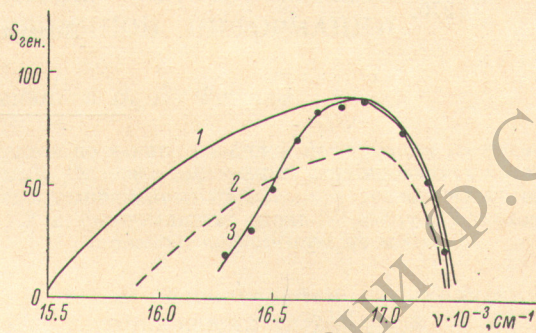


Рис. 4. Спектры энергии генерации (перестроечные спектры), рассчитанные по формуле (8) без учета триплет-триплетного поглощения (кривая 1), с учетом триплет-триплетного поглощения по данным [2] (кривая 2), по нашим данным (3), и измеренный экспериментально (обозначен точками).

В заключение следует отметить, что предложенный способ исследования спектров усиления и триплет-триплетного поглощения весьма прост, характеризуется высокой чувствительностью и может быть применен для исследования любых генерирующих красителей.

Литература

- [1] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, *95*, 45, 1968.
- [2] B. Snavely. Proc. of IEEE, *57*, 1374, 1969.
- [3] Б. А. Ермаков, А. В. Лукин, А. А. Мак, Ю. Н. Михайлов, А. И. Степанов, Г. Г. Яровая. Ж. прикл. спектр., *7*, 182, 1967; М. И. Дзюбенко, И. Г. Наumenко, А. М. Коробов. УФЖ, *14*, 681, 1969.
- [4] А. Н. Рубинов, В. И. Николаев. ДАН БССР, *14*, 20, 1970.
- [5] А. Н. Рубинов. Ж. прикл. спектр., *11*, 436, 1969.
- [6] А. Н. Рубинов, Т. И. Смольская. Изв. АН СССР, сер. физ., *34*, 1312, 1970.

Поступило в Редакцию 27 января 1971 г.