

СПЕКТРАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ГЕНЕРАЦИИ ЛАЗЕРОВ
НА РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ¹

Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукюмский

Исследовано красное смещение спектров генерации растворов родамина 6Ж и криптоцианина при возбуждении моноимпульсами твердотельных лазеров. Релаксационный характер смещения подтвержден зависимостью величины смещения спектров от мощности накачки. Определяющая роль внутримолекулярных релаксаций подтверждена сохранением эффекта при изменении в широких пределах вязкости и температуры растворов. Отмечено, что этот факт и слабая роль триплет-триплетного поглощения были показаны в предыдущих работах авторов [5, 8, 9]. Установлено также отсутствие корреляции между смещением спектров генерации и краевыми потерями в резонаторе.

1. Развитие во времени спектров генерации растворов органических красителей при накачке излучением моноимпульсных лазеров исследовалось в работах Басса и Стейнфельда [1], Джиббса и Келлога [2], Фармера и др. [3], Врехена [4] и в нашей работе [5], в которой было показано, что в процессе развития импульса генерация растворов веществ, характеризующихся неоднородно уширенными конфигурационными вибранными спектрами, изменяет свою частоту. Напротив, генерация растворов веществ, обладающих однородно уширенными релаксационными спектрами, практически сохраняет свою частоту неизменной. Смещение спектров было объяснено в [1, 2, 5] влиянием внутримолекулярных колебательных релаксаций. В некоторых работах были предложены другие объяснения, которые мы рассмотрим далее.

В предлагаемой работе исследованы детали процесса развития во времени спектров генерации растворов родамина 6Ж и криптоцианина при их возбуждении в различных условиях гигантскими моноимпульсами твердотельных лазеров.

Измерения спектрально-временных параметров генерации растворов красителей проводились с помощью установки, аналогичной описанной в [5]. Использование для измерений скоростного фоторегистратора, собранного на базе модифицированного прибора типа ЛВ-ОЗ («Луна времени»), позволило увеличить по сравнению с [5] диапазон исследуемых яркостей, т. е. охватить почти весь импульс генерации. Градуировка развертки прибора осуществлялась по цугу импульсов пикосекундного лазера с известной базой резонатора. Такой цуг вместе с изменяющимся во времени спектром генерации родамина 6Ж в этаноле показан на рис. 1. На рис. 2 приведены микрофотограммы спектра рис. 1 в разные моменты времени. Аппаратура измерительного комплекса обеспечивала уверенное разрешение во времени не хуже 2 нсек.

2. Смещение спектров объяснялось в [1, 2] как следствие недостаточно быстрого освобождения вибранных уровней q' (рис. 3), на которых заканчивается процесс вынужденного излучения, а в [5] — как следствие недостаточно быстрой подачи молекул на исходные для генерации уровни q'' .

¹ Основные результаты этой работы были доложены в 1971 г. на XVII съезде по спектроскопии [6] и в 1972 г. на VI конференции по нелинейной оптике [12].

В обоих случаях смещение спектра определяется величиной отношения времени τ_γ существования молекул в возбужденном состоянии к длительности θ_L^e (или θ_L^{e*}) цепей колебательных релаксаций, показанных на рис. 3. Поэтому скорость релаксационного смещения спектра генерации должна следить за изменениями мощности накачки Φ_α , поскольку $\tau_\gamma^{-1} = \sigma_\gamma \Phi_\gamma$, где σ_γ — сечение вынужденного излучения, Φ_γ — плотность поля фотонов в резонаторе и Φ_γ пропорциональна величине Φ_α^2 .

Использование описанной выше аппаратуры позволило исследовать эти зависимости. В качестве примера на рис. 4 представлены кривые смещения максимума спектра генерации раствора родамина 6Ж в этаноле, возбуждаемого излучением второй гармоники лазера на неодимовом стекле при двух значениях энергии импульса накачки. Штриховой линией на рисунке

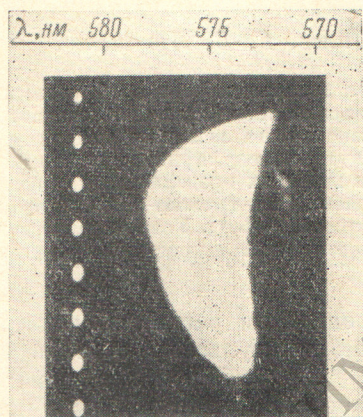


Рис. 1. Спектрохронограмма генерации раствора родамина 6Ж в этаноле

Накачка излучением второй гармоники моноимпульсного лазера на неодимовом стекле. Слева по вертикали приведены метки времени, расстояние между которыми 10 нсек.

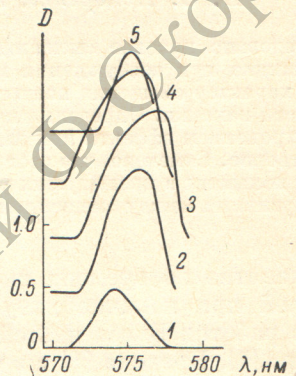


Рис. 2. Микрофотограммы спектра генерации раствора родамина 6Ж.

$E = 10-15 E_{пор}$. Последовательные спектры смещены по оси ординат. Интервал времени между спектрами: (1-2) — 10 нсек., (2-3) — 20, (3-4) — 20, (4-5) — 10 нсек.

показано развитие импульса накачки с приближенным указанием его мощности. Легко видеть, что величина и направление смещения спектра генерации определяются мощностью накачки и направлением ее изменения.

Уменьшение мощности накачки примерно на порядок вызывает значительное уменьшение смещения спектров. Недостаточно точное измерение мощности накачки, достигающей кюветы с активным веществом, не позволило решить вопрос о пропорциональности величины смещения спектра генерации и мощности. Исследование этого вопроса затрудняется еще и влияниями поглощения в триплет-триплетном канале и изменения краевых потерь в резонаторе. Значения скоростей смещения спектров от 1 до 5 $\text{см}^{-1}/\text{нсек.}$ отвечают (по принятому нами в [5] способу оценки) скоростям релаксации порядка $\sim 10^{-12}-10^{-11}$ сек.⁻¹. Эти данные хорошо согласуются с результатами [5] и измерениями Рентцеписа и др. [7], определивших эту величину по параметрам генерации при пикосекундном возбуждении.

3. Для оценки возможного влияния на смещение спектров генерации поглощения $T \rightarrow T^*$ в триплетном канале можно воспользоваться результатами нашего исследования [8, 9] генерации растворов родамина 6Ж при

² Приведенные соотношения справедливы для мощностей накачки, при которых вероятность вынужденного излучения $\sigma_\gamma \Phi_\gamma$ существенно превышает вероятность спонтанных переходов из возбужденного состояния S^* .

возбуждении цугами пикосекундных импульсов, предпринятого в связи с высказанной в [3] гипотезой о возможной определяющей роли этого поглощения. В [8, 9] было показано, что поглощение $T \rightarrow T^*$ вызывает синее смещение спектров генерации этанольных растворов родамина 6Ж, которое развивается в течение 20—40 нсек. и остается практически неизменным, достигая величины в $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$ при пересчете на условия рас-

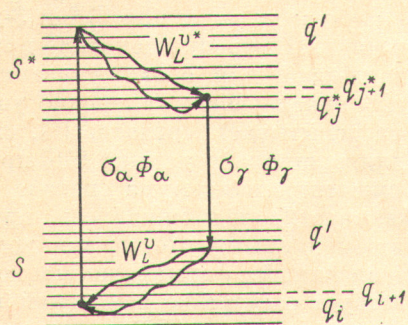


Рис. 3. Схема возможных переходов в исследуемых молекулах.

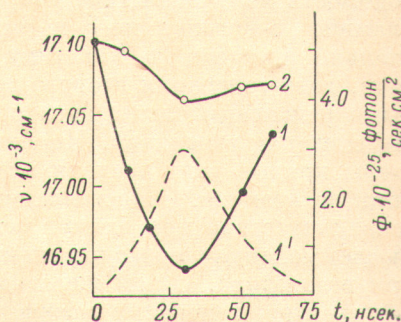


Рис. 4. Кривые смещения максимума спектров генерации раствора родамина 6Ж в этаноле.

1 — при накачке, в 20—15 раз превышающей пороговую. 2 — 2—1.5 порога. 1' — развитие импульса накачки для первой кривой (накачка второй гармоникой неодимового лазера).

сматриваемых здесь опытов. Результаты, полученные в [8, 9], также, по-видимому, свидетельствуют о том, что возможные обратимые фотохимические процессы в активном растворе не могут в совокупности с триплет-триплетным поглощением являться причиной красного смещения спектров генерации при моноимпульсном возбуждении. Таким образом, поглощение в триплет-триплетном канале вызывает лишь ослабление релаксационного смещения спектров генерации растворов родамина 6Ж. Это влияние должно быть особенно существенно при малой мощности накачки.

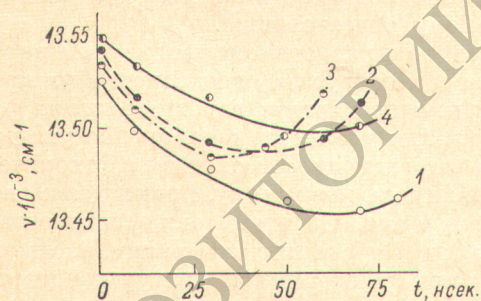


Рис. 5. Кривые смещения максимумов спектров генерации растворов криптоцианина.

1 — в глицерине, 2 — этиленгликоле, 3 — этаноле и 4 — в ацетоне (накачка излучением рубинового лазера).

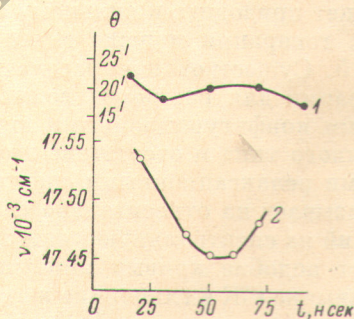


Рис. 6. Кривые изменения угла расходимости (1) и смещения максимума спектра генерации (2) раствора родамина 6Ж в этаноле (накачка второй гармоникой неодимового лазера).

В случае же глицеринового раствора криптоцианина смещение вследствие поглощения $T \rightarrow T^*$ совпадает по направлению с релаксационным и имеет несколько большие значения, достигая $30\text{--}35\text{ см}^{-1}$, причем в [8, 9] не было получено дополнительных данных для оценки вклада поглощения $T \rightarrow T^*$ при переходе к условиям рассматриваемых здесь опытов. Тем не менее сопоставление кривых смещения спектров растворов криптоцианина в разных растворителях (рис. 5) говорит о том, что при малой вязкости

раствора кривые смещения следят за мгновенной мощностью моноимпульса накачки, т. е. имеют, хотя бы отчасти, релаксационную природу. В глицериновых растворах, характеризуемых большой длительностью и устойчивостью триплетного состояния T , обратное смещение, которое могло бы быть приписано влиянию релаксационных смещений, выражено слабо.

4. Для оценки степени влияния краевых потерь в резонаторе на спектральную кинетику генерации было измерено развитие во времени угловой расходимости излучения генераторов на растворах родамина 6Ж и 3-диметиламино-, 6-метиламино-N-метилфталимида. Измерения показали приблизительно одинаковую кинетику расходимости для обоих указанных веществ, хотя генерация второго вещества, обладающего однородно уширенными релаксационными спектрами, не испытывает, согласно [5], смещения спектров генерации. На рис. 6 для раствора родамина 6Ж представлены кривые угла расходимости и смещения максимума спектра генерации во времени. Сопоставление показывает, как и ожидалось, практическое отсутствие корреляции между этими данными, что, по-видимому, исключает механизм смещения спектров, связанный с формированием поля внутри резонатора. О том же свидетельствует отсутствие изменений кинетики спектров генерации лазера на растворе родамина 6Ж при переходе от плоского резонатора к полуконфокальному.

Тем не менее следует отметить, что изменения каустики поля внутри резонатора широкополосного лазера (например, рис. 6, кривая 1) могут в известной степени влиять на спектральную кинетику генерации растворов сложных органических соединений, особенно для систем с сильно перекрывающимися спектрами поглощения и флуоресценции. Действительно, в начале импульса генерации в процессе формирования поля в резонаторе красное смещение спектра излучения, вызванное уменьшением краевых потерь, совпадает по направлению с релаксационным смещением, усиливая его. Далее, действуя в противоположном направлении, изменения каустики поля в резонаторе только искажают кинетику спектра генерации, определяемую релаксационными процессами в молекулах активного вещества (рис. 6).

Отметим здесь, что при определенных параметрах лазеров и, в частности, при высоких коэффициентах отражения обоих зеркал это влияние может приводить к сильному ослаблению обратного хода смещения спектров генерации и даже к его полному исчезновению.

5. Существование рассматриваемого красного смещения спектра генерации для растворов веществ, характеризуемых неоднородно уширенными конфигурационными вибранными спектрами, в растворителях различного типа и отсутствие этого явления у веществ с однородно уширенными релаксационными спектрами вне зависимости от типа растворителя указывает на относительно слабое влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральную кинетику излучения. Об этом также свидетельствует подобие кривых кинетики смещения спектра генерации растворов родамина 6Ж в глицерине и этаноле при изменении температуры растворов в широких пределах. Глицериновые растворы исследовались в интервале температур 300—420° К, этанольные — в интервале температур 160—300° К. В этих диапазонах температур вязкость исследованных растворов изменялась более чем на порядок. Отметим, что смещение спектров наблюдалось также и в твердых этаноловых растворах ($T < 180^\circ \text{K}$), в которых ориентационные релаксации сольватной оболочки практически отсутствуют. Необходимо отметить, что помимо синего смещения суммарного спектра генерации при понижении температуры наблюдалось некоторое сужение суммарной полосы и мгновенных спектров излучения, по-видимому, обусловленное комплексом резонаторных и спектральных факторов, возникающих при охлаждении растворов.

6. В ряде работ [4, 10, 11] красное смещение спектра генерации лазеров на растворах красителей связывают с нестационарным взаимодействием поля излучения с инверсной средой в резонаторе. В связи с этим следует заметить, что в рамках приближений, в которых рассматривается это яв-

ление, подобная зависимость частот генерации от времени при моноимпульсном возбуждении должна быть универсальной и характерной для любых широкополосных систем, что противоречит данным о неизменности спектров генерации растворов веществ, характеризующихся однородно уширенными спектрами.

Литература

- [1] M. Bass, J. I. Steinfeld. IEEE J. Quantum Electronics, QE-4, 53, 1968.
- [2] W. E. K. Gibbs, H. A. Kellock. IEEE J. Quantum Electronics, QE-4, 293, 1968.
- [3] G. I. Farmer, B. G. Guth, J. M. Taylor, M. R. Kagan. Appl. Phys. Lett., 12, 136, 1968.
- [4] Q. H. F. Vrehen. Opt. Comm., 3, 144, 1971.
- [5] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов. Опт. и спектр., 30, 1074, 1971.
- [6] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский. Тез. докл. на XVII съезде по спектр., стр. 37, Минск, 1971.
- [7] P. M. Rentzeris, M. R. Torp, R. P. Jones, J. Jortner. Phys. Rev. Lett., 25, 1742, 1970.
- [8] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский, В. В. Крюков. Тез. докл. на Всесоюз. симп. «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», 111, Киев, 1972.
- [9] Б. С. Непорент, В. В. Крюков, Г. В. Лукомский, В. Б. Шилов. Опт. и спектр., 35, 531, 1973.
- [10] W. Rapp. Zs. Naturforsch., 26a, 1519, 1971.
- [11] В. Н. Береза, И. Л. Гандельман, А. Н. Николаенко, Е. А. Тихонов. Тез. докл. на Всесоюз. симп. «Физические основы управления частотой вынужденного излучения», 27. Киев, 1972.
- [12] Б. С. Непорент, В. В. Крюков, Г. В. Лукомский, В. Б. Шилов. Тез. докл. на VI Всес. конф. по нелинейной оптике, 107, Минск, 1972.

Поступило в Редакцию 23 августа 1972 г.