

УДК 621.373 : 535 (206.3)

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ
РАЗРЕЖЕННЫМИ ПАРАМИ РОРОР

В. А. Тугбаев

Предложена модифицированная система уравнений баланса населенностей в виде рекуррентных соотношений, учитывающих изолированность молекул разреженных паров за время действия импульса накачки и процесс последовательного накопления колебательной энергии в предположении однородно уширенных спектров. Приводятся результаты численного решения для временной зависимости мощности генерации населенности триплетного уровня и скорости $S-T$ -конверсии при реальных параметрах накачки.

Рассмотрим разреженные пары 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]-бензола (РОРОР), для которого известны молекулярные характеристики в газовой фазе. Задача заключается в установлении математической связи между

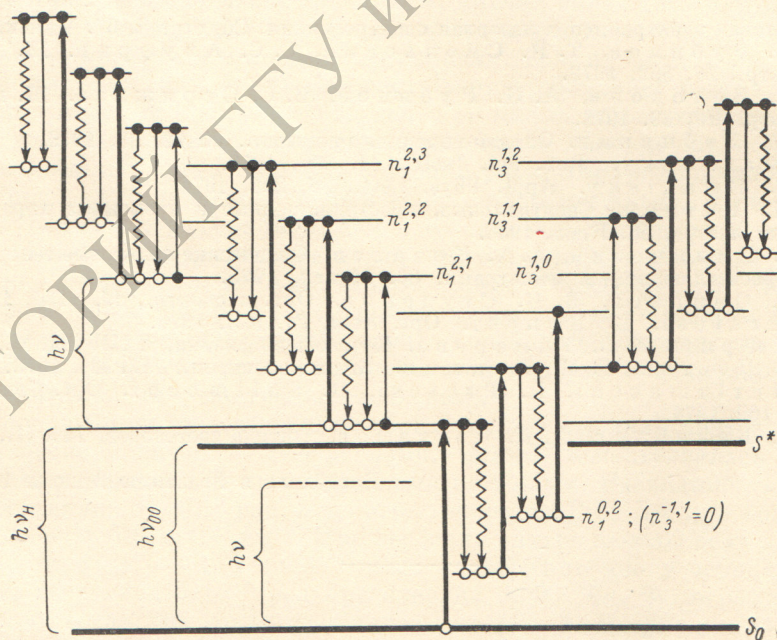


Рис. 1. Схема внутримолекулярных переходов в разреженных парах.

величинами, характеризующими ансамбли молекул с различной степенью «перегрева».

Обратимся к схеме переходов на рис. 1. Соударениями за время импульса накачки пренебрегаем. Считаем, что термический и оптический способы возбуждения эквивалентны [1]. Селективным характером процессов поглощения и испускания [2] пренебрегаем, т. е. предполагаем, что спектры уширены однородно. Для простоты принимаем, что средняя по спектру энергия кванта флуоресценции (ломаная стрелка) прибли-

тельно равна энергии кванта генерации $h\nu$. Поглощение накачки $h\nu_{II}$ в возбужденном синглетном состоянии считаем пренебрежимо малым, что, вообще говоря, показано лишь для накачки излучением $\lambda=347$ нм [3]. Основным каналом безызлучательной деградации энергии возбуждения считаем интеркомбинационную конверсию [4-6]. Избыточную колебательную энергию в основном состоянии будем отсчитывать от уровня S_0 , соответствующего некоторой равновесной колебательной энергии при температуре опыта T_0 . Триплетное состояние, имеющее большое время жизни [7], вклада в баланс энергии в синглетном канале практически не вносит и поэтому на схеме не показано. Предположим также, что разложение молекул в синглетных состояниях пренебрежимо мало за время действия накачки. В литературе отсутствуют данные по прямому измерению поглощения излучения генерации из возбужденных синглетных состояний для паров генерирующих органических соединений. В то же время авторы работ [8, 9] на основании косвенных данных полагают, что такое поглощение существенным образом не сказывается на генерации излучения парами этих соединений. Тем не менее, если ограничиться выяснением общего характера влияния этого поглощения на молекулярную энергетику в режиме генерации в парах, то можно воспользоваться значением сечения поглощения, полученным в результате приближенной оценки в работе [3]. Далее считаем, что благодаря очень большой скорости релаксации энергии возбуждения более высоких электронных состояний испускание происходит из нижнего возбужденного синглетного состояния [10]. Колебательная релаксация в изолированной молекуле РОРОР происходит со скоростями $10^{11}-10^{12}$ с $^{-1}$ [11], что по оценкам намного больше вероятностей вынужденных переходов, достигаемых в рассматриваемых экспериментальных условиях. Следовательно, вынужденные переходы практически не нарушают выделенной ступенчатой последовательности накопления колебательной энергии, а спектры остаются однородно уширенными [12].

Очевидно, из схемы переходов кинетические уравнения для элементарного объема можно записать в виде рекуррентных соотношений

$$\frac{dn_1^{k,m}}{dt} = (A_{31} + B_{31}U_{II})n_3^{k,m-1} - B_{13}U_{II}n_1^{k,m}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \sum_{km} P^{k,m} n_3^{k,m}, \quad (2)$$

$$\frac{dn_3^{k,m}}{dt} = B_{13}U_{II}n_1^{k,m} - (B_{35}U_{II} + B_{31}U_{II} + A_{31} + P^{k,m})n_3^{k,m} + B_{35}U_{II}n_3^{k-1,m}, \quad (3)$$

$$N_1 = \sum_{km} n_1^{k,m}, \quad N_3 = \sum_{km} n_3^{k,m}, \quad N_1 + N_2 + N_3 = N_0, \quad (4)$$

$$k, m = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$\frac{dU_r}{dt} = U_{II} \left(\frac{h\nu}{v} B_{31}N_3 - \frac{h\nu}{v} B_{24}N_2 - K_{\text{пот.}} - \frac{h\nu}{v} B_{35}N_3 \right) + \alpha N_3, \quad (5)$$

где $K_{\text{пот.}} = -\frac{1}{2l} \ln r_1 r_2$ — коэффициент полезных потерь, l — длина активного объема, r_1 и r_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора с базой L и коэффициентом заполнения $\mu = l/L$, B_{24} — коэффициент Эйнштейна для поглощения генерации триплетными молекулами, v — скорость света. Затраченный член αN_3 в уравнении (5) феноменологически описывает появление лазерного потока из спонтанного испускания. Полагалось $\alpha \sim 10^{-19}$ эрг. с $^{-1}$ [13]. Варьирование α в пределах нескольких порядков существенно не влияет на решение, как показано в [14, 15]. Индексы k, m характеризуют ансамбли молекул с энергией «перегрева» $E^{k,m} = kh\nu + m(h\nu_{II} - h\nu)$.

Начальные условия имеют вид

$$n_1^{k,m}(t=0) = \begin{cases} N_0, & k, m = 0 \\ 0, & k, m > 0 \end{cases}; \quad n_3^{k,-1} = n_3^{-1, m} = 0; \quad N_2(t=0) = n_3^{k,m}(t=0) = 0.$$

Следует отметить, что, по мнению авторов работ [13, 16], уравнения вида (5) неприменимы для описания свойств генерации в кратковременный начальный период. Однако в рамках рассматриваемой модели нас будет интересовать только энергетическая кинетика генерации на фиксированной длине волны в интервалах времени, когда выделяется подавляющая по сравнению с начальным периодом доля энергии генерации, что позволяет записать уравнение для мощности генерации в виде (5) по аналогии с работами [14, 17].

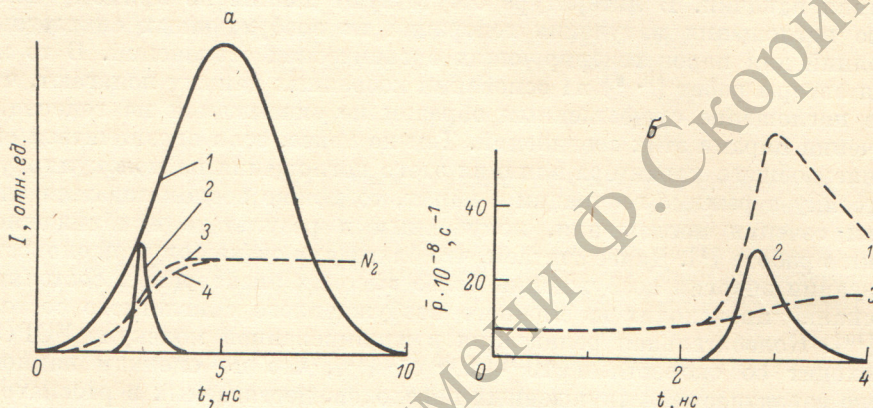


Рис. 2.

а — интенсивности $I_{\text{отн}}$ расчетных импульсов накачки (1) и генерации (2); 3, 4 — населенности N_2 триплетного состояния соответственно в режиме генерации и в ее отсутствие; б — временная зависимость усредненной по ансамблю возбужденных молекул N_2 скорости интеркомбинационной конверсии $\dot{P} = \sum_{k,m} P^{k,m} n_3^{k,m} / N_3$ в режиме генерации (1) и без нее (3), 2 — импульс генерации в отнесенных единицах интенсивности.

Предполагаем, что в уравнениях (1)–(5) от колебательной температуры возбужденных молекул зависит только величина $P^{k,m}$, которую выразим через экспериментально измеренную зависимость квантового выхода флуоресценции $\gamma(T_0)$ и колебательную теплоемкость молекулы $C_{\text{кол}}$ [1]

$$P^{k,m} = \frac{A_{31} [1 - \gamma(T_0 + E^{k,m}/C_{\text{кол}})]}{\gamma(T_0 + E^{k,m}/C_{\text{кол}})}. \quad (6)$$

Здесь $\gamma(T_0)$ — зависимость квантового выхода флуоресценции от опытной температуры в стационарном режиме возбуждения на длине волны излучения накачки. Для простоты принято, что $C_{\text{кол}}$ не зависит от $E^{k,m}$. Строго говоря, зависимости скорости безызлучательных переходов от колебательной энергии, накапливающейся при переходах $S_0 \rightarrow S^*$ и при наведенном поглощении излучения генерации, могут различаться.

Система уравнений (1)–(6) решалась для импульса возбуждающего излучения лазера на азоте ($\lambda = 337.1$ нм), аппроксимированного кривой гауссовской формы с полушириной 4 нс и длительностью по основанию 10 нс на уровне 1% от максимума. Опытная температура паров составляла 330°C . Концентрация молекул $N_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует времени между столкновениями ~ 12 нс. Предполагалось, что генерация осуществляется на длине волны 390 нм в тонком пристеночном слое. Параметры резонатора: $r_1 = r_2 = 90\%$, $L = 2$ см. Длина активного объема $l = 1$ см. Величина константы радиационных переходов $A_{31} = 7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $C_{\text{кол}} = 38 \text{ см}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1]. Коэффициенты Эйнштейна $B_{31} = 8.8 \cdot 10^5 \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3$ и $B_{24} = 2.3 \cdot 10^4 \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3$ [8], $B_{35} = 7 \cdot 10^5 \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3$ [3]. Значение B_{13} определялось из спектра поглощения паров и составляло $8.6 \cdot 10^5 \text{ эрг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3$. Расчет производился на ЭВМ БЭСМ-6 методом Эйлера.

На рис. 2, *a* показаны расчетные импульсы накачки 1 и генерации 2. Согласно [18], при накачке паров ПОПОП импульсом азотного лазера с длительностью по основанию 8 нс импульс генерации имел длительность по основанию 2.5 нс. Наблюдающееся различие экспериментальных и расчетных данных следует считать удовлетворительным, если учесть приближенный характер выражения (6), а также то, что расчет выполнен для резонатора с отличающимися параметрами. Кроме того, вследствие просветления активного вещества под действием накачки [8, 19] генерация развивается и в удаленных от входного окна слоях, причем с некоторым запаздыванием во времени, так как скорость волны просветления меньше скорости света. Это приводит к некоторому увеличению длительности суммарного импульса генерации. В предположении, что генерирует в основном пристеночный слой толщиной до 1 мм, расчетная мощность генерации составила несколько киловатт при уровне накачки до 1 МВт, что соответствует реально получаемым значениям.

Из рис. 2, *b* видно, что по мере развития генерации (кривая 1) скорость интеркомбинационной конверсии становится заметно выше, чем в отсутствие генерируемого излучения (кривая 2). Это объясняется поглощением излучения генерации возбужденными молекулами ($B_{35}/B_{31}=0.8$), приводящим к дополнительному резкому перегреву молекул в возбужденном состоянии, более значительному, чем последовательный циклический перегрев в отсутствие излучения генерации. Тем не менее населенность триплетного состояния N_2 в режиме генерации (рис. 2, *a*, кривая 3) нарастает не намного быстрее, чем без генерации (рис. 2, *a*, кривая 4), так как с интеркомбинационной конверсией начинает конкурировать процесс вынужденного испускания под действием излучения генерации, и результирующий выход в триплетное состояние увеличивается незначительно.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет получить информацию о кинетике генерации в разреженных парах РОРОР и оценить параметры такого лазера.

Литература

- [1] N. A. Borisevich, L. A. Varkova, V. V. Gruzinsky. Acta Phys. Chem., 20, 251, 1974.
- [2] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., сб. «Люминесценция», № 1, 22, 1963.
- [3] В. С. Зуев, Ю. Ю. Стойлов, К. К. Трусов. Квант. электрон., 4, 443, 1977.
- [4] B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. New-York. Wiley-Interscience, 1970.
- [5] J. C. Hsieh, Huang Chung-Schen, E. C. Lim. J. Chem. Phys., 60, 4345, 1974.
- [6] Huang Chung-Schen, J. C. Hsieh, E. C. Lim. Chem. Phys. Lett., 28, 130, 1974.
- [7] Л. М. Болотько. ДАН БССР, 19, 1074, 1975.
- [8] Н. А. Борисевич, Л. М. Болотько, В. А. Толкачев. ДАН СССР, 222, 1361, 1975.
- [9] Н. А. Борисевич, Л. М. Болотько, И. И. Калоша, В. А. Толкачев. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1812, 1975.
- [10] В. П. Клочков, В. Л. Богданов. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 2304, 1975.
- [11] S. L. Shapiro, R. C. Hueg, A. J. Campillo. Phys. Rev. Lett., 33, 513, 1974.
- [12] P. W. Smith, P. F. Liao, C. V. Shank et al. IEEE J. Quant. Electr., 11, 84, 1975.
- [13] P. Juramy, P. Flamant, Y. H. Meyer. IEEE J. Quant. Electr., 13, 855, 1977.
- [14] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond, V. L. Moruzzi. IBM J. Res. Develop., 11, 130, 1967.
- [15] J. B. Atkinson, F. P. Rase. IEEE J. Quant. Electr., 9, 569, 1973.
- [16] P. F. Flamant. Opt. Commun., 25, 247, 1978.
- [17] А. М. Самсон. Методы расчета оптических квантовых генераторов на органических красителях, ч. 2. Нестационарный режим. Препринт. Института физики АН БССР, Минск, 1970.
- [18] B. Steyer, F. P. Schäfer. Appl. Phys., 7, 113, 1975.
- [19] В. С. Зуев, Ю. Ю. Стойлов, К. К. Трусов. Ж. прикл. спектр., 23, 1003, 1975.

Поступило в Редакцию 10 июля 1979 г.