

ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж

А. В. Аристов и В. С. Шевандин

Исследовано влияние светового тушения флуоресценции родаминов на генерацию вынужденного излучения. Световое тушение происходит в результате двухступенчатого (через флуоресцентное состояние) возбуждения красителя излучением третьей гармоники ($\lambda=353$ нм) неодимового лазера с образованием фотопродуктов. Использован поперечный вариант накачки лазера с образованием фотопродуктов. Применен дисперсионный резонатор. Показано, что КПД и область перестройки вынужденного излучения этанольного раствора родамина 6Ж уменьшаются при переходе от накачки второй гармоникой неодимового лазера ($\lambda=530$ нм) к накачке на $\lambda=353$ нм. Этот эффект проявляется в большей степени при снижении концентрации раствора. Произведен расчет генерационных характеристик раствора красителя в рамках вероятностного метода в приближении стационарной генерации. Отмечено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Сделан вывод, что в этанольных растворах снижение КПД генерации при переходе к УФ накачке происходит в основном за счет дезактивации флуоресцентного состояния, поскольку концентрация фотопродуктов относительно невелика. В водном и спиртовых растворах анализ генерационных характеристик усложняется необходимостью учета поглощения накачки и генерации продуктами фотореакций.

1. В работах [1, 2] сообщалось об эффективной дезактивации флуоресцентных (S_1) молекул родаминов при поглощении ими излучения с $\lambda=353$ нм с последующим образованием обратимого (ОФП) и необратимого (НФП) фотопродуктов (рис. 1). Поскольку растворы родаминов применяются в генераторах вынужденного излучения (ВИ) при ультрафиолетовой (УФ) накачке, то представляет интерес выяснение степени влияния обнаруженного нами явления на квантовый выход (η) и диапазон спектральной перестройки ВИ. Световое тушение флуоресценции затрудняет преобразование УФ накачки в ВИ из-за дополнительной дезактивации S_1 -состояния, понижения концентрации исходной формы родамина в результате образования фотопродуктов, а также из-за поглощения ВИ и накачки этими продуктами. Количественный анализ влияния этих факторов достаточно сложен, поэтому мы ограничимся случаем, когда необходимо учитывать только дезактивирующее S_1 -состояние действие УФ накачки и можно пренебречь накоплением ОФП и НФП.

Для такого исследования подходят этанольные растворы родаминов при их возбуждении наносекундным импульсом на $\lambda=353$ нм мощностью $10^{25} \div 10^{26}$ кв./см²·с. В этих растворах квантовый выход образования ОФП составляет $0.8 \div 1.0$, но время жизни ОФП не превышает нескольких десятков пикосекунд, а НФП нами обнаружен не был [1]. В названном диапазоне накачек в условиях генерации концентрация ОФП совместно с триплетными молекулами не превышает нескольких процентов от общей концентрации красителя.

Обсуждаемым условиям отвечает выражение для квантовой интенсивности ВИ при накачке раствора излучением второй ($\lambda=530$ нм) или третьей ($\lambda=353$ нм) гармоник неодимового лазера

$$W = \frac{1 - e^{-D}}{2D} I_{\text{нв}} \left\{ \sigma_{\text{нв}} \left[\frac{N}{k} \left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{yc.}}} \right) - \frac{(n-1) - (1-\gamma)(n-2)}{\sigma_{\text{yc.}}} \right] - \frac{A}{I_{\text{нв}}} \right\} S \ln \frac{1}{r_1 r_2}, \quad (1)$$

применимое в случаях, когда можно пренебречь поглощением ВИ невозбужденными молекулами (S_0). Здесь D — оптическая плотность раствора на длине волны накачки в режиме генерации, включающая поглощение из S_0 - и S_1 -состояний; $I_{\text{нв}}$ и $\sigma_{\text{нв}}$ — квантовая освещенность и сечение поглощения из S_0 -состояния излучений гармоник; n — номер гармоники (2 или 3); N — концентрация красителя; $k = k_r + k_p$, где k_r — коэффициент потерь на зеркалах генератора, k_p — коэффициент потерь из-за термо-

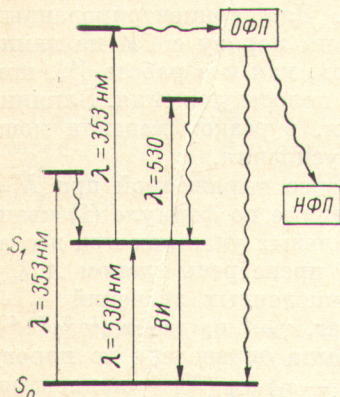


Рис. 1. Схема электронных переходов и фотопреращений в молекуле родамина (электронные состояния выше S_1 не обозначены).

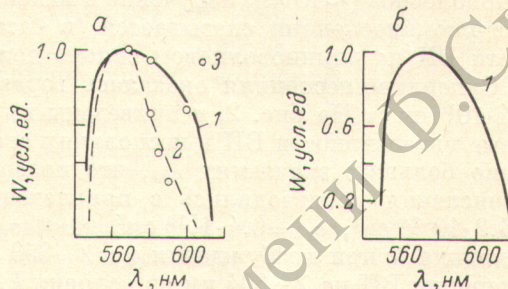


Рис. 2. Спектры перестройки квантовой интенсивности вынужденного излучения эталонного (а) и водномиецеллярного (б) растворов родамина 6Ж.

Накачка на $\lambda = 530$ нм (1) и на $\lambda = 353$ нм (2), 3 — расчет по формуле (1).

оптических искажений резонатора, рассеяния в растворе и отражения на оптических деталях; σ_1 — сечение поглощения ВИ в S_1 -состоянии; $\sigma_{\text{yc.}}$ — сечение $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода; γ — квантовый выход образования ОФП; $A = (\sigma_{\text{yc.}} \tau)^{-1}$, где τ — спонтанное время жизни флуоресцентных молекул; S — сечение генерирующего объема; r_1 и r_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора. При выводе формулы (1) было учтено, что в растворах родаминов сечения поглощения из S_0 - и S_1 -состояний на $\lambda = 353$ нм равны [3]. Из уравнения (1) следует, что специфическое для УФ возбуждения понижение величины W проявляется тем более, чем меньше концентрация красителя, что и определило выбор значений N .

Поскольку возбуждение растворов излучением второй гармоники не сопровождается световым тушением флуоресценции в результате поглощения из S_1 -состояния [1], мы сравнивали величины и диапазоны перестройки ВИ при его возбуждении излучениями с $\lambda = 530$ и 353 нм приблизительно одинаковой интенсивности. Кювета с раствором красителя помещалась в дисперсионный призмный резонатор, образованный «глухим» зеркалом и стопой из двух кварцевых пластин. Возбуждаемый поперечно объем раствора был ограничен размерами $0.6 \times 0.2 \times 0.17$ см³ по длине, ширине и глубине соответственно. Плотность потоков гармоник на передней грани кюветы составляла $20 \div 30$ МВт/см². Грани кюветы были разъюстированы на угол в несколько градусов относительно оси резонатора и между собой. Потери на зеркалах составляли $k_r = 1.55$ см⁻¹, на гранях кюветы ~ 0.15 см⁻¹. Для оптимизации условий генерации излучение с $\lambda = 530$ нм было поляризовано ортогонально оси резонатора (осцил-

ляторы поглощения и излучения в молекуле родамина совпадают), а излучение с $\lambda=353$ нм было поляризовано параллельно оси резонатора (осцилляторы поглощения и излучения ортогональны). Энергия падающего и прошедшего через кювету возбуждающего излучения и энергия ВИ измерялись калориметрами ИМО-2. Часть ВИ отводилась в спектрограф СТЭ-1.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости квантовых интенсивностей ВИ при его перестройке. Из рисунка видно, что полуширина диапазона перестройки при использовании третьей гармоники существенно меньше одноименной величины при накачке растворов второй гармоникой, особенно (примерно в 1.5 раза) при $N=4 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Сравнение экспериментальных и расчетных данных перестройки ВИ для $N \geq 8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ оказалось затруднительным из-за неучитываемого обеднения S_1 -состояния в результате развития суперлюминесценции. Для концентрированных растворов и особенно при накачке на $\lambda=530$ нм наряду с ВИ на длине волны настройки резонатора нами наблюдалось, как и в работе [4], широкополосное (~ 10 нм) излучение в максимуме полосы усиления. Влияние суперлюминесценции сказывается, в частности, в резком падении мощности ВИ на длинноволновом склоне полосы усиления.

Суперлюминесценция оказалась гораздо менее выраженной при $N=4 \cdot 10^{16}$ см⁻³. На рис. 2, а приведены вычисленные по формуле (1) квантовые интенсивности ВИ в нескольких спектральных участках при достаточно больших значениях $I_{n\omega}$, что позволило пренебречь членом $A/I_{n\omega}$. Вычисления производились с привлечением численных значений $\sigma_{2\omega} = 4.2 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_{3\omega} = 0.4 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_1 \ll \sigma_{\text{гс}}$, $\gamma=1$ из работ [1, 3, 5, 6]. Величина k при возбуждении на $\lambda=353$ нм была определена по порогу генерации ВИ на $\lambda=604$ нм из условия $k = (\sigma_{\text{гс}} - \sigma_1) N_1$ (N_1 — концентрация молекул в S_1 -состоянии) и оказалась равной 1.7 см⁻¹, что совпадает со значением коэффициента потерь на отражение на зеркалах резонатора и гранях кюветы. При этом учитывалось, что в случае мощного возбуждения этанольных растворов третьей гармоникой вследствие светового тушения флуоресценции $N_1 \approx 0.5 N$ [1]. При накачке второй гармоникой величина k была определена по формуле (2) с привлечением предельного значения $\eta^{\text{пр}} = 0.98$ и оказалась равной 2.0 см⁻¹. Некоторое увеличение k связано, по-видимому, с большей неоднородностью возбуждения ($\sigma_{2\omega} \approx 10 \sigma_{3\omega}$). Заметим, что экспериментальное определение k проводилось в условиях генерации ВИ в максимуме спектра усиления ($\lambda=570$ нм), что позволило пренебречь влиянием суперлюминесценции на обеднение S_1 -состояния.

Из рис. 2, а видно, что вычисленные и непосредственно измеренные значения величин достаточно близки. Это свидетельствует о том, что теоретическая схема, принятая за основу при выводе уравнения (1), весьма удовлетворительно описывает ход спектральной перестройки ВИ в этанольных растворах родамина 6Ж с учетом специфической для УФ накачки безызлучательной дезактивации возбужденных молекул красителя.

2. Специфика УФ накачки проявляется не только в спектральной перестройке ВИ, но и в эффективности преобразования. Ранее предложен [7] предельный квантовый выход ($\eta^{\text{пр}}$), вычисляемый по спектроскопическим и люминесцентным характеристикам растворов. Для этанольных растворов родамина 6Ж общее выражение [7] может быть конкретизировано в виде

$$\eta = \frac{1}{G} \left(1 - \frac{1}{X} \right) \frac{\eta^{\text{пр}}}{1 + k_p/k_r}, \quad (2)$$

$$\eta^{\text{пр}} = 1 - \sigma_1/\sigma_{\text{гс}}, \quad (3)$$

$$G = \frac{\sigma_{n\omega} N_0 + \sigma'_{n\omega} N_1}{\sigma_{n\omega} N_0}, \quad (4)$$

где X — превышение мощности накачки над пороговой; N_0 — концентрация молекул в S_0 -состоянии; $\sigma'_{n\omega}$ — сечение поглощения гармоник из S_1 -

состояния. Уравнения (2)–(4), так же как и (1), выведены в рамках вероятностного метода [8, 9] для расчета конкретных величин, сопоставляемых с измеряемыми.

Величина η^{np} представляет, таким образом, наибольшее значение непосредственно измеряемой величины η при $X \rightarrow \infty$, $k_p/k_r \rightarrow 0$ и в условиях, когда вся поглощенная раствором накачка расходуется на перевод молекул красителя в S_1 -состояние, т. е. при $G=1$. Этим требованиям вполне удовлетворяет накачка второй гармоникой, поскольку $\sigma'_{2\omega} \approx \approx 0.1 \sigma_{2\omega}$ [6]. В выбранных условиях эксперимента снижение эффективности преобразования (не учитываемое в формуле (2)) из-за вынужденного излучения на частоте накачки [9] не превышало 2–3%.

При возбуждении раствора третьей гармоникой с учетом, что $\sigma'_{3\omega} \approx \approx \sigma_{3\omega}$ [3] и $N_1 = k/(\sigma_{yc.} - \sigma_1)$, выражение (4) принимает вид

$$G = \frac{N(\sigma_{yc.} - \sigma_1)}{N(\sigma_{yc.} - \sigma_1) - k} \quad (5)$$

Кроме того, УФ накачка, дезактивирует S_1 -состояние с константой скорости $\gamma \sigma'_{3\omega} I_{3\omega}$. Это приводит к тому, что в отличие от накачки на $\lambda = 530$ нм [$1 - (1/X) \approx 1$ при достаточно мощном возбуждении] в условиях $\gamma \sigma'_{3\omega} I_{3\omega} \tau \gg 1$

$$1 - \frac{1}{X} \approx \frac{(\sigma_{yc.} - \sigma_1)N - (1 + \gamma)k}{(\sigma_{yc.} - \sigma_1)N - k} \quad (6)$$

Следовательно, при УФ накачке наибольшая величина η уже не стремится к η^{np} , а к принципиально меньшей величине $M \eta^{np}$, где M представлено следующим равенством:

$$M = \frac{1}{G} \left(1 - \frac{1}{X}\right) \approx 1 - \frac{k}{N(\sigma_{yc.} - \sigma_1)}(1 + \gamma) \quad (7)$$

Сравнение вычисленных по формуле (7) и экспериментально определенных значений M приведено в следующей части статьи.

Вторая часть эксперимента проводилась при настройке резонатора на $\lambda = 570$ нм и преследовала различные цели для каждого из вариантов накачки. Для случая накачки второй гармоникой определялось значение k из уравнения (2) в предположении, что предельное значение η^{np} действительно реализуется на опыте. Имея в виду точность измерений сечения наведенного поглощения [5], величина η^{np} находится в пределах $0.95 \div 1.0$ для генерации ВИ на $\lambda = 570$ нм. Определенные для концентраций $N = 8 \times 10^{16}$ и $4 \cdot 10^{16}$ см⁻³ величины k оказались равными 2.1 и 2.0 см⁻¹ соответственно (см. таблицу). Сравнение этих величин с ранее определенной

Длина волны накачки, нм	$N \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	k , см ⁻¹	γ	η	$M_{\text{эксп.}}$	$M_{\text{расч.}}$
530	8	2.1	0	0.70	1	1
	4	2.0	0	0.75	1	1
353	8	1.8	1	0.6	0.70	0.77
	4	1.7	1	0.5	0.55	0.57

Примечание. $k_r = 1.55$ см⁻¹; $\sigma_{yc.} = 2.0 \cdot 10^{-16}$ см²; генерация на $\lambda = 570$ нм.

для $N = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при УФ накачке ($k = 1.7$ см⁻¹) показывает, что различные условия возбуждения слабо повлияли на значение k . Некоторое увеличение k связано, по-видимому, с повышением оптической плотности раствора. Это позволило допустить, что при возбуждении растворов с $N = 8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ третьей гармоникой $k = 1.8$ см⁻¹.

В случае накачки растворов третьей гармоникой сравнивались вычисленные по формуле (7) значения $M_{\text{расч.}}$ и определенные экспериментально значения $M_{\text{эсп.}} = \eta k / \eta^{\text{III}} k_r$. Все необходимые экспериментальные и расчетные величины приведены в таблице. Из сравнения $M_{\text{эсп.}}$ и $M_{\text{расч.}}$ следует, что уравнение (7) достаточно правильно отражает зависимость η от концентрации родамина 6Ж в этанольном растворе при УФ накачке. Это позволяет применять уравнение (7) при выборе минимальных концентраций красителя, начиная с которых можно пренебречь понижением эффективности преобразования УФ накачки в ВИ. В работе [10] не было замечено влияния изменения длины волны возбуждающего излучения на диапазон перестройки ВИ для $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Согласно формуле (7), в условиях эксперимента [10] величина $M_{\text{расч.}} = 0.85 \div 0.9$. В ряде работ [11-14], где применялись более концентрированные растворы родамина 6Ж, также не проявлялась обсуждаемая специфика УФ накачки.

Помимо этанольных мы исследовали также водно-мицеллярные растворы (ВМР) родамина 6Ж. Измеренное на $\lambda = 570 \text{ нм}$ для $N = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при возбуждении второй гармоникой значение $\eta = 0.70 \div 0.75$, что практически совпадает с одноименной величиной для этанольного раствора. На рис. 2, б приведен спектр перестройки ВИ. Из этого рисунка видно, что при переходе к ВМР, возбуждаемому на $\lambda = 530 \text{ нм}$, форма и полуширина спектра перестройки практически сохраняются. Возбуждение на $\lambda = 353 \text{ нм}$, однако, приводит к резкому понижению интенсивности ВИ, которое удалось получить только в максимуме полосы усиления. Этого следовало ожидать, так как, согласно [2], концентрация ОФП по сравнению с этанольными растворами возрастает более чем на порядок, а концентрация НФП — на несколько порядков. В таких условиях понижение η происходит не только в результате светового тушения, но и накопления фотопродуктов.

Литература

- [1] В. С. Шевандин, А. В. Аристов. *Опт. и спектр.*, 48, 62, 1980.
- [2] В. С. Шевандин, А. В. Аристов. *Тез. докл. XXVI Всесоюзн. совещ. по люминесценции*, 181. Самарканд, 1979.
- [3] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. *Опт. и спектр.*, 48, 484, 1980.
- [4] В. И. Кравченко, М. С. Соскин, А. А. Смирнов. *Ж. прикл. спектр.*, 11, 796, 1969.
- [5] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. *Опт. и спектр.*, 42, 201, 1977.
- [6] А. В. Аристов, В. С. Шевандин. *Опт. и спектр.*, 43, 228, 1977.
- [7] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. *Опт. и спектр.*, 48, 848, 1980.
- [8] Б. И. Степанов. *Методы расчета оптических квантовых генераторов*, т. 1. «Наука и техника», Минск, 1966.
- [9] Б. И. Степанов. *Ж. прикл. спектр.*, 15, 350, 1971.
- [10] В. С. Fawcett. *IEEE J. Quant. Electr.*, 6, 473, 1970.
- [11] С. V. Shank, J. E. Bjorkholm, H. Kogelnic. *Appl. Phys. Lett.*, 18, 395, 1971.
- [12] S. A. Myers. *Opt. Commun.*, 4, 187, 1971.
- [13] G. Newman, I. Wieder. *Opt. Commun.*, 5, 197, 1972.
- [14] G. L. Eesley, M. D. Levenson. *IEEE J. Quant. Electr.*, 12, 440, 1976.

Поступило в Редакцию 10 апреля 1980 г.