

УДК 621.373.8

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ ЛАЗЕРА НА БИНАРНЫХ СМЕСЯХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. А. Викторова, А. П. Савикин, В. Б. Цареградский

Применение бинарных донор-акцепторных смесей красителей позволяет получить существенный сдвиг частоты излучения имеющихся лазеров. В ряде случаев этот метод оказывается практически наиболее приемлемым при получении монохроматического излучения в заданном диапазоне длин волн. Поэтому возникает необходимость исследовать условия переноса частоты излучения в зависимости от параметров донор-акцепторной смеси [1-3]. Основная цель данной работы — выяснить оптимальные условия генерации в бинарных смесях красителей, возбуждаемых импульсной лазерной накачкой. На основе предложенных авторами уравнений получены условия возбуждения стационарной генерации на частоте флуоресценции акцепторного красителя и найдены аналитические выражения для концентрации красителей в смеси, определяющие экстремальные значения энергетических характеристик лазерной генерации.

1. При записи балансных уравнений будем основываться на схеме энергетических уровней молекул красителей, представленных на рис. 1 [4, 5]. Межмолекулярный перенос энергии от донора к акцептору учтем с помощью двух доминирующих механизмов: 1) перепоглощение излучения донора акцептором — излучательный («тривиальный») механизм переноса; 2) безызлучательный резонансный перенос, обусловленный дальнедействующим (обычно диполь-дипольным) взаимодействием молекулы донора с невозбужденной молекулой акцептора [5, 6]. Ниже ограничимся случаем импульсной лазерной накачки (длительность импульса τ_n в типичной ситуации порядка 10^{-8} с), которая возбуждает молекулы донора, перевода их из S_0 - в S_1 -состояния (уровни 3, рис. 1). В этом случае можно пренебречь населенностями триплетных уровней по сравнению с синглетными, а значит, и такими процессами, как триплет-триплетное поглощение, фосфоресценция и интеркомбинационная конверсия ($T_1 \rightarrow S_0$ -переходы). Учитывая большую скорость опустошения уровней 3 донора и акцептора из-за процесса колебательной релаксации ($\tau \sim 10^{-12}$ с), пренебрежем также населенностями уровней 1 по сравнению с населенностями уровней 1 и 2. Это позволяет представить концентрацию красителей донора и акцептора соответственно в виде: $n^d = n_{S_0}^d + n_2^d$, $n^a = n_{S_0}^a + n_2^a$. Здесь $n_{S_0}^{d,a}$ — плотность населенностей S_0 -состояния донора (акцептора), $n_2^{d,a}$ — плотность населенностей уровня 2. С учетом вышесказанного уравнения для рассматриваемой системы запишутся в виде

$$\begin{aligned} \dot{n}_2^d = & \sigma_n^d(\omega_n) \eta_{132}^d \frac{J_n}{\hbar \omega_n} (n^d - n_2^d) + c \int_0^\infty \frac{\sigma_n^d(\omega_n) \rho(\omega_n) d\omega_n}{\hbar \omega_n} (n^d - n_2^d) - \\ & - \frac{\pi^2 c^3 \varphi_d}{\hbar \tau_d} \int_0^\infty \frac{f_\Phi^d(\omega_n) \rho(\omega_n) d\omega_n}{\omega_n^3} n_2^d - \frac{1}{\tau_d} n_2^d - k (n^a - n_2^a) n_2^d; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\dot{\rho}(\omega_d) = \frac{\pi^2 c^3 \varphi_d}{\omega_d^2 \tau_d} \varepsilon f_{\Phi}^d(\omega_d) \rho(\omega_d) n_2^d + \frac{\hbar \omega_d}{\tau_d} \varphi_d \varepsilon f_{\Phi}^d(\omega_d) n_2^d - \quad (2)$$

$$- \sigma_n^d(\omega_d) c \rho(\omega_d) (n^d - n_2^d) - \sigma_n^a(\omega_d) c \rho(\omega_d) (n^a - n_2^a) - \frac{1}{\tau_c^d} \rho(\omega_d);$$

$$\dot{n}_2^a = \eta_{32}^a c \int_0^{\infty} \frac{\sigma_n^a(\omega_d) \rho(\omega_d) d\omega_d}{\hbar \omega_d} (n^a - n_2^a) + \eta_{32}^a k (n^a - n_2^a) n_2^a - \quad (3)$$

$$- \frac{1}{\tau_a} n_2^a + c \sigma_n^a(\omega_a) \frac{1}{V} N(\omega_a) (n^a - n_2^a) - \frac{\pi^2 c^3 \varphi_a}{V \omega_a^2 \tau_a} f_{\Phi}^a(\omega_a) n_2^a N(\omega_a);$$

$$\dot{N}(\omega_a) = \frac{\pi^2 c^3 \varphi_a \kappa}{\omega_a^2 \tau_a} f_{\Phi}^a(\omega_a) n_2^a N(\omega_a) - c \sigma_n^a(\omega_a) N(\omega_a) (n^a - n_2^a) + \quad (4)$$

$$+ \frac{\varphi_a \pi^2 c^3 \kappa}{\omega_a^2 \tau_a} f_{\Phi}^a(\omega_a) n_2^a - \frac{N(\omega_a)}{\tau_c^a}.$$

При выводе уравнений предполагалось, что резонатор лазера на красителе настроен на частоту ω_a в пределах линии люминесценции акцептора, и были приняты следующие обозначения: $\rho(\omega_d)$ — спектральная плотность энергии в кювете с красителем на частоте флуоресценции

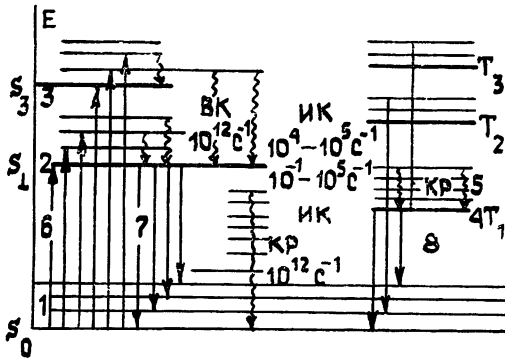


Рис. 1. Электронно-колебательные состояния для молекулы красителя; процессы возбуждения и дезактивации, скорости этих процессов; ВК — безызлучательный процесс внутренней конверсии, КР — безызлучательный процесс колебательной релаксации, ИК — безызлучательный процесс интеркомбинационной конверсии; кривая 1 — произвольный уровень S_0 -состояния, 2 — невозбужденный колебательный уровень S_1 -состояния, 3 — возбужденный колебательный уровень S_1 -состояния, 4 — невозбужденный колебательный уровень T_1 -состояния, 5 — возбужденный колебательный уровень T_1 -состояния, 6 — поглощение $10^{15} - 10^{16} \text{ c}^{-1}$, 7 — флуоресценция $10^6 - 10^9 \text{ c}^{-1}$, 8 — фосфоресценция $10^{-2} - 10^{-6} \text{ c}^{-1}$.

донора — ω_d , $N(\omega_a)$ — число фотонов в моде резонатора, $\sigma_n^{d,a}(\omega)$ — сечение поглощения на частоте ω , а индексами «д», «а» в (1) — (4) помечена принадлежность величины к донорной (акцепторной) компонен-

те смеси, c — скорость света, $\eta_{32}^{d,a}$ — квантовый выход с уровней \mathcal{Z} на уровень 2 в молекуле красителя, ω_n, J_n — частота и интенсивность лазера накачки, \hbar — постоянная Планка, $\varphi_{d,a}, \tau_{d,a}$ — соответственно квантовый выход флуоресценции и время жизни молекул красителя на возбужденном уровне 2, $f_{\Phi}^{d,a}(\omega)$ — нормированный к единице контур спектральной линии флуоресценции, τ_c^d — время жизни излученного донором фотона в кювете с красителем, τ_c^a — время затухания в резонаторе, V — объем резонансной моды поля, ε — отношение освещаемого накачкой объема красителя к объему кюветы, χ — отношение освещаемого накачкой объема красителя к объему резонансной моды поля, $k(n^a - n_2^a)$ — вероятность в единицу времени безызлучательного переноса энергии возбуждения от молекулы донора к молекулам акцептора. Константа скорости переноса k , обусловленная механизмом диполь-дипольного взаимодействия, по теории Ферстера определяется выражением [6].

$$k = \frac{c^4 \varphi_d}{\tau_d R_1^3} \int f_{\Phi}^d(\omega_d) \sigma_n^a(\omega_d) \frac{d\omega_d}{\omega_d^4},$$

где R_1 — сумма радиусов донора и акцептора (запрещенное расстояние), равная по порядку величины $2 \cdot 10^{-7}$ см. Приближенно эту формулу можно представить в виде

$$k \approx \frac{c^4 \varphi_d f_{\Phi}^d(\omega_{d,a}) \sigma_n^a(\omega_{d,a}) \Delta\omega_{d,a}}{\tau_d R_1^3 \omega_{d,a}^4}. \quad (5)$$

Здесь (см. рис. 2) $\omega_{d,a}$ — абсцисса точки пересечения контура спектральной линии люминесценции молекулы донора с линией поглощения молекулы акцептора, а $\Delta\omega_{d,a}$ — полоса перекрытия спектра люминесценции донора со спектром поглощения акцептора.

2. При рассмотрении стационарного режима генерации в соответствии с экспериментом будем предполагать перекрытие спектральных линий поглощения и люминесценции у молекулы донора малым (рис. 2) и, считая $N(\omega_a) \gg 1$, пренебрегать спонтанным излучением молекул акцептора в моду резонатора. Не останавливаясь на выводе, сразу приведем окончательные выражения для стационарных значений (отмечены волнистой чертой сверху) интересующих нас величин:

$$\tilde{n}_2^a = \frac{1 + c \tau_c^a \sigma_n^a(\omega_a) n^a}{\pi^2 c^3 \varphi_a \omega_a^{-2} \tau_c^a \tau_a^{-1} f_{\Phi}^a(\omega_a) \chi}; \quad (6)$$

$$\tilde{n}_2^d = \frac{\sigma_n^d(\omega_n) \eta_{32}^d J_n (\hbar \omega_n)^{-1} n^d}{\sigma_n^d(\omega_n) \eta_{32}^d J_n (\hbar \omega_n)^{-1} + \tau_d^{-1} [1 - (1 - \varepsilon) \varphi_d] + k n^a}; \quad (7)$$

$$\tilde{N}(\omega_a) = \frac{V \chi \tau_c^a \{ \eta_{32}^a [\varphi_d \tau_d^{-1} f_{\Phi}^d(\omega_{d,a}) \Delta\omega_{d,a} \Theta(n^a) + k n^a] \tilde{n}_2^d - \tau_a^{-1} \tilde{n}_2^a \}}{1 + c \sigma_n^a(\omega_a) \tau_c^a (1 - \chi) n^a}, \quad (8)$$

где Θ -функция равна

$$\Theta(n^a) = \begin{cases} c \tau_c^d \sigma_n^a(\omega_{d,a}) n^a, & \text{если } n^a \ll \frac{1}{c \tau_c^d \sigma_n^a(\omega_{d,a})} \\ 1, & \text{если } n^a \gg \frac{1}{c \tau_c^d \sigma_n^a(\omega_{d,a})} \end{cases} \quad (9)$$

Необходимо отметить, что выражения для стационарных значений \tilde{n}_2^a , \tilde{n}_2^d и $\tilde{N}(\omega_a)$ мы привели в упрощенном виде (6)—(8), ориентируясь на типичные для экспериментов такого рода числовые значения параметров:

$$\tau_a \approx \tau_d \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}, \quad \tau_c^d \approx 10^{-11} \text{ с}, \quad \tau_c^a \approx 10^{-8} \text{ с}, \quad \varphi_{д.а} = 0,8,$$

$$V = 1 \text{ см}^3, \quad \sigma_n^d(\omega_n) \approx 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \sigma_n^a(\omega_a) < 10^{-18} \text{ см}^2, \quad (10)$$

$$\sigma_n^d(\omega_d) < 10^{-18} \text{ см}^2, \quad f_\phi^d(\omega_d) \approx 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}, \quad f_\phi^a(\omega_a) \approx 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ с},$$

$$\kappa \approx 10^{-2}, \quad \varepsilon \approx 4 \cdot 10^{-2}.$$

Анализ системы уравнений (1)—(4) показывает, что для существования стационарного режима генерации, кроме условия самовозбуждения $\tilde{N}(\omega_a) > 0$, необходимо выполнение еще двух неравенств:

$$\pi^2 c^3 \varphi_a \omega_a^{-2} \tau_a^{-1} \kappa f_\phi^a(\omega_a) n^a > (\tau_c^a)^{-1}; \quad (11)$$

$$\frac{\sigma_n^d(\omega_n) \gamma_{32} J_n (\hbar \omega_n)^{-1} n^d}{\sigma_n^d(\omega_n) \gamma_{32} J_n (\hbar \omega_n)^{-1} + \tau_d^{-1} [1 - (1 - \varepsilon) \varphi_d] + \kappa n^a} < \frac{\omega_d^2 \tau_d}{\varepsilon \tau_c^d \pi^2 c^3 \varphi_d f_\phi^d(\omega_d)}, \quad (12)$$

здесь $\tilde{\omega}_d$ — значение частоты, при котором функция $f_\phi^d(\omega_d)$ достигает максимального значения. Если использовать значения величин (10), то из (11) и (12) получим следующие ограничения на концентрации красителей в смеси:

$$n^a \geq 1,6 \cdot 10^{14} \text{ (см}^{-3}\text{)} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/литр)},$$

$$n^d \leq 3 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/литр)}.$$

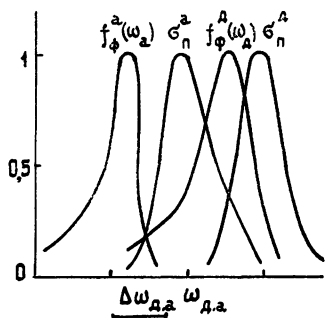


Рис. 2.

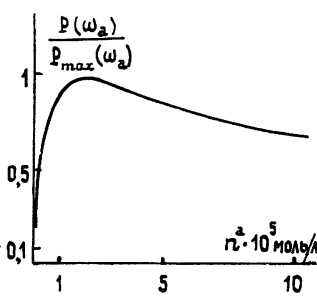


Рис. 3.

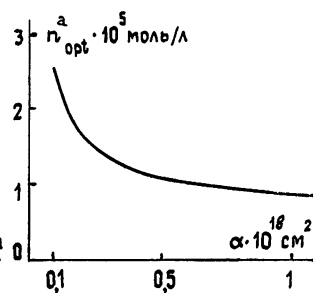


Рис. 4.

Рис. 2. Спектры флуоресценции и поглощения донора и акцептора.

Рис. 3. Зависимость мощности излучения P на частоте ω_a от концентрации акцептора ($J_n = 10^{13} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{с}$, $\sigma_n^a(\omega_{д.а}) f_\phi^d(\omega_{д.а}) \Delta \omega_{д.а} = 0,15 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $\sigma_n^a(\omega_a) = 10^{-18} \text{ см}^2$).

Рис. 4. Зависимость величины n_{opt}^a от спектральной характеристики смеси $a = \sigma_n^a(\omega_a) f_\phi^d(\omega_{д.а}) \Delta \omega_{д.а}$ ($\sigma_n^a(\omega_{д.а}) = 10^{-16} \text{ см}^2$; кривая 1 — для $J_n = 10^{13} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{с}$, кривая 2 — для $J_n = 10^{15} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{с}$).

Найденные выражения (5)—(9) определяют выходную мощность КЛД лазера на смеси красителей через значения большой совокупности различных параметров. В процессе эксперимента ряд из этих па-

раметров может варьироваться в широких пределах. Например, величины концентраций красителей n^a и n^d , интенсивность накачки J_H и положения перекрытия спектров $\Delta\omega_{d,a}$, влияя существенным образом на энергетические характеристики лазера, могут на эксперименте независимо выбираться в широком интервале значений. Как видно из (5)—(9), характер зависимости мощности лазера от совокупности значений именно этой четверки величин неоднозначен и требует дальнейшего исследования. При этом следует учесть, что параметры ϵ и κ являются функциями от концентрации n^d . В самом деле, из-за поглощения энергии число возбужденных молекул донора меняется с координатой x вдоль оси луча накачки по закону

$$n_2^d(x) = n_2^d(0) \exp(-n^d \sigma_n^d(\omega_n) x), \quad (13)$$

и если $L_H = [n^d \sigma_n^d(\omega)]^{-1}$ меньше размеров кюветы, то ϵ и κ зависят прямо пропорционально от характерной длины «прокачки» L_H .

Влияние остальных параметров в (5)—(9) на выходную мощность либо достаточно очевидно, либо их значения в эксперименте не удается варьировать заметным образом, поэтому ниже мы примем для них значения, приведенные в (10).

Учитывая вышесказанное и совершая подстановку (5)—(7) в формулу (8), приведем искомое выражение для числа фотонов к окончательному виду:

$$\begin{aligned} \tilde{N}(\omega_a) &\simeq \\ &\simeq \frac{3,5 \sigma_n^a(\omega_{d,a}) f_\phi^d(\omega_{d,a}) \Delta\omega_{d,a} J_H n^a n^d \kappa}{[J_H + 10^{12} + 1,5 \cdot 10^{13} \sigma_n^a(\omega_{d,a}) f_\phi^d(\omega_{d,a}) \Delta\omega_{d,a} n^a] [1 + 3 \cdot 10^2 \sigma_n^a(\omega_a) n^a] - 1,5 \cdot 10^{13}} \end{aligned} \quad (14)$$

Фигурирующие здесь величины выражены в единицах системы CGS.

3. Рассмотрим ряд следствий, вытекающих из соотношения (14). Для этого выпишем в явном виде зависимость κ от концентрации донора n^d :

$$\kappa = \begin{cases} \frac{S_H L}{V}, & \text{если } L \leq \frac{1}{n^d \sigma_n^d(\omega_n)} \\ \frac{S_H}{V n^d \sigma_n^d(\omega_n)}, & \text{если } L > \frac{1}{n^d \sigma_n^d(\omega_n)} \end{cases}, \quad (15)$$

где S_H — сечение пучка света накачки, а L — размер кюветы вдоль оси луча накачки. Из сопоставления (14) и (15) видно, что мощность лазера с ростом концентрации донора n^d имеет тенденцию к насыщению. При $n^d \geq (L \sigma_n^d(\omega_n))^{-1}$ мощность не зависит от концентрации донора. Отмеченный эффект концентрационного насыщения мощности объясняется конкуренцией двух процессов: с ростом n^d увеличивается число возбужденных молекул донора n_2^d , что благоприятствует переносу энергии к молекулам акцептора, но, с другой стороны, увеличение n^d приводит из-за увеличения коэффициента поглощения к уменьшению интенсивности накачки в объеме кюветы («выедание» накачки) и, следовательно, к уменьшению полного числа возбужденных молекул (см. выражение (13)). Когда характерная длина пучка накачки L_H становится меньше размеров кюветы, эти процессы компенсируют друг друга. Поэтому очевидно, что оптимальная концентрация n^d равна

$$n_{\text{opt}}^a = \frac{1}{L\sigma_n^a(\omega_n)} \quad (16)$$

и по порядку величины согласно (10) составляет 10^{-4} моль/литр.

Наряду с концентрационным эффектом насыщения имеет место эффект насыщения генерируемой мощности в зависимости от мощности источника накачки, обусловленный выравниванием населенностей молекул донора из-за поглощения энергии накачки. Этим эффектом целиком объясняется нелинейный характер зависимости числа фотонов $\tilde{N}(\omega_a)$ от J_n . Величина интенсивности J_n , при которой наступает насыщение, определяется конкуренцией процесса индуцированного заброса молекул донора на возбужденный уровень и скоростью его опустошения из-за диполь-дипольного переноса и спонтанного излучения. Как показывают оценки, при концентрации акцептора $n^a > 10^{-5}$ моль/литр диполь-дипольный перенос преобладает над скоростью спонтанного излучения молекул донора, и поэтому в типичных условиях эксперимента можно пренебречь в знаменателе (7) вторым слагаемым. В этом случае условие насыщения согласно выражений (7) и (14) выразится в виде неравенства

$$J_n \gg 1,5 \cdot 10^{13} \sigma_n^a(\omega_{д.а}) f_{\phi}^d(\omega_{д.а}) \Delta\omega_{д.а} n^a.$$

При заданных J_n и n^a эффект насыщения согласно полученной оценке определяется полосой перекрытия спектров $\Delta\omega_{д.а}$.

Небезынтересно отметить роль полосы перекрытия спектров $\Delta\omega_{д.а}$. Как видно из (14), она до некоторой степени аналогична роли мощности накачки: сначала с ростом $\Delta\omega_{д.а}$ число фотонов в резонаторе увеличивается, а затем, если J_n невелика, наступает насыщение мощности излучения.

В заключение остановимся на вопросе об оптимальном значении концентрации акцептора n_{opt}^a (рис. 3). С этой целью найдем экстремум $\tilde{N}(\omega_a)$ в зависимости от концентрации n^a . Дифференцируя (14) по концентрации n^a и приравнявая производную нулю, получим искомую величину n_{opt}^a :

$$n_{\text{opt}}^a = \left[\frac{J_n + 1,2 \cdot 10^{12}}{4,5 \cdot 10^{15} f_{\phi}^d(\omega_{д.а}) \Delta\omega_{д.а} \sigma_n^a(\omega_{д.а}) \sigma_n^a(\omega_a)} \right]^{1/2} \quad (17)$$

Из этого выражения следует, что значение оптимальной концентрации акцепторного красителя существенно зависит от $\sigma_n^a(\omega_a)$ — величины крыла линии поглощения акцептора в области его флуоресценции. В этой связи уместно заметить, что прямое измерение на эксперименте величины $\sigma_n^a(\omega_a)$, в силу его малости, приводит лишь к установлению его возможной верхней границы, но не дает точного значения. С помощью же установленной зависимости (17) мы получаем возможность косвенного измерения величины сечения $\sigma_n^a(\omega_a)$ через оптимальное значение концентрации молекул акцептора n_{opt}^a (рис. 4).

Для типичных в эксперименте значений $J_n \approx 10^{13}$ CGS, $\sigma_n^a(\omega_a) \leq \leq 10^{-18}$ см², $\sigma_n^a(\omega_{д.а}) \approx 10^{-16}$ см² и $f_{\phi}^d(\omega_{д.а}) \Delta\omega_{д.а} \approx 0,15$. Для n_{opt}^a получаем следующую оценку: $n_{\text{opt}}^a > 2 \cdot 10^{-5}$ моль/литр.

Интересно сопоставить полученные результаты с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Так, в статье Спейсера [3], где экспериментально и теоретически рассматриваются концентрационная и температурная зависимости процесса переноса энергии возбужде-

ния от донора к акцептору, оптимальное для переноса энергии соотношение концентраций оценивается как $n^d/n^a \approx (2 \div 2,5)$. В экспериментальных работах [1, 7, 8] для конкретных донор-акцепторных пар приводятся рабочие концентрации красителей: $n^d \approx (1,5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3})$ моль/литр, $n^a \approx (5 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3})$ моль/литр. Эти данные согласуются с теоретическими оценками, полученными в нашей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burlamacchi P., Cutter D. — Opt. Comm., 1977, 22, p. 283.
2. Pavlopoulos T. G. — Opt. Comm., 1978, 24, p. 170.
3. Spreiser S. — Appl. Phys., 1979, 19, p. 165.
4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. — М.: Мир, 1972
5. Шефер Ф. П. Лазеры на красителях. — М.: Мир, 1976, с. 35.
6. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978, с. 30, 56
7. Hilborn R. C., Brauman H. C. — J. Appl. Phys., 1974, 45, p. 4912.
8. Guthals D. M., Nibler J. W. — Opt. Comm., 1979, 29, p. 322.

Горьковский государственный
университет

Поступила в редакцию
30 июня 1980 г.

OPTIMAL GENERATION CONDITIONS OF BINAR DYE MIXTURE LASER

A. A. Viktorova, A. P. Savikin, V. B. Tsaregradskij

The use of binar donor-acceptor dye mixture permits to obtain an essential radiation frequency shift of laser available. In a number of cases this method proves to be the most suitable in practice when obtaining the monochromatic radiation in the given wave range. A necessity occurs to study conditions of the radiation frequency transfer depending on parameters of donor acceptor mixture. The basic purpose of the given paper is to find out the optimal condition of generation in binar dye mixtures excited by pulse laser pumping. Based on equations proposed conditions have been obtained for the stationar generation excitation at the frequency of the acceptor dye fluctuation and analytical expressions have been derived for the dye concentration in a mixture which define extremal values of the energetic characteristics of the laser generation.
