УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.375.9

ОНТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА РАСТВОРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХЕЛАТОВ

Л. Д. Деркачева, Г. В. Перегудов, А. И. Соколовская

Квантовые генераторы на рубине и газовой смеси неоп—гелий явились первыми источниками вынужденного излучения в оптической области спектра. Замечательные свойства генерируемого в них излучения когерентность, монохроматичность, высокая направленность, приводящая к большой мощности, — обусловили огромный интерес к системам, в которых может быть осуществлена генерация. Общим для этих весьма разнообразных систем является возможность создания в них инверсной заселенности уровней, в результате чего возникают условия для превышения вынужденного излучения над поглощением, т. е. для усиления света.

Основной проблемой, связанной с созданием квантовых генераторов, является выбор системы с достаточно большим коэффициентом усиления. Величина коэффициента усиления опредсляется, с одной стороны, энергией накачки и, с другой стороны, параметрами рабочего вещества. Такими параметрами являются: ширина линии излучения, квантовый выход люминесценции в этой линии, ширина спектра и абсолютная величина поглощения. Активные поиски соединений, спектральные свойства которых обусловливают высокий коэффициент усиления, начались сразу после создания первых оптических квантовых генераторов. Необходимость расширения класса генерирующих веществ была проликтована тем. что, во-первых, для практических применений желательно иметь генераторы в различных областях спектра и с различными свойствами излучения и, во-вгорых, для изучения физических процессов в самих квантовых генераторах необходимо иметь системы, построенные на различных принципах. В процессе поисковых исследований усиленное внимание было обращено на неорганические кристаллы и стекла, активированные небольшими количествами редкоземельных элементов, для люминесценции которых характерны весьма узкие интенсивные линии. Такие кристаллы. как флюориты, вольфраматы, содержащие самарий, диспрозий, неодим, стекла, активированные неодимом, нашли широкос применение в оптических квантовых генераторах (ОКГ).

Наряду с этим еще в 1961 г. С. Г. Раутианом и И. И. Собельманом было выдвинуто предложение об использовании для получения генерации органических комплексов с редкоземельными металлами (хелатов)¹. Эта идея разрабатывалась также в работах ^{2,3}. Поглощение редкоземельных хелатов, присущее органической части молекулы, представляет собой широкие полосы, аизлучение — узкие линии, характерные для металла, входящего в комплекс. Большое разнообразие хелатов с различным сочетанием редкоземельных ионов и органических молекул могло бы привести к значительному расширению области генерируемых частот. В последние два года интерес к редкоземельным хелатам значительно усилился, о чем свидетельствуют многочисленные публикации, посвященные их синтезу и спектральным свойствам, и сообщения о получении на них генерации. Предлагаемая статья имеет целью краткое описание свойств и особенностей получения генерации на растворах редкоземельных хелатов.

§ 1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХЕЛАТОВ

Хелаты представляют собой сложные комплексы, в которых ион редкой земли связан с органическими молекулами (лигандами) так назы-



Рис. 1. Структура молекулы Еu-бензоилацетоната.

ваемой «клешневидной связью». Количество присоединяемых к иону лигандов определяется координационной ненасыщенностью комплекса, связанной с числом свободных орбит редкоземельного иона, стерическими факторами и электронодонорными свойлигандов. Среди многочисленного ствами класса хелатов для получения генерации наибольший интерес представляют комплексы ионов редких земель с β-дикетонами. Типичный пример такого комплекса являет Ец-бензоилацетонат, структурная формула которого приведена на рис. 1. На этом рисунке изображен трехлигандный комплекс. Известны и четырехлигандные редкоземельные комплексы β-дикетонов. В этом случае

для сохранения электронейтральности в молекулу встраиваются компенсирующие заряд добавки, такие, как пипередин, морфолин и другие. Вещества, используемые в оптических квантовых генераторах,

Вещества, используемые в должны обладать следующими а) небольшое количество узких (~сm⁻¹) линий флуоресценции; б) достаточно высокий квантовый выход флуоресценции в нужных переходах; в) сильные полосы поглощения. Рассмотрим, насколько спектральные свойства редкоземельных хелатов соответствуют этим требованиям.

Особенности спектральных свойств хелатов определяются миграцией энергии от органической части молекулы к редкоземельному иону. Процесс передачи энергии протекает по следующей схеме (рис. 2). Энергия, поглощенная органической частью молекулы, переводит ее в синглетное возбужденное состояние (2). За очень короткое время ($\tau < 10^{-8}$ сек) молеспектральными характеристиками:



Рис. 2. Схема энергетических уровней редкоземельных хелатов.

 — основное состояние, 2 — синглетное возбужденное состояние лиганда, 3 и 3' — триплетные возбужденные состояния лиганда, 4 — возбужденное состояние редкоземельного иона, 5 — колебательное состояние редкоземельного иона,

кула переходит из этого состояния в триплетное (3). Если триплетный уровень лиганда расположен выше уровня (4), характеризующего возбужденное состояние редкоземельного иона, то возможна миграция энергии к иону и излучение ее в спектре, характерном для редкой земли. В ряде случаев эффективность такой миграции очень велика, что обеспечивает высокий квантовый выход люминесценции хелатов. При этом фосфоресценции лиганда вообще не наблюдается. При малой эффективности миграции энергии имеют место два конкурирующих процесса:

триплетного излучение С уровня лиганда и перенос энергии к иону редкой земли. Интересен факт, что в этом случае время затухания люминесценции редкоземельного иона меньше, чем время фосфоресценции лиганда. Последнее свидетельствует о том, что передача энергии осуществляется либо с колебательного уровня триплета, либо с более высокого триплетного состояния (3'). Если же расположение терма редкоземельного иона энергетически невыгодно для подобной передачи, то наблюдается



Рис. 3. Спектр люминесценции Еu-бензоилацетоната в спиртовом растворе ⁴.

только люминесценция лиганда. С точки зрения получения стимулированного излучения наиболее интересен первый случай, где излучение энергии идет в узкие линии, характерные для редкоземельного иона.



Рис. 4. Схема энергетических уровней иона Eu³⁺ в Eu-бензоилацетонате.

Поэтому мы остановимся именно на нем. В качестве примера рассмотрим люминесценцию Eu-бензоилацетоната (Eu (БА)), получившего наиболее широкое распространение в жидкостных квантовых генераторах.

Спектр люминеспенции растворов Ец (БА) состоит из одиночной линии 5790 Å, ряда линий в областях 5370 Å, 5900 Å, 6500 Å и интенсивного излучения в области 6100 Å - 6200 Å (рис. 3). Наблюдаемый спектр раствора несколько отличается от спектра люминесценции свободного иона Eu³⁺ из-за влияния внутреннего поля лиганда и поля растворителя. Поэтому, несмотря на то, что спектр иона Eu³⁺ неоднократно и подробно изучался 5, 6, отождествление линий излучения хелата по схеме энергетических термов представляло самостоятельный интерес. Одиночная линия 5790 Å, наблюдаемая и в люминесценции, и в поглошении.

была отождествлена ⁴ с переходом ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{0}$, для которого не должно наблюдаться расщепления, поскольку J = 0 (рис. 4). Отнесение остальных групп линий было сделано путем сопоставления времен затухания люминесценции в различных спектральных областях для кристаллов Еu (БА) при низкой температуре⁷. Линии в области 5790, 5950 и 6120 Å имеют одинаковое время жизни ~550 ± 50 мксек. Поэтому они были отнесены к переходу с одного возбужденного уровня ${}^{5}D_{0}$. Линия 5370 Å, имеющая время жизни меньше 10 мксек, отнесена к переходу с более высокого уровня 5Д. При детальном анализе спектров люминесценции



Рис. 5. Группа наиболее интенсивных линий излучения спиртовых растворов Eu (БА), (a) и Eu (BA)₃ (6).

обнаружено, что уровень ${}^{7}F_{1}$ расщепляется на три подуровня, а ${}^{7}F_{2}$ — на пять поду-Наиболее интенсивные линии ровней. флуоресценции соответствуют переходу из состояния 5D_0 в состояние 7F_2 , отстоящее от основного на 1000 см⁻¹. В них сосредоточено 75%всей излучаемой энергии.

Интенсивность и форма линий в этом переходе очень чувствительны к особенностям структуры хелатов⁸. Для четырехлигандных комплексов характерно появление небольшого количества узких. весьма интенсивных линий. У З-лигандных хелатов в рассматриваемой спектральной области наблюдается большее число более широких перекрывающихся линий значительно меньшей интенсивности. Это хорошо демонстрируется на примере спектров люминесценции Ец (БА)₃ и Ец (БА), в спиртовом растворе, приведенных на рис. 5. Наличие узких линий и высокой интенсивности излучения делает четырехлигандные хедаты более перспективными для использования их в ОКГ.

На люминесцентные свойства влияют различные добавки (пипередин, также морфолин и др.), с которыми лиганды встраиваются в комплекс. При варьиро-

6125.

6132 Å, для

щаются и изменяются по форме и интенсивности: так, для кристаллов Ец (БА)₄-пипередин эти линии Ец (БА)₄ - диэтиламин при 6117, 6140,8 Å⁹, для Eu (БА)₄-Na — одна линия при 6111 Å¹⁰. В связи с этим возникает дополнительная возможность синтеза комплексов с наиболее подходящими для генераторов спектральными характеристиками.

Распределение энергии излучения между линиями внутри перехода ${}^{\mathbf{5}}D_{0} - {}^{7}F_{2}$ сильно зависит от температуры⁴. На рис. 6 представлено температур-



при

Рис. 6. Группа наиболее интенсивных линий излучения спиртового раствора Ец (БА)4 при различных температурах.

ное изменение наиболее интенсивных линий в спиртовом растворе Ец (БА)4. При понижении температуры наблюдается перераспределение энергии в пользу линии 6130 Å и уменьшение ее ширины до 21 см-1. Одновременно наблюдается общее увеличение интенсивности,

вании этих добавок основные линии перехода ⁵D₀- ⁷F₂ несколько сме-

лежат

связанное с ростом квантового выхода люминесценции. Квантовый выход люминесценции в линии 6130 Å возрастает до 10% при —150° С¹¹. Этот рост вызывается как «вымораживанием» безызлучательных процессов, так и увеличением эффективности передачи энергии к иону. По оценкам, проведенным в⁴, при азотной температуре эффективность миграции возрастает в пять раз по сравнению с комнатной температурой.

Величина выхода люминесценции существенным образом зависит и от растворителя. Так, для Еu-теноилтрифторацетоната (Eu TTA) квантовый выход варьируется от 0,19 в этанольном растворе до 0,56 в ацетоновом растворе при комнатной температуре¹². Изменения квантового выхода различных хелатов в зависимости от растворителя и температуры подробно исследованы в работах ¹²⁻¹⁵. Понижая температуру и подбирая нодходящий растворитель, можно создать оптимальные условия для получения высокого квантового выхода люминесценции.

Спектры поглощения растворов редкоземельных хелатов представляют собой широкую полосу в области 2000—4000 Å, часто с двумя максимумами, присущую лиганду. Поскольку лигандами являются сложные органические молекулы с системой сопряженных связей, то это поглощение весьма интенсивно. Так, если лигандом является бензоилацетон, коэффициент поглощения хелата в максимуме составляет $\sim 10^5$ см⁻¹·моль⁻¹. Замена в хелате одного редкоземельного иона другим не приводит к заметному изменению этого поглощения $^{13-15}$. Поглощение, присущее редкоземельному иону, чрезвычайно мало, и наблюдение его в области 5000—7000 Å сопряжено с некоторыми экспериментальными трудностями (большая длина кюветы, термостатирование и т. д.). Измерения такого поглощения для Eu (БА) дали значение⁴ ~ 0.1 см⁻¹·моль⁻¹.

Узкие линии и высокий квантовый выход люминесценции, широкие полосы поглощения редкоземельных комплексов с β-дикетонами позволяют рассматривать их как возможные вещества для использования в оптических квантовых генераторах.

§ 2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХЕЛАТОВ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Представленная на рис. 2 схема уровней энергии редкоземельных хелатов в основных чертах повторяет известную четырехуровневую схему, описывающую цикл генерации для ряда твердых веществ (флуоритов урана, самария, вольфрамата неодима и других). Наиболее существенным в такой схеме является то обстоятельство, что нижний уровень 5, на который производится вынужденный переход с уровня 4, не является основным состоянием. Если этот уровень отстоит от основного достаточно далеко, то заселенность его даже при комнатной температуре незначительна. Поэтому для создания инверсии, необходимой для генерации, достаточно перевести в состояние 4 значительно меньшее число молекул, чем в случае трехуровневой системы, где это число должно составлять больше половины общего количества молекул.

У многих редкоземельных хелатов существуют излучательные переходы, для которых уровень 5 отстоит от основного на несколько сотен cm^{-1} . При достаточных накачках создается инверсная заселенность уровня 4, и возникают условия для получения генерации на частоте, соответствующей переходу 4—5. Для хелатов с Еu таким переходом является переход ${}^5D_0 - {}^7F_2$.

Можно определить, от каких параметров вещества зависит заселенность уровня 4 в схеме на рис. 2, используя вероятностный метод расчета. Обозначим через B_{12} вероятность перехода молекул в возбужденное синглетное состояние, зависящую от поперечного сечения поглощения и интенсивности возбуждающего излучения, A_{21} и A_{31} — вероятности флуоресценции и фосфоресценции лиганда, A_{45} — вероятность спонтанного излучения редкоземельного иона в лазерной линии, A_{41} — вероятность всех других процессов, вызывающих обеднение уровня 4, W_{15} и W_{51} — вероятности переходов на колебательный уровень с основного состояния и наоборот, $A_{23'}$, $A_{3'3}$ и $A_{3'4}$ — вероятности безызлучательных переходов. Концентрация молекул N в различных возбужденных состояниях меняется во времени по следующим уравнениям:

$$\begin{split} \frac{dN_2}{dt} &= B_{12}N_1 - (A_{21} + A_{23'}) N_2, \\ \frac{dN_{3'}}{dt} &= A_{23'}N_2 - (A_{3'3} + A_{3'4}) N_{3'}, \\ \frac{dN_3}{dt} &= A_{3'3}N_{3'} - A_{34}N_3, \\ \frac{dN_4}{dt} &= A_{3'4}N_{3'} - (A_{45} + A_{41}) N_4, \\ \frac{dN_5}{dt} &= A_{45}N_4 + W_{15}N_1 - W_{51}N_5, \\ N_0 &= \sum_{n=1}^5 N_n, \end{split}$$

где N_0 — общая концентрация молекул. Решая эту систему уравнений для стационарного случая, можно определить заселенность интересующего нас уровня 4:

$$N_{4} = \frac{B_{12}N_{0}}{(A_{45} + A_{44})\left(1 + \frac{B_{12} + A_{21}}{A_{23'}}\right)\left(1 + \frac{A_{3'3}}{A_{3'4}}\right) + B_{12}\left[1 + \frac{A_{45} + A_{44}}{A_{3'4}}\left(1 + \frac{A_{3'3}}{A_{31}}\right) + \frac{A_{45}}{W_{51}}\right]}.$$
(1)

Анализ этого выражения приводит к заключению, что при неизменной энергии накачки наибольшая заселенность уровня 4 достигается для хелатов, которые характеризуются следующими особенностями.

1. Малой величиной вероятности $A_{45} + A_{41}$, что соответствует большому времени жизни возбужденного состояния редкоземельного иона. Это условие выполняется практически для всех редкоземельных хелатов, времена жизни которых на уровне 4 имеют порядок 0,5-1 мсек.

2. Большой вероятностью перехода молекул в триплетное состояние $A_{23'}$ и малой вероятностью флуоресценции A_{21} . Это соответствует отсутствию флуоресценции в спектральной области, характерной для лиганда.

3. Наличием высокоэффективной передачи энергии $(A_{3'4} > A_{3'3})$, что характеризуется отсутствием или малой интенсивностью послесвечения лиганда.

4. Малой величиной отношения $A_{3'3}/A_{31}$, соответствующей короткому времени послесвечения лиганда. Это условие способствует тому, чтобы на ловушечных уровнях лиганда молекулы не запасались.

5. Быстрым обеднением нижнего уровня лазерного перехода, когда W₅₁ велико. Таким образом, наибольший интерес для использования в ОКГ представляют хелаты, не люминесцирующие в спектральных областях, соответствующих областям излучения лиганда. Таким хелатом является, например, Eu (БА). В случае наличия лигандной фосфоресценции преимущество надо отдать хелатам со слабым и коротким послесвечением.

Для возникновения генерации на переходе $4 \rightarrow 5$ необходимо заселить уровень 4 в такой степени, чтобы усиление при однократном прохождении света через длину образца было бы больше или равно потерям, т. е.

$$Kl \ge (1-r),\tag{2}$$

где *К* — коэффициент усиления, *l* — длина образца, *r* — коэффициент отражения зеркал.

Оценим необходимую для генерации заселенность N_4 . Как известно, коэффициент усиления связан с концентрацией возбужденных атомов соотношением

$$K = \frac{n\Phi\lambda^4 A_{45}}{4\pi^2 c\Delta\lambda} \left(N_4 - \frac{g_5}{g_4} N_5 \right) \,. \tag{3}$$

Здесь λ и $\Delta\lambda$ — длина волны и полуширина линии люминесценции, c — скорость света, n — показатель преломления, g_4 и g_5 — статистические веса рабочих уровней, Φ — доля молекул на уровне 4, переходящих с излучением на уровень 5. Заселенность уровня N_5 , пропорциональная

 $N_0 e^{-\frac{hv_{51}}{kT}}$, для хелатов с Еu составляет при азотной температуре 10⁻⁸ N_0 . Поэтому величиной N_5 при оценках можно пренебречь. Тогда, пользуясь соотношениями (2) и (3), для величины N_4 получаем выражение

$$N_4 = \frac{4\pi^2 c \Delta \lambda \left(1 - r\right)}{n \Phi \lambda^4 A_{45l}}$$

Полагая $(1 - r) = 5 \cdot 10^{-2}$, l = 10 см, n = 1,5, для хелатов с Eu $\lambda = 6130$ Å, $\Delta \lambda = 8$ Å, $\frac{1}{A_{45}} = 500$ мксек, $\Phi = 0,1$ получаем $N_4 = 10^{17}$ молекул/см³.

Точный расчет интенсивности накачки, необходимой для получения такой заселенности уровня 4, можно было бы провести, используя выражение (1). Однако невозможность экспериментального определения точных значений вероятностей $A_{3'3}$ и $A_{3'4}$ заставляет прибегать к более грубым оценкам. Очевидно, заселенность возбужденного уровня пропорциональна числу поглощенных квантов за время жизни возбужденного состояния

$$N_4 = \eta - \frac{Q\tau_4 \alpha}{h\omega}$$
,

где Q — мощность накачки, τ_4 — время жизни возбужденного состояния, ω — частота поглощаемого света, α — коэффициент поглощения, η квантовый выход люминесценции. Отсюда можно определить величину мощности накачки. Характерным для хелатов является чрезвычайно высокое значение коэффициента поглощения α . Так, для раствора Eu (БА) концентрацией $6 \cdot 10^{18}$ молекул/см³ $\alpha_{max} = 1000$ см⁻¹. Поэтому в максимуме поглощения могут возбуждаться лишь очень тонкие слои вещества. Весь же объем рабочего вещества возбуждается на краю полосы поглощения, где коэффициент α значительно меньше, чем в максимуме. Среднее значение α на краю поглощения для указанной концентрации составляет ~50 см⁻¹. Тогда при $N_4 = 10^{17}$ молекул/см³, $\omega \simeq 10^{15}$ сек⁻¹, $\eta = 0.8$, $\tau = 500$ мксек получаем, что Q = 3.3 еm/см². Эта мощность, очевидно, невелика, и современные импульсные источники возбуждения могут ее обеспечить. Однако эффективное использование широкополосных источников накачки затруднено тем, что полоса накачки хелатов оказывается значительно уже полосы поглощения из-за высоких значений коэффициентов поглощения. Определим, в какой спектральной области происходит возбуждение рабочего вещества на некоторой глубине d. Пусть перпендикулярно к поверхности вещества падает поток излучения F_0 (λ), измеряемый в em/cm^2 на единичный интервал длин волн. Тогда поток излучения, поглощающийся на глубине d, будет равен

$$F\left(\lambda
ight)=\int\limits_{\Delta\lambda}F_{0}\left(\lambda
ight)\cdot\lambda\exp\left[\left(-lpha\left(\lambda
ight)\cdot d
ight]lpha\left(\lambda
ight)d\lambda.$$

Интегрирование производится по всей полосе поглощения. При условии, что поток излучения F_0 (λ) мало меняется с длиной волны внутри полосы поглощения, имеем

$$F(\lambda) = F_0(\lambda) \lambda_0 \int_{\Delta \lambda} \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d] \alpha(\lambda) d\lambda.$$

Здесь λ_0 — среднее значение длины волны для спектральной области, где интеграл

$$R = \int_{\Delta\lambda} \exp\left[-\alpha\left(\lambda\right) \cdot d\right] \alpha\left(\lambda\right) d\lambda \tag{4}$$

имеет отличное от нуля значение. В этом спектральном интервале, определяющем эффективную полосу накачки, возбуждается вещество на



Рис. 7. Эффективная полоса накачки растворов Eu (БА)₄ на различных глубинах образца.

глубине d. На рис. 7 приведен график зависимости подынтегрального выражения в (4) от длины волны. Расчеты проведены для следующих парамет-DOB: концентрация раствора Ец (БА) = $6 \cdot 10^{18}$ молекул/см³, d = 0.5 и 2 мм. Из рисунка видно, что при увеличении глубины проникновения максимум эффективной полосы накачки сдвигается в длинноволновую область и резко уменьшается значение R. Полуширина «эффективной полосы накачки» составляет ~160 Å.

Таким образом, возбуждение хелатов происходит практически в узком спектральном интервале и полезно используется лишь незначительная часть излучения источника

накачки. Если принять, что распределение энергии излучения импульсных ламп близко к распределению энергии в спектре абсолютно черного тела при температуре 7000°, то в эффективной полосе накачки (для толщины слоя 2 мм) поглощается только 4% от всей энергии лампы ¹⁶. Уменьшение толщины слоя рабочего вещества способствует лучшему использованию источника накачки. Поэтому при работе с хелатами выгодно пользоваться резонаторами малого диаметра.

§ 3. ГЕНЕРАЦИЯ НА ХЕЛАТАХ

Оценка применимости того или иного раствора хелата в качестве рабочего вещества ОКГ не исчерпывается анализом его спектральных характеристик. Рабочий раствор с подходящими спектральными данными должен удовлетворять следующим требованиям:

1) содержать достаточное для осуществления генерации количество активных молекул;

2) раствор должен быть оптически однородным;

3) раствор должен быть фотоустойчивым.

Оптическая однородность раствора довольно легко достигается при комнатной температуре. Однако это условие вырастает в проблему, когда



Рис. 8. Схема установки для получения генерации на растворах хелатов.

необходимость увеличения выхода люминесценции приводит к требованию значительного понижения температуры раствора. Используемый растворитель должен стекловаться при низких температурах, быгь прозрачным в области длин волн накачки и излучения и обеспечивать высокую растворимость хелата. Круг растворителей, удовлетворяющих всем этим требованиям, весьма ограничен. Наиболее часто в ОКГ на хелатах употребляется смесь этилового и метилового спиртов (3:1), иногда к ней

добавляется диметилформамид. При комнатной температуре хорошие результаты получаются с растворами в ацетонитриле.

Мощные световые накачки вызывают фотораспад многих комплексов (например, комплексов с пикриновой кислотой). Интенсивность люминесценции фотооблученных растворов резко падает. Такие комплексы не могут быть использованы в ОКГ.

Для получения генерации обычно используется установка, схемагически изображенная на рис. 8. Здесь 1 — резонатор с рабочим веще-



Рис. 9. Сосуды, используемые в качестве резонаторов.

ством, $2 - \phi$ ильтр, выделяющий область длин волн, необходимую для накачки, 3 - дьюар, 4 - импульсная лампа, <math>5 -осветитель, 6 -держатель сосуда, 7 -интерференционный фильтр, выделяющий длину волны, на которой наблюдается генерация, $8 - \phi$ отоумножитель, 9 -осциллограф. Применение фильтра для выделения спектральной области накачки позволяет избежать нежелательного нагревания раствора, приводящего к образованию пузырей и неоднородностей. Этот фильтр препятствует также поглощению света в далекой ультрафиолетовой области, приводящему к фотораспаду. В качестве резонаторов используются кварцевые сосуды небольших диаметров (1—4 мм), конструкция которых изображена на рис. 9. Пробками в таких сосудах служат подвижные кварцевые поршни, которые, благодаря поверхностному натяжению, втягиваются внутрь сосуда при сокращении объема охлаждаемой жидкости. Торцы пробок представляют собой сферы, на которые наносятся отражающие покрытия (серебряные или диэлектрические). Радиус сфер равен длине рабочего слоя, так что обеспечивается конфокальность системы.

Можно провести экспериментальную оценку пригодности выбранного вещества и эффективности установки путем измерения величины коэффициента отрицательного поглощения в конкретных условиях опыта ¹⁷. Как известно, коэффициент отрицательного поглощения связан с абсолютной яркостью люминесценции следующим отношением:

$$|K| = \frac{n\lambda^5 B_\lambda}{4\pi hcl}$$

Здесь B_{λ} — абсолютная яркость люминесценции, n — показатель преломления, l — длина образца, λ — длина волны люминесценции.

Абсолютная яркость B_{λ} люминесценции может быть определена сравнением интенсивности люминесценции с интенсивностью излучения источника с известной абсолютной яркостью в одной и той же длине волны. Яркость люминесценции определяется по формуле

$$B_{\lambda} = B_{\lambda n} I \frac{t_1}{t_2} ,$$

где $B_{\lambda n}$ — абсолютная яркость источника сравнения в исследуемой длине волны, I — интенсивность в максимуме линии люминесценции, измеренная относительно интенсивности источника сравнения, t_1 время экспозиции спектра излучения источника сравнения, t_2 — время экспозиции спектра люминесценции. Для ряда спиртовых растворов хелатов в установке с цилиндрическим осветителем и двумя лампами ИФК-2000 были получены следующие результаты (табл. I).

Вещество	λ (Α)	Концентра- ция раствора (моль/л)	К (см-1)		
Ец (ДБМ) ₃ *) Ец (БА) ₃ Ец (ЭДСА) ₂ *) ТЬ (ДБМ) ₃ *) ТЬ (БА) ₃ Sm (ДБМ) ₃	$\begin{array}{c} 6154\\ 6131\\ 6169\\ 5420\\ 5430\\ 6454\end{array}$	$ \begin{array}{r} 10^{-3} \\ 10^{-3} \\ 10^{-4} \\ 10^{-4} \\ 10^{-3} \\ 10^{-3} \end{array} $	$\begin{array}{c} 1 \cdot 10^{-3} \\ 8 \cdot 10^{-4} \\ 1 \cdot 10^{-4} \\ 8 \cdot 10^{-5} \\ 2 \cdot 10^{-4} \\ 2 \cdot 10^{-6} \end{array}$		
*) (ДБМ) — дибензоилметан, (ЭДСА) — этилендиаминсалицилаль- дегид.					

Таблица I

Указанный метод позволяет произвести экспериментальный отбор наиболее перспективных для ОКГ хелатов.

Впервые генерацию на Еu-бензоилацетонате наблюдали Лемпики и Сэмельсон в 1963 г.¹⁸. Использовался спиртовой раствор концентрацией 5·10¹⁸ молекул/см³. Температура раствора была — 150° С. Диаметр рабочего слоя 4 мм, длина 50 мм. Порог генерации составлял 1900 дж и был примерно вдвое выше порога для рубина того же диаметра, помещенного между теми же отражателями. Наблюдался типичный пичковый режим генерации. При повышении накачки на 30% над порогом наблю-

256

далось сужение линии излучения при 6131 Å от 21 см⁻¹ до ширины, меньшей чем 0,5 см⁻¹.

О наблюдении генерации на растворах Eu (БА), приготовленного с пиперидином, сообщалось также в работе ¹⁹. Используя тонкие слои растворов (d = 0.8 мм) концентрацией 10¹⁸ молекул в см³, Шимичек получал характерную картину пичков и сужение спектральной линии при энергиях накачки около 650 дж. Мы также наблюдали пичковый режим генерации на замороженном растворе Eu (БА), заключенном в капиллярном сосуде (d = 1 мм), при накачке 1200 дж¹⁷. В работах ^{9,10} была получена генерация на растворах Eu (БА) с пипередином, с морфолином, с натрием, с диэтиламином при низкой температуре.

За последние два года появилось несколько сообщений о наблюдении некоторой нерегулярности затухания люминесценции Ец (ТТА), Тb (ТТА), включенных в полиметилметакрилатную матрицу 20-22. При повышении энергии накачки наблюдалось уменьшение длительности люминесценции и появление добавочных максимумов на кривой затухания. Образцы представляли собой полимерные нити (1 - 50 мм, d = 0,25 мм). Авторы относили изменения кривой затухания за счет стимулированного излучения. Однако опыты Брехера и др. ²³ и Кудряшова и др. ²⁴ ставят под сомнение эту интерпретацию. Было обнаружено, что подобные нерегулярности появляются и у ряда хелатов в замороженных спиртовых растворах и не сопровождаются спектральным сужением линии люминесценции, характерным для вынужденного излучения. Эти явления наблюдались в спиртовых растворах Eu (ДБМ)₃, Eu (ТТА)₃ и в растворах Eu (БА)₄ в смеси ЭПА (этанол, изопентан, этиловый эфир 5:5:2) и подробно описаны в работе ²⁵. По-видимому, они связаны не с генерацией, а с поглощением света молекулами, находящимися в возбужденном состоянии.

Заслуживает особого внимания факт получения генерации на жидком хелатном растворе ²⁶. Генерация была обнаружена на растворе Eu-бензоилтрифторацетоната Eu (БТА)₄ в ацетонитриле при комнатной температуре. При работе с сосудом $d \sim 1$ мм авторы наблюдали на осциллограммах типичные пички генерации и спектральное сужение линии 6119 Å от 34 до 0,3 Å. Порог генерации составлял 1700 $\partial \infty$. До последнего времени, как известно, генерацию получали только на твердых веществах и газах. Жидкостные лазеры весьма привлекательны, так как в них возможно сочетать большие концентрации активных молекул с циркуляцией, устраняющей нежелательный нагрев рабочего вещества*). Недавно такой лазер был создан Шимичеком с сотрудниками ³¹. Раствор Eu-орто-хлорбензоилтрифторацетоната в ацетонитриле циркулировал внутри резонатора со скоростью около 100 см/сек при температуре $+10^{\circ}$ С. Пороговая энергия при циркуляции повышалась очень незначительно (\sim на 7%).

Изучение особенностей генерации хелатов представляет большой интерес, так как впервые речь идет о свойствах жидких систем с инверсной заселенностью. В свое время высказывались сомнения в возможности осуществления генерации в вязких средах из-за температурного градиента показателя преломления по толщине образца, возникающего при включении накачки²⁷. Однако опыт показывает, что потери, связанные с этим эффектом, не препятствуют осуществлению генерации. Оценка потерь при однократном прохождении света приводит к значениям 10— 25%. Выходная энергия хелатных лазеров все же невелика. Так, для лазера на Еu (БА) она составляет 1 мдж для сосудов диаметром 1—4 мм²⁸.

^{*)} В августе 1966 г. появилось сообщение А. Лемпики и А. Хеллера о новом жидкостном лазере, в котором рабочим веществом является Nd^{3+} : SeOCl₂³². Выходная энергия этого лазера сравнима с энергиями лучших твердотельных лазеров.

Свойства излучения, генерируемого жидкостными охлажденными системами, в общих чертах оказались весьма сходными со свойствами излучения, генерируемого твердотельными лазерами, хотя особенности растворов и накладывают на них некоторый отпечаток ²⁸. Аномально большое



Рис. 10. Зависимость порога генерации от концентрации раствора Eû (БА) при различных коэффициентах пропускания зеркал: ○ - 6,6%; ●- 0,1%; диаметр сосуда 1 мм 28.

область концентраций, ниже которой не удается получать генерацию, определяется коэффициентом пропускания зеркал. Так, для сосуда диаметром 1 мм при пропускании (1 - r) = 6,6% эта область $N_{\rm RP}$ соответствует $3,4\cdot 10^{18}$ молекул/см³, при $(1-r) = 1\% N_{\rm RD} = 1,1\cdot 10^{18}$ молекул/см³. В более разбавленных растворах генерация не возникает при энергиях накачки вплоть до 3000 дж.

Толщина рабочего слоя в значительной мере определяет и характер генерируемых пичков. В сосуде d = = 1 мм со сферическими зеркалами нанеупорядоченные блюдаются пички (рис. 11). В сосудах d = 4,7 мм характер пичков иной: на некотором временном интервале возникают регулярные незатухающие пички. Такая peryлярность обычно проявляется в случае возникновения одной или нескольких продольных мод. Однако размытость интерферограмм Фабри — Перо показывает, что возможно образование и некоторого числа поперечных мод.



поглощение хелатов приводит к сильной зависимости наблюдаемого порога генерации от толщины слоя рабочего вещества; например, для раствора Ец (БА) при диаметре сосуда $d = 1 \, MM$ порог составляет 650 $\partial \mathcal{H}$, для d = *=*4,7 *мм* порог равен 1250 ∂*ж*. Зависимость порога от концентрации активных молекул выражена слабее. Увеличение концентрации выше определенного критического значения приводит к весьма медленному уменьшению порога (рис. 10). Такой ход концентрационной зависимости находится в согласии с расчетом эффективной полосы накачки как функции концентрации ¹⁶. Критическая



Рис. 11. Осциллограмма генерации раствора Ец (БА) в сосуде диаметром 1,4 мм. Энергия накачки Q = 1200 дж¹⁹.

рах затруднено тем, что их конструктивные особенности не дают возможности получить повторяемость результатов при смене растворов. Лемпики с сотрудниками²⁸ удалось при возбуждении одного и того же образца установить, что в сосуде d = 1 мм в ряде случаев образуется интенсивная аксиальная мода. В других случаях генерируемое излучение сосредоточивалось вблизи стенок сосуда по окружности или в отдельных точках. Такой характер распределения был отнесен авторами за счет возникновения либо набора продольных и поперечных мод, либо цилиндрической моды высокого порядка. Интерферограммы, снятые для сосуда d=1 мм, показывали наличие в генерируемом излучении четырех компонент частот, разнящихся на 0,06 см⁻¹ и соответствующих различным продольным модам.

Приведенные данные по свойствам генерируемого излучения относятся к растворам Ец(БА). Для других хелатов подобных исследований не проводилось, хотя сам факт генерации установлен для целого ряда металлорганических комплексов. В таблице II дается перечень генерирующих редкоземельных хелатов и условий получения генерации (растворитель, температура, минимальный порог генерации).

Пельзя считать, что эти хелаты обладают оптимальными для генераторов свойствами. Чрезвычайно высокий коэффициент поглощения приводит к необходимости работать с высоким уровнем энергии накачки и в то же время с тонкими слоями вещества, не дающими значительных мощностей генерации.

Таблица	П	
---------	---	--

Вещество	Растворитель	t, °U	Порог генерации
Ец (БА) ₄ с пипереди-	Смесь этилового и метило	—1 50°	1()() JH 29
Ец (БА) ₄ с аммиаком	Смесь этилового и метило- вого сниртов 3:1	150	280 d ж 29
Еи (БТА) ₄ с пипереди- пом	Ацетопитрил	-25	1700 дж ²⁶
Ец-трифторацетилаце- тонат с аммиаком	Смесь этилового и метилово- го спиртов 3:1		670 дж ²⁹
Ец (БА) ₄ с диэтилами- ном	Этиловый, метиловый синр- ты	140	9
Еи (БА) ₄ с морфоли- ном	Этиловый, метиловый спир- ты	—140	9
Eu (BA) ₄ c Na	Этиловый, метиловый синр- ты, диметилформамид (15 · 5 · 2)	-140	1000 <i>дж</i> 10
Еu (ДБМ)4	Отиловый, метиловый сппр- ты с добавкой диметил- формамида	140	30

В настоящее время проводятся исследования в направлении синтеза хелатов с более низким коэффициентом поглощения лиганда и с большей эффективностью передачи энергии от лиганда к редкоземельному иону, исследуются растворители, обеспечивающие высокий выход люминесценции. Многочисленные публикации показывают, что возможности расширения круга генерирующих хелатов далеко не исчерпаны.

Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

С. Г. Раутпан, И. И. Собельман, Онтика и спектроскопия 10, 134 (1964).
 Е. J. Schimitschek, Е. G. К. Schwarz, Nature 196, 832 (1962).
 В. И. Быков, ЖӘТФ 43, 2313 (1962); Э. В. И польский, УФН 77, 533 (1962).
 Н. Samelson, A. Lempicki, V. A. Brophy, C. Brecher, J. Chem.

- Phys. 40, 2547 (1964).

- М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., Гостехиздат, 1953.
 Е. V. Sayre, S. Freed, J. Chem. Phys. 24, 1213 (1956).
 H. Samelson, A. Lempicki, J. Chem. Phys. 39, 110 (1963).
 C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, J. Chem. Phys. 42, 1081 (1965).
 L. J. Nugent, M. L. Bhaumik, S. George, S. M. Lee, J. Chem. Phys. 41, 1995 (1996). 1305 (1964́).
- Y. Meyer, R. Astier, J. Simon, Compt. Rend. 259, 4604 (1964).
 M. L. Bhaumik, P. C. Fletcher, L. J. Nugent, S. M. Lee, S. Higa, C. L. Telk, M. Weinberg, J. Phys. Chem. 68, 1490 (1964).
 R. A. Gudmundsen, O. J. Marsh, E. Matovich, J. Chem. Phys. 39, (400) (400).
- 272 (1963).
- В. Б. Кузнецова, диссертация, Минск, 1958.
 В. Кузнецова, А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 2 (1959).
 В. Кузнецова, А. Н. Севченко, Физические проблемы спектроскопии,

- В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, физические прослемы спектроскопии, т. 1, стр. 236, М., Изд-во АН СССР, 1962.
 H. Samelson, A. Lempicki, C. Brecher, J. Chem. Phys. 40, 2553 (1964).
 П. А. Бажулин, Л. Д. Деркачева, Б. Г. Дистанов, Г. В. Пере-гудов, А. М. Прохоров, А. И. Соколовская, Д. Н. Шигорин, Оптика и спектроскопия 18, 526 (1965).
 А. Баторика, К. Баторика, Соколовская, С. Н. Шигорин, Оптика и спектроскопия 18, 526 (1965).

- Оптика и спектроскопия 18, 526 (1905).
 18. А. Lempicki, H. Samelson, Phys. Letts 4, 133 (1963).
 19. E. J. Schimitschek, Appl. Phys. Letts 3, 117 (1963).
 20. N. E. Wolf, R. J. Pressley, Appl. Phys. Letts 2, 152 (1963).
 21. E. H. Huffman, Nature 200, 158 (1963).
 22. E. H. Huffman, Phys. Letts 7, 237 (1963).
 23. C. Brecher, A. Lempicki, H. Samelson, Nature 202, 72 (1964).
 24. П. И. Кудряшов, В. П. Колобков, А. С. Черкасов, Онтика и спекторскоиму 18, 150 (1965). троскопия 18, 150 (1965).
- 25. A. Lempicki, H. Samelson, Appl. Phys. Letts 2, 159 (1963).
 26. H. Samelson, A. Lempicki, C. Brecher, V. Brophy, Appl. Phys. Letts 5, 173 (1964).
- H. Winston, R. A. Gudmundsen, Appl. Opt. 3, 143 (1964).
 A. Lempicki, H. Samelson, C. Brecher, J. Chem. Phys. 41, 1214 (1964).
 R. B. Nehrich, E. J. Schimitschek, J. A. Trias, Phys. Letts 12, 198 (1964).
- 30. A. L'empicki, H. Samelson, C. Brecher, Northeast Electronics Research and Engineering meeting Record (ed. Lewis Winner), New York, 1963, crp. 70. 31. E. J. Schimitschek, R. B. Nehrich, J. A. Trias, Appl. Phys. Letts
- 9, 103, 1966.
- 32. A. Lempicki, A. Heller, Appl. Phys. Letts 9, 108 (1966). A. Heller, Appl. Phys. Letts 9, 106 (1966).