

535.89

**ОПТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ  
НА РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ****Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Число веществ, используемых в качестве активных элементов квантовых генераторов света, в настоящее время весьма велико. Наиболее разнообразны газовые лазеры. Для генерации используется несколько десятков атомов, ионов и простых молекул. Активными центрами твердотельных генераторов служат ионы редких земель в стеклах и кристаллах, а также трехвалентный ион хрома в рубине. Особый класс лазерных материалов составляют полупроводники. В жидкостных лазерах до недавнего времени использовались исключительно ионы редких земель, входящие в состав сложных органических комплексов (хелатов), растворимых в органических растворителях.

В 1966 г. была получена генерация на растворе неодима в хлор-окиси селена<sup>1</sup>.

Во всех перечисленных классах веществ (кроме полупроводников) генерация обусловлена переходами, которые характеризуются более или менее узкими линиями люминесценции, причем в случае оптического возбуждения верхний лазерный уровень всегда метастабилен. Наличие метастабильного уровня и узких линий люминесценции считалось одним из важнейших критериев перспективности вещества к генерации<sup>2-5</sup>. Это мнение, несомненно, тормозило поиск новых активных веществ.

Дискретный набор генерируемых частот, обеспечиваемый совокупностью рассмотренных материалов, охватывает широкую спектральную область.

Однако он весьма ограничен и не удовлетворяет потребностям эксперимента. Возможности плавного смещения частоты, как правило, малы, так как интервал генерируемых частот ограничен шириной линии люминесценции.

Недавно список генерирующих веществ пополнился новым, практически неограниченным классом объектов — растворами органических красителей. В отличие от других лазерных материалов ширина полосы люминесценции красителей очень велика (до 2000 Å), а верхний лазерный уровень лабилен (длительность возбужденного состояния порядка  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  сек). Кроме того, процесс генерации в этих объектах обусловлен вынужденными переходами в основное состояние с того же электронного уровня, который возбуждается в процессе накачки.

Механизм генерации органических красителей описывается схемой двух уширенных (электронно-колебательных) уровней и отличается от трех- и четырехуровневых схем, характеризующих обычные лазерные

материалы. В этом смысле генераторы на органических красителях несколько напоминают полупроводниковые лазеры, хотя физический механизм и свойства генерации у веществ двух этих классов существенно различны.

Возможность получения усиления в растворах сложных молекул впервые отмечена в работе Иванова<sup>6</sup>, выполненной еще до появления оптических квантовых генераторов. Позже аналогичные идеи высказаны применительно к центрам окраски в кристаллах<sup>7</sup>. Принципы получения генерации в рамках электронно-колебательных переходов полусложных молекул типа антрацена обсуждались в работе<sup>8</sup>. Некоторые расчеты свойств генерации, учитывающие наличие колебательной структуры электронных уровней, даны в<sup>9,10</sup>.

В работах, выполненных в 1965 г.<sup>11-14</sup>, произведен детальный теоретический анализ процессов, происходящих при интенсивном возбуждении сложных молекул, и установлено, что они способны генерировать излучение как по трехуровневой, так и по двухуровневой схеме. В этих работах получены простые формулы, необходимые для расчета порога и мощности генерации, и охарактеризованы основные особенности генерации сложных молекул. В частности, была предсказана подтверждавшаяся впоследствии зависимость генерируемой частоты от концентрации активных частиц и коэффициента потерь резонатора. Расчет показал, что порог генерации органических красителей близок к порогу генерации рубина и неодимового стекла.

В работе<sup>15</sup> рассмотрена возможность возбуждения генерации красителей импульсами рубинового лазера. На основе измерения вероятностей переходов для пяти различных фталоцианинов были рассчитаны оптимальные концентрации растворенного вещества, частоты генерируемого излучения, пороговые значения накачки.

В 1966 г. генерация на растворах органических красителей, возбуждаемых моноимпульсами рубинового лазера, была получена независимо в работах<sup>16-18</sup>.

В последующих работах<sup>19,20</sup> произведен подробный анализ требований к веществу, перспективному для генерации, и проведено сравнение теории с результатами эксперимента.

Красители, возбуждаемые моноимпульсами рубинового лазера, генерируют излучение в ближней инфракрасной области. Применение для накачки второй гармоники рубинового и неодимового генераторов позволило получить индуцированное излучение красителей различных длин волн видимого диапазона — от синей до красной области спектра<sup>21-23</sup>. Число генерирующих красителей уже сейчас в несколько раз больше общего числа всех остальных твердых и жидких активных веществ. При лазерном возбуждении генерируют больше 50 молекул разных классов, существенно отличающихся как по строению, так и спектрально-люминесцентным характеристикам.

В 1967 г. удалось получить генерацию нескольких красителей при накачке непосредственно от импульсных ламп<sup>23,24</sup>. Этим доказано, что растворы органических красителей могут использоваться не только для преобразования спектра излучения твердотельных лазеров, но и как самостоятельные высокоэффективные квантовые генераторы света.

Одним из замечательных свойств лазеров на красителях является возможность управления частотой генерируемого излучения. В работах<sup>25,26</sup> экспериментально показано, что при селективных потерях в резонаторе красители способны излучать узкие спектральные линии шириной  $1-2 \text{ \AA}$ , положение которых может варьироваться в пределах широкой полосы люминесценции.

## 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Для возникновения генерации необходимо образовать в среде достаточно высокое усиление. В системе с двумя узкими уровнями при оптической накачке это невозможно<sup>27</sup>. Действительно, коэффициент поглощения такой системы (рис. 1, а)

$$k_{\text{погл}} = \frac{h\nu}{v} (n_1 B_{12} - n_2 B_{21}) = \frac{h\nu}{v} n_1 B_{12} \left( 1 - \frac{n_2}{n_1} \frac{g_1}{g_2} \right) \quad (1)$$

всегда положителен; в формуле (1)  $B_{12}$  и  $B_{21}$  — коэффициенты Эйнштейна ( $B_{12}g_1 = B_{21}g_2$ ),  $g_1$  и  $g_2$  — степени вырождения уровней,  $n_1$  и  $n_2$  — их населенности. В стационарном режиме возбуждения выполняется следующее соотношение<sup>28</sup>:

$$\frac{g_1}{g_2} \frac{n_2}{n_1} = \frac{B_{21}u_{21}}{p_{21} + B_{21}u_{21}} < 1; \quad (2)$$

здесь  $p_{21}$  — суммарная вероятность спонтанных оптических и неоптических переходов  $2 \rightarrow 1$ ,  $u_{21}$  — плотность возбуждающей радиации. При  $u_{21} \rightarrow \infty$  отношение (2) стремится к единице, а коэффициент поглощения (1) — к нулю.

Таким образом, чисто двухуровневая схема для получения генерации непригодна. Ввиду этого обычно используют трех- и четырехуровневые схемы (рис. 1, б и в). По трехуровневой схеме работает рубин, по четырехуровневой — стекла, кристаллы и растворы с редкими землями.

Для трехуровневой схемы характерны следующие основные свойства: наличие эффективного поглощения радиации накачки  $1 \rightarrow 3$ , метастабильность уровня 2, наличие узкой линии испускания в канале генерации  $2 \rightarrow 1$ . Для получения генерации необходимо перевести в метастабильное состояние более половины общего числа активных частиц.

В схеме четырех уровней нижний лазерный уровень 2 расположен значительно выше основного состояния 1 и поэтому число частиц  $n_2$  невелико. Чтобы избежать увеличения  $n_2$  в процессе генерации, необходимо, чтобы уровень 2 обладал очень малым временем жизни. Как и в предыдущем случае, в данной схеме верхний лазерный уровень 3 метастабилен, однако для создания усиления и генерации нет необходимости переводить на него большую часть частиц. Инверсия населенностей обеспечивается уже при небольшом значении  $n_3$ .

В данных схемах верхний лазерный уровень метастабилен и поэтому вероятность вынужденных переходов с этого уровня сравнительно мала. Для рубина она характеризуется коэффициентом Эйнштейна  $B(\nu) \sim 1,5 \cdot 10^2 \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ , для неодимового стекла — коэффициентом  $B(\nu) \sim 1,8 \cdot 10^4 \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ .

Перейдем теперь к оценке возможностей образования усиления в рамках двух существенно расширенных электронных уровней<sup>11-14, 20</sup>. Нижний

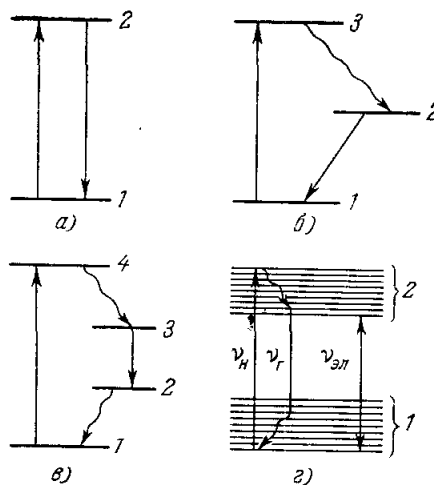


Рис. 1. Схемы уровней энергии.

лазерный уровень — основное электронное состояние, верхний — лабильное (рис. 1, 2). Расширение уровней может быть связано как с взаимодействием со средой, так и с наличием сплошной совокупности колебательных подуровней, свойственных самой молекуле. Коэффициент усиления на частоте  $\nu$  равен

$$k_{21}(\nu) = \kappa_{21}(\nu) \left[ \frac{n_2}{n} - \frac{n_1}{n} \frac{B_{12}(\nu)}{B_{21}(\nu)} \right], \quad (3)$$

где

$$\kappa_{21}(\nu) = \frac{h\nu}{v} n B_{21}(\nu) = n \sigma_{21}(\nu) \quad (4)$$

— предельный коэффициент усиления, осуществляющийся при  $n_2 = n$ ;  $\sigma_{21}(\nu)$  — сечение предельного усиления;

$$B_{21}(\nu) = \int B_{21}(E_2, \nu) \rho_2(E_2) dE_2, \quad (5)$$

$$B_{12}(\nu) = \int B_{12}(E_1, \nu) \rho_1(E_1) dE_1 \quad (6)$$

— коэффициенты Эйнштейна для вынужденного испускания и поглощения, усредненные по всем колебательным подуровням  $E_2$  и  $E_1$ ;  $\rho_1(E_1)$  и  $\rho_2(E_2)$  — функции распределения частиц по подуровням в основном и возбужденном состояниях. Если вероятности перераспределения частиц по подуровням  $E_1$  и  $E_2$  значительно больше вероятностей оптических и неоптических переходов между электронными состояниями, то функции  $\rho_i(E_i)$  соответствуют тепловому равновесию:

$$\rho_i(E_i) = C_i g_i(E_i) e^{-E_i/kT}, \quad (7)$$

где  $g_i(E_i)$  — степени вырождения,  $T$  — температура среды,  $C_i$  — нормирующие множители. Если статистические веса электронных уровней одинаковы, то  $C_1 = C_2$ . Подставляя (7) в (5) и (6), учитывая соотношение между коэффициентами Эйнштейна  $B_{21}(E_2, \nu) g_2(E_2) = B_{12}(E_1, \nu) g_1(E_1)$ , а также равенство  $E_2 = E_1 + h(\nu - \nu_{эл})$ , получим<sup>29</sup>

$$\frac{B_{12}(\nu)}{B_{21}(\nu)} = \frac{C_1}{C_2} e^{-h(\nu_{эл} - \nu)/kT}. \quad (8)$$

Отношение (8) не зависит от ширины основного и возбужденного уровней и, следовательно, при наличии равновесного распределения частиц по подуровням универсально.

Подставляя (8) в (3) и полагая  $C_1 = C_2$ , имеем

$$k_{21}(\nu) = \kappa_{21}(\nu) \left[ \frac{n_2}{n} - \frac{n_1}{n} e^{-h(\nu_{эл} - \nu)/kT} \right]. \quad (9)$$

Согласно (9) усиление на частоте  $\nu$  возникает, если

$$\frac{n_2}{n_1} > e^{-h(\nu_{эл} - \nu)/kT}. \quad (10)$$

Для частот  $\nu \geq \nu_{эл}$  выполнение этого условия сопряжено с образованием инверсной населенности уровней 2 и 1. Однако для частот  $\nu < \nu_{эл}$  подобное требование не обязательно, усиление будет существовать даже при  $n_2$ , меньшем  $n_1$ . Чем больше  $\nu_{эл} - \nu$ , тем ниже необходимые значения  $n_2/n_1$ , тем легче получить усиление.

Чтобы эффект усиления был значительным, активное вещество должно удовлетворять нескольким основным требованиям. Из (3) и (4) следует прежде всего, что наиболее выгодны молекулы, обладающие высоким значением  $\sigma_{21}(\nu)$ . Одновременно с этим величина  $\nu_{эл} - \nu$  должна быть

достаточно велика. Так как частота  $\nu$  не может выходить за пределы полосы люминесценции \*), большие значения  $\nu_{эл} - \nu$  можно обеспечить только для тех молекул, которые обладают очень большой полушириной полосы  $\Delta\nu$ . Большие величины  $\sigma_{21}(\nu)$  и  $\Delta\nu$  реализуются у молекул с большими значениями вероятности спонтанных оптических переходов.

Нужно убедиться, однако, что переход к молекулам с большим значением  $\Delta\nu$  не затруднит накопления частиц на уровне 2 и тем самым не уменьшит значения  $k_{21}(\nu)$ . Расчет  $n_2$  и  $n_1$  для стационарного режима при возбуждении монохроматической радиацией частоты  $\nu_H$  и плотности  $u_H$  достаточно прост. Из уравнений баланса частиц ( $n_1 B_{12}(\nu_H) u_H = n_2 [p_{21} + B_{21}(\nu_H) u_H]$ ,  $n_1 + n_2 = n$ , где  $p_{21}$  — суммарная вероятность спонтанных излучательных и безызлучательных переходов  $2 \rightarrow 1$ ) следует

$$\frac{n_2}{n} = \frac{e^{h(\nu_H - \nu_{эл})/kT}}{\frac{8\pi h \nu_H^3}{v^3} \frac{\Delta\nu}{\eta u_H} \kappa_{21}(\nu_H) + 1 + e^{h(\nu_H - \nu_{эл})/kT}} \quad (11)$$

При выводе (11) вероятность  $p_{21}$  представлена в виде  $p_{21} = A_{21}(\nu_H) \Delta\nu/\eta$  (где  $A_{21}(\nu_H)$  — спектральная вероятность спонтанного испускания на частоте максимума полосы люминесценции  $\nu_H$ ,  $\Delta\nu$  — полуширина полосы,  $\eta$  — квантовый выход люминесценции), а также учтены формула (8) и соотношение между коэффициентами Эйнштейна  $A_{21}(\nu)$  и  $B_{21}(\nu)$ .

Для исследования зависимости коэффициента усиления (9) от полуширины полосы  $\Delta\nu$  с учетом (11) следует положить  $\nu_{эл} - \nu \cong \Delta\nu$  и  $\nu_H - \nu_{эл} \cong \Delta\nu/2$  (возбуждение проводится в максимуме полосы поглощения). Анализ, проведенный при этих предположениях, приводит к следующим результатам. При малых  $\Delta\nu$  ( $h\Delta\nu \ll kT$ ) коэффициент усиления отрицателен. Затем по мере возрастания  $\Delta\nu$  квадратная скобка в (9) становится положительной и увеличивается, стремясь в пределе к единице. Это соответствует возникновению и росту коэффициента усиления вплоть до предельного значения  $\kappa_{21}(\nu)$ . Если возрастание  $\Delta\nu$  не сопровождается уменьшением  $\kappa_{21}(\nu)$ , то молекулы с очень большим значением  $\Delta\nu$  наиболее выгодны. Для некоторых классов молекул рост  $\Delta\nu$  связан с уменьшением  $\sigma_{21}(\nu)$  и, следовательно,  $\kappa_{21}(\nu)$ . В этом случае зависимость  $\kappa_{21}(\nu)$  от  $\Delta\nu$  имеет максимум, который обычно достигается при  $\Delta\nu \sim 1000-2000 \text{ см}^{-1}$ .

Из формул (9) и (11) следует также, что для увеличения усиления следует использовать молекулы с высоким значением  $\eta$  и применять более интенсивные источники возбуждения.

Таким образом, система двух уширенных уровней может обеспечить значительное усиление. Оптимальные условия достигаются в веществах с большой шириной полос люминесценции и наибольшими значениями вероятности спонтанного перехода  $A_{21}$  (или при заданном значении  $\eta$  с наименьшими значениями длительности возбужденного состояния). Этим требованиям лучше всего удовлетворяют органические красители.

Красители представляют собой особый класс сложных органических соединений. Их отличительный признак — высокая поглощательная способность в видимой области спектра<sup>30, 31</sup>. Химическое строение красителей характеризуется сочетанием шестичленных бензольных ( $C_6H_6$ ), пиридиновых ( $C_5H_5N$ ), азиновых ( $C_4H_4N_2$ ) и других колец, а также пятичленных пирольных колец ( $C_4H_5N$ ). Эти кольца могут соединяться между собой

\*) Контур полосы предельного усиления  $\kappa_{21}(\nu)$  пропорционален контуру полосы люминесценции, деленному на  $\nu^3$ <sup>14</sup>. При сильном удалении  $\nu$  от центра полосы значение  $\kappa_{21}(\nu)$  станет очень малым.

либо непосредственно, либо через центральный атом (С, N) или линейную цепь с сопряженными связями —  $(\text{CH} = \text{CH})_n$  —. Атомы водорода в циклической части нередко заменяются радикалами (например, группами  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), что существенно изменяет поглощательную способность красителей и спектральное расположение полос.

Молекулы красителей имеют плоский скелет, лишь группы радикалов иногда выходят из общей плоскости. Структурные формулы некоторых типов красителей приведены на рис. 2.

Большое число красителей способно люминесцировать. Благоприятные условия для люминесценции создаются в тех случаях, когда молекулы красителя могут

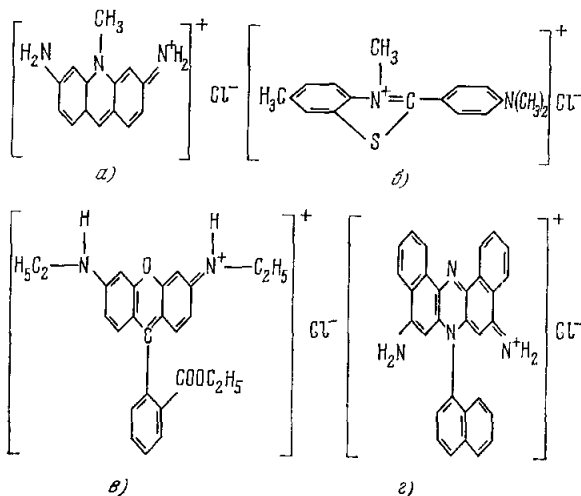


Рис. 2. Структурные формулы некоторых красителей:

а) триафлавин; б) родолиновый желтый; в) родамин 6G; г) магдаловый красный.

ионизоваться или поляризоваться и защищены от взаимных влияний. Эти условия лучше всего осуществляются при низких температурах и в твердых растворах с небольшой концентрацией частиц. Повышение температуры и диффузионные движения, возникающие в жидкостях, несколько ухудшают условия люминесценции. Тем не менее многие растворы с малой вязкостью дают свечение с высоким квантовым выходом.

Спектр поглощения и спектр излучения красителей в видимой области состоит обычно из одной широкой полосы (шириной до  $7000 \text{ см}^{-1}$ ). Типичные спектры поглощения и люминесценции приведены на рис. 3. В соответствии с законом Стокса — Ломмеля полоса излучения всегда сдвинута в сторону длинных волн от полосы поглощения. Во многих случаях соблюдается зеркальная симметрия полос поглощения и люминесценции<sup>31</sup>. Контуры этих полос связаны между собой универсальным соотношением<sup>29, 32</sup>

$$\frac{W_{\text{л}}(\nu)}{k_{\text{погл}}(\nu)} = C\nu^3 e^{h(\nu_{\text{эл}} - \nu)/kT}, \quad (12)$$

где  $C$  — постоянная, зависящая от условий возбуждения. Соотношение (12) позволяет определять вид функции  $W_{\text{л}}(\nu)$  по измеренной функции  $k_{\text{погл}}(\nu)$  и наоборот.

Наиболее важное свойство красителей — чрезвычайно высокая величина сечения предельного усиления  $\sigma_{21}(\nu)$ . Обычно она составляет около  $10^{-15} \text{ см}^2$  ( $B_{21}(\nu_{\text{л}}) \sim 10^7 \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ ), что почти на пять порядков больше, чем у  $R_1$ -линии рубина. Это позволяет получать значительные усиления даже при небольшой населенности верхнего уровня. Так, например, при  $\sigma \sim 0,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ ,  $\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для создания коэффициента усиления, равного  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , достаточно, согласно (9), перевести на возбужденный уровень всего 2% всех частиц. Если  $\eta \cong 0,5$ ,  $\nu_{\text{н}} - \nu_{\text{эл}} \sim 500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\kappa_{21}(\nu_{\text{л}})/\kappa_{21}(\nu_{\text{н}}) \sim 10$ , то относительная населенность  $n_2/n$ ,

равная 0,02, достигается при  $u_n \sim 0,4 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ . Это примерно такая же плотность, которая необходима для создания аналогичного усиления в рубине, если производить его накачку зеленой монохроматической линией. Приведенные данные показывают, что красители должны обладать весьма низким порогом генерации.

Эффективность накачки красителей существенно связана не только с плотностью, но и с расположением частоты облучающей радиации на контуре полосы поглощения. Согласно (11) увеличение  $\nu_n - \nu_{эл}$  приводит

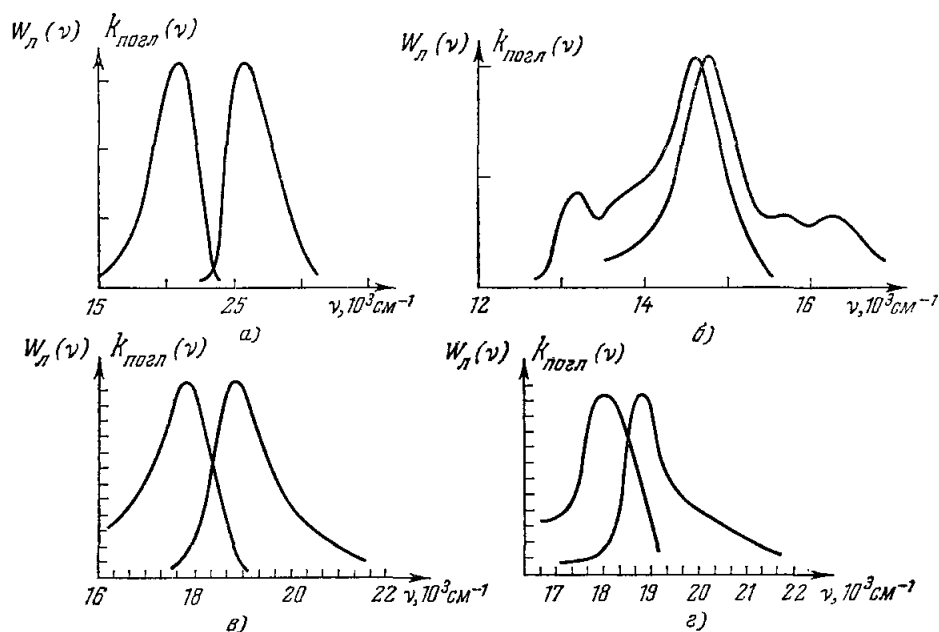


Рис. 3. Типичные спектры поглощения (справа) и люминесценции красителей: а) 3-аминофталимид в этаноле; б) фталоцианин Mg в кинолине; в) родамин 6G в ацетоне; г) эозин В-экстра в изоамиловом спирте.

к росту  $n_2$ . Однако переход  $\nu_n$  за пределы максимума полосы поглощения приведет к снижению эффективности поглощения. Поэтому существует оптимальное значение  $\nu_n$ , при котором заданная плотность накачки  $u_n$  обеспечивает максимальное значение  $n_2$  и, следовательно,  $k_{21}(\nu)$ . Значение  $\nu_n^{\text{опт}}$  зависит от  $u_n$ . При небольших  $u_n$  возбуждение целесообразно проводить, как правило, в максимуме полосы поглощения. При увеличении  $u_n$  значение  $\nu_n^{\text{опт}}$  смещается в коротковолновую область. Для примера на рис. 4 приведены зависимости  $n_2/n$  от положения частоты возбуждающего света на полосе поглощения вещества при разных интенсивностях накачки.

Из (11) следует, что предельная населенность верхнего уровня, достигаемая при  $u_n \rightarrow \infty$ ,

$$\left(\frac{n_2}{n}\right)_{\text{пред}} = \frac{1}{1 + e^{-h(\nu_n - \nu_{эл})/kT}} \quad (13)$$

может быть очень велика. При  $h(\nu_n - \nu_{эл}) \ll kT$ , т. е. в схеме двух узких уровней, она равна 0,5, однако уже при  $h(\nu_n - \nu_{эл}) \sim 1000 \text{ см}^{-1}$  достигает 0,993. Таким образом, у органических красителей возможно

не только образование усиления на отдельных электронно-колебательных переходах, но и перевод почти всех частиц в возбужденное состояние.

Рассмотрим теперь спектральные свойства коэффициента усиления (9). Их можно найти, определяя экспериментально вид функции  $\kappa_{21}(\nu)$ , пропорциональной  $W_{\Sigma}(\nu)/\nu^3$ . На рис. 5, а приведены результаты расчета  $k_{21}(\nu)$  по формуле (9) при разных  $n_2/n$ . Отрицательные значения  $k_{21}(\nu)$  соответствуют поглощению, положительные — усилению. С ростом  $n_2/n$  происходит не только уменьшение поглощения и увеличение усиления, но и изменение формы и положения полос. Максимумы полос смещаются

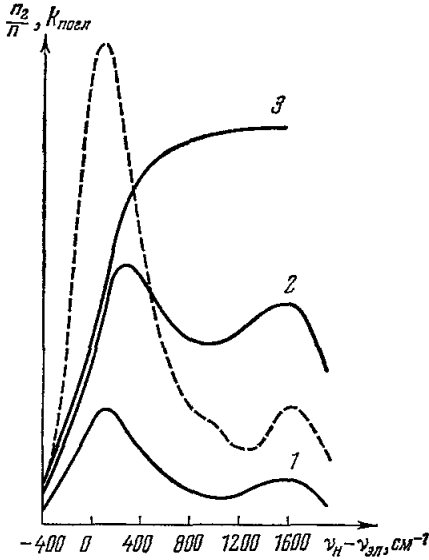


Рис. 4. Зависимость  $n_2/n$  от  $\nu_n - \nu_{эл}$  при разных плотностях возбуждающего света.

Плотность накачки возрастает от 1 к 3. Контур поглощения красителя дан штриховой линией.

и ниже температура. При комнатных температурах и  $\nu_n - \nu_{эл} > 500 \text{ см}^{-1}$  функции  $k_{21}^{\max}(\nu)$  и  $\kappa_{21}(\nu)$  практически совпадают. Если же  $\nu_n - \nu_{эл} \leq 0$ , то функции  $k_{21}^{\max}(\nu)$  и  $\kappa_{21}(\nu)$  существенно различаются (см. рис. 5).

Рассмотрим теперь возбуждение красителя излучением широкого спектрального состава. Усиление можно получить и в этом случае. Допустим, что спектральная плотность облучающей радиации  $u_n(\nu)$  слабо изменяется в пределах полос поглощения и испускания. Вероятности прямых и обратных вынужденных переходов равны  $B_{12}u_n(\nu)$  и  $B_{21}u_n(\nu)$ , где  $B_{ij} = \int B_{ij}(\nu) d\nu$ . По аналогии с (11) нетрудно получить

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\beta}{\frac{8\pi h \nu_{\Sigma}^3}{\nu^3} \frac{1}{\eta u_n(\nu)} + 1 + \beta}, \quad (15)$$

где  $\beta = B_{12}/B_{21}$  — величина, равная отношению площадей полос поглощения и люминесценции, нормированных к единице в максимуме. Согласно (15) населенности уровней не зависят ни от длительности возбужденного состояния, ни от ширины полос. Коэффициент усиления определяется формулой (9).

в область коротких длин волн. При переводе всех частиц в возбужденное состояние поглощение исчезает, а спектр усиления совпадает со спектром люминесценции, деленным на  $\nu^3$ . На рис. 5, б приведено аналогичное построение для спектров поглощения и усиления люминесценции с двумя максимумами. Как видно из рисунка, соотношение величин максимумов усиления существенно зависит от  $n_2$ . При малых  $n_2$  коротковолновый максимум меньше длинноволнового, при больших — наоборот.

Максимальный коэффициент усиления  $k_{21}^{\max}(\nu)$ , достигаемый при  $u_n \rightarrow \infty$ , вообще говоря, не совпадает с предельной величиной  $\kappa_{21}(\nu)$ . Он равен

$$k_{21}^{\max}(\nu) = \frac{1}{1 + e^{-h(\nu_n - \nu_{эл})/kT}} \times \kappa_{21}(\nu) [1 - e^{-h(\nu_n - \nu)/kT}]. \quad (14)$$

Значение  $k_{21}^{\max}(\nu)$  тем ближе к  $\kappa_{21}(\nu)$ , чем больше разность  $\nu_n - \nu_{эл}$ .



Из (15) следует, что спектральная плотность радиации накачки, необходимая для перевода 2% всех частиц в возбужденное состояние при  $\beta = 1$ ,  $\eta = 0,5$ ,  $\nu_{II} \sim 18\,000\text{ см}^{-1}$ , равна  $\sim 10^{-3}\text{ эрг}\cdot\text{см}^{-3}\text{см}^{-1}$ . Она получается с помощью стандартных импульсных ксеноновых ламп. В области  $18\,000\text{ см}^{-1}$  такое значение плотности  $u_{II}(\nu)$  соответствует планковскому излучателю с температурой  $\sim 8000^\circ\text{ К}$ .

Генерация красителей по двухуровневой схеме может осложниться вредным влиянием дополнительных уровней, изображенных на рис. 6. Нечетными цифрами обозначены синглетные, четными — триплетные состояния. Накачка и усиление локализованы в канале  $1 \leftrightarrow 3$ . При расчетах нужно учитывать переходы  $3 \rightarrow 5$ , дезактивацию уровня 3 при переходах  $3 \rightarrow 2$ , переходы  $2 \rightarrow 4$  и  $2 \rightarrow 1$ . Дезактивация триплетного состояния 2 происходит, как правило, неоптическим путем, причем в некоторых молекулах вероятность  $p_{21}$  может быть очень велика. Коэффициент усиления с учетом поглощения в каналах  $3 \rightarrow 5$  и  $2 \rightarrow 4$  равен

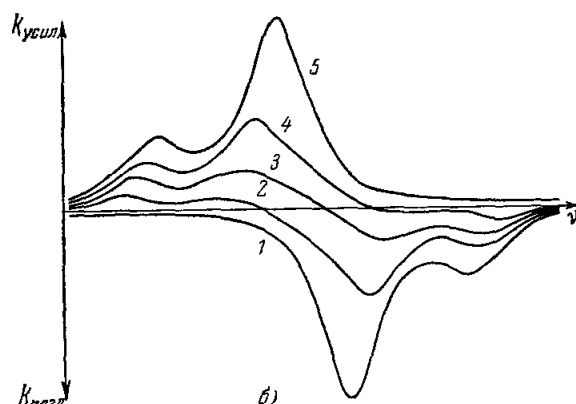
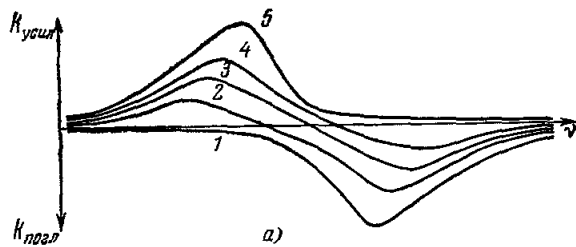


Рис. 5. Зависимость полос поглощения и усиления от  $n_2/n$  при разной форме спектров:

1 —  $\frac{n_2}{n} = 0$ ; 5 —  $\frac{n_2}{n} = 1$ ; 2—4 — промежуточные случаи.

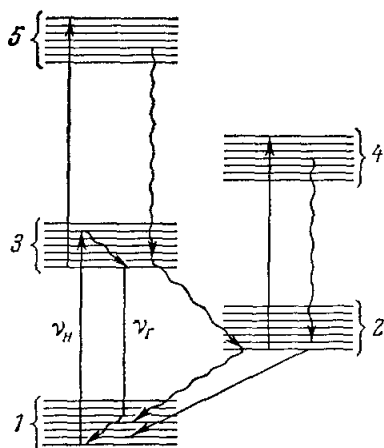


Рис. 6. Схема уровней энергии, учитывающая триплетные состояния.

$2 \rightarrow 4$  и накопление частиц на уровне 2 могут значительно уменьшить  $k_{31}(\nu)$ . При  $c \geq 1$  усиление вообще невозможно. Поглощение в канале

$$k_{31}(\nu) = \frac{h\nu}{\nu} [n_3 B_{31}(\nu) - n_1 B_{13}(\nu) - n_3 B_{35}(\nu) + n_5 B_{53}(\nu) - n_2 B_{24}(\nu) + n_4 B_{42}(\nu)]. \quad (16)$$

Поскольку вероятности неоптической дезактивации уровней 4 и 5 обычно велики,  $n_3$  и  $n_5$  малы, и, следовательно, четвертое и пятое слагаемые (16) можно не учитывать. В этом приближении

$$k_{31}(\nu) = \kappa_{31}(\nu) \left[ \frac{n_3}{n} (1 - c) - \frac{n_1}{n} e^{-a} - \frac{n_2}{n} d \right], \quad (17)$$

где  $\kappa_{31}(\nu) = B_{31}(\nu) n h \nu_{31} / \nu = \sigma_{31}(\nu) n$  — предельный коэффициент усиления,  $a = h(\nu_{31} - \nu) / kT$ ,  $c = B_{35}(\nu) / B_{31}(\nu)$ ,  $d = B_{24}(\nu) / B_{31}(\nu)$ . Наличие переходов  $3 \rightarrow 5$ ,

$2 \rightarrow 4$  характерно для сложных молекул и неоднократно исследовалось<sup>33-35</sup>. Однако оно существенно только при больших  $n_2$ .

Для оценки влияния триплетного уровня на коэффициент усиления  $k_{31}(\nu)$  необходимо найти  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ . Будем считать, что плотность возбуждаемой радиации равномерна по спектру. Для простоты положим  $\beta = 1$ , т. е.  $B_{12} = B_{21} = B$ . Решение кинетических уравнений баланса для прямоугольного импульса облучения имеет вид<sup>36</sup>

$$\frac{n_1}{n} = e^{-\alpha_2 t} [C_1 (p_{31} + p_{32} - \alpha_2) - C_2 (p_{31} + p_{32} - \alpha_1) e^{-\alpha_1 t}] + D (p_{31} + p_{32} + Bu_n), \quad (18)$$

$$\frac{n_3}{n} = [e^{-\alpha_2 t} (C_1 - C_2 e^{-\alpha_1 t}) + D] Bu_n, \quad (19)$$

$$\frac{n_2}{n} = 1 - \frac{n_1}{n} - \frac{n_3}{n}, \quad (20)$$

где  $D = p_{21}/y$ ,  $y = p_{21}(p_{31} + 2Bu_n) + p_{32}(p_{21} + Bu_n)$ ,  $\alpha_1 = \sqrt{z^2 - 4y}$ ,  $\alpha_2 = (z - y)/2$ ,  $z = p_{31} + p_{32} + p_{21} + 2Bu_n$ . Постоянные  $C_1$  и  $C_2$  определяются начальными условиями.

Изменение населенностей во времени определяется прежде всего параметрами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . При  $\alpha_1 > \alpha_2$ , что для красителей обычно справедливо, процесс перераспределения частиц по электронным уровням развивается следующим образом. Вначале за время  $t_1 \sim 1/\alpha_1$  происходит быстрое накопление частиц на уровне 3. Затем вплоть до момента  $t_2 \sim 1/\alpha_2$  происходит постепенное увеличение  $n_2$  и уменьшение  $n_3$ . Функция  $n_3(t)$  имеет максимум. В области максимума для оценки  $n_3$  можно пользоваться формулой (15), где  $\eta = A_{31}/(p_{31} + p_{32})$ , т. е. не учитывать влияния метастабильного уровня.

При  $t \gg t_2$  устанавливается стационарный режим:

$$\frac{n_3}{n} = \frac{Bu_n}{p_{31} + p_{32} + Bu_n (2 + p_{32}/p_{21})}, \quad (21)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{Bu_n p_{32}/p_{21}}{p_{31} + p_{32} + Bu_n (2 + p_{32}/p_{21})}, \quad (22)$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_{31} + p_{32} + Bu_n}{p_{31} + p_{32} + Bu_n (2 + p_{32}/p_{21})}. \quad (23)$$

Подставляя (21)–(23) в (17), получаем

$$k_{31}^{\text{ст}}(\nu) = \kappa_{31}(\nu) \frac{Bu_n \{1 - [c + e^{-a} + d(p_{32}/p_{21})]\} - (p_{31} + p_{32}) e^{-a}}{p_{31} + p_{32} + Bu_n (2 + p_{32}/p_{21})}. \quad (24)$$

В стационарном режиме создание усиления возможно только при выполнении условий

$$c + e^{-a} + d \frac{p_{32}}{p_{21}} < 1 \quad (25)$$

и

$$Bu_n > \frac{(p_{31} + p_{32}) e^{-a}}{1 - [c + e^{-a} + d(p_{32}/p_{21})]}. \quad (26)$$

Максимальная величина стационарного усиления может быть достигнута при  $u_n \rightarrow \infty$ . Она равна

$$k_{31}^{\text{ст. max}}(\nu) = \kappa_{31}(\nu) \frac{1 - [c + e^{-a} + d(p_{32}/p_{21})]}{2 + p_{32}/p_{21}}. \quad (27)$$

Согласно (24)–(26) величина усиления существенно зависит от поглощения света в системе триплетных уровней (переходы  $2 \rightarrow 4$ ). Если отношение  $p_{32}/p_{21}$  велико (что справедливо для многих красителей), то даже

очень малые величины  $d$  приведут к значительному уменьшению усиления и возрастанию накачки, необходимой для достижения заданного значения  $k_{31}$  ( $v$ ). Если же  $d \ll p_{21}/p_{32}$ , то поглощение  $2 \rightarrow 4$  можно не учитывать. В этом случае вредное влияние триплетного уровня будет проявляться только при накоплении на нем значительного числа частиц. Этот эффект особенно существен при больших  $p_{32}/p_{21}$  и может приводить к значительному уменьшению усиления.

Если  $p_{32}/p_{21}$  и  $d$  велики, то заметное усиление может быть обеспечено только в нестационарном режиме — в промежутке времени между моментами  $t'_1 > 1/\alpha_1$  и  $t'_2 < 1/\alpha_2$ . Величина этого промежутка зависит от интенсивности накачки. При малых накачках  $1/\alpha_1 \simeq 1/(p_{31} + p_{32})$ ,  $1/\alpha_2 = 1/p_{21}$ . При  $u_n \rightarrow \infty$   $1/\alpha_1 \rightarrow 1/2Vu_n$ ,  $1/\alpha_2 \rightarrow 2/p_{32}$ .

Таким образом, наличие интенсивной конверсии  $3 \rightarrow 2$  не только уменьшает (или делает невозможным) усиление в стационарном режиме, но и приводит к сокращению промежутка времени, в течение которого может наблюдаться нестационарное усиление. Для генерации следует выбирать молекулы с большим значением  $p_{21}$  и малым значением  $p_{32}$ . Во всех случаях следует избегать молекул, обладающих заметным триплет-триплетным поглощением на частоте генерации.

### 3. РАСЧЕТ ПОРОГА И МОЩНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ <sup>37,20</sup>

Рассмотрим раствор красителя, помещенного внутрь резонатора с селективными потерями. Для накачки используется монохроматическая радиация частоты  $\nu_n$ . Частота генерируемого излучения  $\nu_r$  однозначно задается свойствами резонатора. Генерация начнется после того, как коэффициент усиления (17) на частоте  $\nu_r$  сравняется с коэффициентом потерь \*). В дальнейшем равенство коэффициента потерь и коэффициента усиления сохранится, т. е. будет выполняться условие генерации

$$n_3(1-c) - n_1 e^{-a} - n_2 d - n\delta, \quad (28)$$

где  $\delta = k_{\text{пот}}/k_{31}(\nu_r)$ .

Населенности уровней  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  в процессе генерации можно найти, решая уравнение (28) совместно с уравнениями

$$n = n_1 + n_2 + n_3, \quad (29)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = p_{32}n_3 - p_{21}n_2. \quad (30)$$

Это дает

$$\frac{n_3}{n} = \frac{\delta + e^{-a}}{G} \left[ p_{21} + \frac{(e^{-a} - d) p_{32}}{1 - c + e^{-a}} e^{-\alpha t} \right] - \frac{(e^{-a} - d) n_2(0)}{1 - c + e^{-a}}, \quad (31)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\delta + e^{-a}}{G} p_{32} (1 - e^{-\alpha t}) + n_2(0), \quad (32)$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1}{G} \left[ (1 - c - \delta) p_{21} - (\delta + d) p_{32} + \frac{(\delta + e^{-a})(1 - c + d) p_{32}}{1 - c + e^{-a}} e^{-\alpha t} \right] - \frac{(1 - c + d) n_2(0)}{1 - c + e^{-a}}, \quad (33)$$

где

$$\alpha = \frac{G}{1 - c + e^{-a}}, \quad (34)$$

$$G = (e^{-a} - d) p_{32} + p_{21} (1 - c + e^{-a}); \quad (35)$$

\*) Это справедливо для резонаторов с малой базой  $L$ . Если  $L$  велико, то необходимо некоторое время  $t_0$  для развития генерации. При больших усилениях оно равно приближенно  $(3 \div 5) L/v$ , где  $L/v$  — время, необходимое свету для прохождения расстояния  $L$ . При  $L \sim 10$  см  $t_0 \sim 10^{-9}$  сек.

$n_2(0)$  — число частиц, накопившихся на триплетном уровне в период, предшествующий началу генерации. При больших интенсивностях облучения, достигаемых в моноимпульсе рубинового лазера, время разгорания очень мало и поэтому  $n_2(0)$  практически равно нулю.

При малых  $n_2(0)$  населенности уровней, соответствующие режиму генерации, не зависят от интенсивности накачки. При небольших  $u_n$  значения  $n_2(0)$  могут оказаться заметными, а зависимости  $n_1(u_n)$ ,  $n_2(u_n)$  и  $n_3(u_n)$  существенными.

Величину мощности генерации (в расчете на единицу объема)

$$W_\Gamma = [B_{31}(v_\Gamma)n_3 - B_{13}(v_\Gamma)n_1]u_n h\nu_\Gamma \quad (36)$$

можно найти из уравнения баланса частиц на уровне 3:

$$\frac{dn_3}{dt} = B_{13}(v_n)u_n(n_1 - n_3e^{-b}) - B_{31}(v_\Gamma)u_\Gamma[n_3(1+c) - n_1e^{-a}] - (p_{31} + p_{32})n_3, \quad (37)$$

где  $b = h(v_n - \nu_{эл})/kT$ . С учетом (31) — (33) получим

$$W_\Gamma = h\nu_\Gamma \left\{ B_{13}(v_n)u_n \left[ n_1 \left( 1 - \frac{(e^{-a}-d)e^{-b}}{1-c+d} \right) - n \frac{(\delta+d)e^{-b}}{1-c+d} \right] - \frac{p_{31}+p_{32}}{1-c+d} [n(\delta+d) + n_1(e^{-a}-d)] + \frac{n(\delta+e^{-a})(e^{-a}-d)p_{32}e^{-at}}{1-c+e^{-a}} \right\} \frac{n(\delta+d) + n_1[ce^{-a}-d(1+e^{-a})]}{n(\delta+d)(1+c) + n_1[2ce^{-a}-d(1+e^{-a}+c)]}, \quad (38)$$

причем  $n_1$  задано выражением (33).

Формула (38) позволяет оценить зависимости мощности генерации как от параметров системы  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $p_{31}$ ,  $p_{32}$ ,  $B_{13}(v_n)$ , так и от внешних параметров: плотности возбуждающей радиации  $u_n$ , коэффициента потерь резонатора, концентрации частиц, а также времени.

На первом этапе исследования целесообразно отвлечься от накопления частиц на триплетном уровне 2. Это справедливо для молекул, у которых  $p_{32} \ll p_{21}$ . В таком случае  $n_1 = n(1-c-\delta)/(1-c+e^{-a})$ ,  $n_2 = 0$ ,  $n_3 = n(\delta+e^{-a})/(1-c+e^{-a})$ ,

$$W_\Gamma = nh\nu_\Gamma \frac{1-e^{-(a+b)}-\delta(1+e^{-b})-c}{1+e^{-a}-c} B_{13}(v_n)(u_n - u_n^{\text{пор}}) \frac{\delta(1+e^{-a})+ce^{-a}}{\delta(1+e^{-a})+c(\delta+2e^{-a})}, \quad (39)$$

где

$$u_n^{\text{пор}} = \frac{8\pi h\nu_n^3}{v^3} \frac{\Delta\nu}{\eta} \frac{\kappa_{13}(v_n)}{\kappa_{13}(v_n)} \frac{\left[ e^{-h(v_n-v_\Gamma)/kT} + \frac{k_{\text{пор}}}{n\sigma(v_\Gamma)} e^{-h\Delta\nu_M/2kT} \right]}{1 - e^{-h(v_n-v_\Gamma)/kT} - [1 + e^{-h(v_n-\nu_{эл})/kT}] \frac{k_{\text{пор}}}{n\sigma(v_\Gamma)} - c} \quad (40)$$

— пороговое значение плотности возбуждающей радиации,  $\Delta\nu$  — полуширина полосы люминесценции,  $\Delta\nu_M$  — расстояние между максимумами полос поглощения и люминесценции,  $\nu_n$  — значение частоты в максимуме полосы люминесценции,  $\eta$  — квантовый выход люминесценции в полосе  $1 \rightarrow 3$ , равный  $A_{31}/(p_{31} + p_{32})$ . Мы допустили здесь, что спектры поглощения и люминесценции зеркально симметричны.

В рассматриваемом случае населенности уровней и мощности генерации постоянны во времени. Если  $u_n$  будет зависеть от  $t$ , то  $n_3$  и  $n_1$  останутся неизменными, а форма импульса генерации воспроизведет форму импульса накачки. Этот вывод хорошо подтверждается экспериментом.

Из (40) следует, что оптимальное значение  $\nu_n$  несколько больше частоты максимума полосы поглощения, определяемого видом функции  $B_{13}(v)$ . Переход в область возбуждения, близкую к  $\nu_{эл}$  и особенно к  $\nu_\Gamma$ ,

крайне невыгоден, так как сопровождается резким увеличением порога и снижением мощности генерации.

Зависимости порога от  $\nu_r$  для одной из форм полосы люминесценции и разных значений  $\delta$  приведены на рис. 7<sup>12</sup>. Оптимальное значение  $\nu_r$  лежит на длинноволновом краю полосы. Чем меньше  $k_{\text{пот}}/n$ , тем меньше  $\nu_r^{\text{опт}}$ . Перестройка частоты генерации может привести к существенному изменению  $u_{\text{н}}^{\text{пор}}$ . Однако при заметном превышении порога мощность генерации слабо зависит от  $\nu_r$  (кроме случая аномально больших  $c$ ). Зависимость  $W_r$  от  $\nu_{\text{н}}$  значительно больше.

Зависимость порога от  $k_{\text{пот}}/n$  при малых  $\delta$  линейна. При большом увеличении  $k_{\text{пот}}$ , которое может произойти в результате перегрева и замутнения раствора, знаменатель (40) стремится к нулю,  $u_{\text{н}}^{\text{пор}}$  — к бесконечности. В результате происходит срыв генерации.

Если бы квантовый выход люминесценции не зависел от концентрации, то при увеличении  $n$  происходило бы снижение порога и увеличение мощности генерации.

В реальных случаях при больших  $n$  начинается концентрационное тушение люминесценции, уменьшение  $\eta$  и быстрое увеличение порога. Ввиду этого имеется оптимальное значение концентрации  $n$  (в интервале  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Уменьшение температуры сопровождается уменьшением  $u_{\text{н}}^{\text{пор}}$  и увеличением  $W_r$ .

Порог и мощность генерации красителей существенно зависят от свойств молекулы и прежде всего от полуширины полос  $\Delta\nu$ , расстояния между максимумами полос  $\Delta\nu_{\text{м}}$  и квантового выхода люминесценции  $\eta$ . Для оценки положим  $\nu_{\text{н}} \sim \nu_{\text{погл}}$ ,  $\nu_r - \nu_{\text{н}} \sim \Delta\nu/2$ ,  $\nu_{\text{н}} \sim 13\,000 \text{ см}^{-1}$ ,  $c = 0$ ,  $\exp(-h\Delta\nu/2kT) \ll 1$ ,  $\exp(-h\Delta\nu_{\text{м}}/2kT) \ll 1$ . Тогда

$$u_{\text{н}}^{\text{пор}} = 0,01 \frac{\Delta\nu}{\eta} \frac{\kappa_{13}(\nu_{\text{л}})}{\kappa_{13}(\nu_{\text{н}})} \frac{e^{-h\Delta\nu/2kT} + \frac{k_{\text{пот}}}{n\sigma(\nu_r)} e^{-\Delta\nu_{\text{м}}/2kT}}{1 - k_{\text{пот}}/n\sigma(\nu_r) - c}, \quad (41)$$

причем  $\Delta\nu$  выражено в  $\text{см}^{-1}$ . Если бы в (41) не было множителя  $\kappa_{13}(\nu_{\text{л}})/\kappa_{13}(\nu_{\text{н}})$ , то оптимальное значение  $\Delta\nu$  было бы близко к  $2kT$ . Однако этот множитель по мере роста  $\Delta\nu$  также уменьшается, и поэтому оптимальное значение  $\Delta\nu_{\text{опт}}$  значительно больше. Можно считать, что для уменьшения порога выгоднее всего использовать молекулы с наибольшими значениями  $\Delta\nu$  и  $\Delta\nu_{\text{м}}$ . Величина порога обратно пропорциональна  $\eta$ . Поглощение генерируемой радиации в канале 3  $\rightarrow$  5, учитываемое величиной  $c = B_{35}(\nu_r)/B_{31}(\nu_r)$ , может иметь существенное значение в случае, когда  $c$  близко к единице.

Формула (41) позволяет оценить численные значения порога. В типичных случаях  $\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\kappa_{13}(\nu_{\text{л}})/\kappa_{13}(\nu_{\text{н}}) \sim 0,01$ ,  $k_{\text{пот}} < 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $n\sigma(\nu_r) > 20 \text{ см}^{-1}$ . Тогда  $u_{\text{н}}^{\text{пор}} \sim 0,01/\eta$ . Даже при  $\eta \sim 10^{-4}$ , т. е. для нелюминесцирующих молекул,  $u_{\text{н}}^{\text{пор}} \sim 10^2 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ . Так как значение  $u_{\text{н}}$ ,

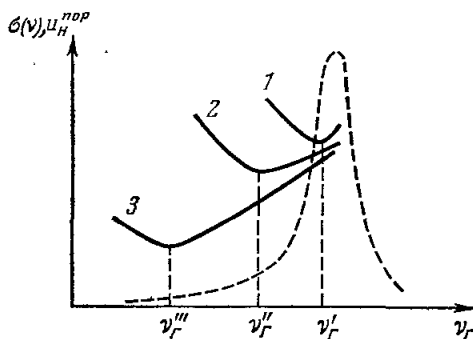


Рис. 7. Контур предельного усиления (штриховая кривая) и вид функции  $u_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu_r)$  при разных значениях  $k_{\text{пот}}/n$ .

При переходе от 1 к 3  $k_{\text{пот}}/n$  уменьшается в 3 раза.

создаваемое в моноимпульсном рубиновом генераторе,  $\sim 10^4$  эрг·см<sup>-3</sup>, генерация возможна даже при таких неблагоприятных условиях. Для хорошо люминесцирующих молекул значение  $u_n^{\text{пор}}$  на несколько порядков меньше  $u_n$ .

Если  $u_n \gg u_n^{\text{пор}}$ , то выражение (39) для мощности генерации сильно упрощается. Из него следует, что при правильном выборе  $\nu_n$  и  $\nu_r$  все красители с большим  $\Delta\nu$  обладают близкими значениями  $W_r$ . Этот результат также хорошо согласуется с опытом.

Рассмотрим теперь вещества, у которых за время импульса накачки происходит накопление частиц на уровне 2. Эти вещества легко отличить экспериментально, изучая временные характеристики люминесценции и способность к просветлению под действием падающей радиации. Допустим, что  $|e^{-a} - d| p_{32} \gg p_{21}$ . Если положить, кроме того,  $e^{-a} \ll 1$ ,  $e^{-b} \ll 1$ ,  $c = 0$ , то из (31)–(33) следует

$$\frac{n_3}{n} = (\delta + e^{-a}) e^{(d - e^{-a}) p_{32} t}, \quad (42)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\delta + e^{-a}}{d - e^{-a}} [e^{(d - e^{-a}) p_{32} t} - 1], \quad (43)$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{d + \delta - (\delta + e^{-a})(1 + d) e^{(d - e^{-a}) p_{32} t}}{d - e^{-a}}. \quad (44)$$

По мере увеличения  $t$  происходит увеличение  $n_2$  и уменьшение  $n_1$ . Направление изменения  $n_3$  определяется знаком разности  $d - e^{-a}$ . Влияние накопления частиц на уровне 2 особенно существенно при больших  $d$ , т. е. при значительном поглощении радиации метастабильными частицами.

В этом случае, согласно (38), уменьшение  $n_1$  во времени будет приводить к быстрому ослаблению генерации, а затем и к ее прекращению. Предельное значение  $n_1$ , при котором генерация еще возможна, нетрудно определить, приравнявая (38) нулю. Это дает в том же приближении

$$n_1^{\text{min}} = \frac{(p_{31} + p_{32})(d + \delta) + (1 + d)(\delta + e^{-a})(d - e^{-a}) p_{32} e^{(d - e^{-a}) p_{32} t}}{B_{13}(\nu_n) u_n (1 + d) + (p_{31} + p_{32})(d - e^{-a})} n. \quad (45)$$

Приравнявая выражения (44) и (45), можно найти момент срыва генерации:

$$t_{\text{пред}} = \frac{1}{(d - e^{-a}) p_{32}} \ln \frac{(d + \delta) B_{13}(\nu_n) u_n}{(\delta + e^{-a}) [B_{13}(\nu_n) u_n (1 + d) + (p_{31} + p_{32})(d - e^{-a}) + p_{32}(d - e^{-a})^2]}. \quad (46)$$

Если  $t_{\text{пред}}$  значительно превышает время импульса накачки  $\Delta t$ , то накопление частиц на метастабильном уровне не оказывает заметного влияния на процесс генерации. Наоборот, при  $t_{\text{пред}} \ll \Delta t$  генерация прекращается задолго до окончания импульса накачки. В этом случае мощность генерации будет очень мала, а коэффициент полезного действия низок. Необходимо также, чтобы  $t_{\text{пред}}$  было больше  $t_0 \cong (3 - 5) L/\nu$ , так как в противном случае генерация вообще не разовьется и будет наблюдаться лишь усиленная люминесценция.

В табл. I приведены результаты расчета  $p_{32} t_{\text{пред}}$  при разных  $d$  и  $p_{32}/B_{13}(\nu_n) u_n$ .

При некоторых параметрах системы значение  $t_{\text{пред}}$  оказывается отрицательным. Для таких систем генерация принципиально невозможна (даже в начальный момент времени). Условие осуществимости генерации

для  $d > e^{-a}$  имеет вид

$$B_{13}(v_H) u_H > \frac{(\delta + e^{-a}) [(p_{31} + p_{32})(d - e^{-a}) + p_{32}(d - e^{-a})^2]}{d - e^{-a} - d(\delta + e^{-a})}. \quad (47)$$

Для больших  $d$  генерация возможна только при очень сильных накачках, обеспечивающих компенсацию снижения коэффициента усиления за счет переходов  $2 \rightarrow 4$ . Для малых  $d$  генерация возможна при сравнительно небольших  $u_H$ . В этом случае генерация прекращается только при очень сильном обеднении нижнего уровня.

Рассмотрим данные табл. I применительно к моноимпульсному режиму возбуждения ( $B_{13}(v_H) u_H \sim 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\Delta t \sim 10^{-8} \text{ сек}$ ). Если, например,  $d \sim 1$ , то в интервале значений  $p_{32}$  от 0 до  $10^{10} \text{ сек}^{-1}$   $t_{\text{пред}} \approx 2/p_{32}$ . Если, далее,  $p_{32} \gg 10^9 \text{ сек}^{-1}$ , то  $t_{\text{пред}} < 2 \cdot 10^{-9} \text{ сек} \ll \Delta t$ ; генерация прекратится в самом начале импульса накачки или вообще не разовьется. Интенсивная генерация может существовать только при  $p_{32} \ll 10^8 \text{ сек}^{-1}$ . При  $d \sim 0,3$  ситуация аналогична. Только для маловероятного случая  $d < 0,01$  значение  $t_{\text{пред}}$  на порядок больше.

Приведенные данные показывают, что, если  $p_{21}$  очень мало (условие справедливости формул (42)–(44)), генерация может наблюдаться только у систем с большим квантовым выходом люминесценции ( $p_{32} \sim A_{31}$ ). Вещества с малым  $\eta$  могут генерировать только при больших  $p_{21}$ , обеспечивающих обеднение уровня 2 (формулы (39)–(40)).

Если раствор накачивается лазером, работающим в пиковом режиме ( $B_{13}(v_H) u_H$  в максимуме пика  $10^8 - 10^9 \text{ сек}^{-1}$ , ширина пика  $\Delta t \sim 10^{-6}$ ), то даже ничтожное накопление частиц на уровне 2 будет препятствовать возникновению генерации. Она может осуществиться только в особо благоприятных случаях.

Подставляя (44) в (38), получим выражение для мощности генерации, учитывающее накопление частиц на метастабильном уровне:

$$W_r(t) = nh\nu_r \frac{d + \delta - (\delta + e^{-a})(1 + d)e^{(d - e^{-a})p_{32}t}}{d - e^{-a}} B_{13}(v_H) [u_H(t) - u_H^{\text{nop}}], \quad (48)$$

где

$$u_H^{\text{nop}} = \frac{8\pi h\nu_L^3}{v^3} \frac{\Delta\nu}{\eta} \frac{\kappa_{13}(v_L)}{\kappa_{13}(v_H)} \times \times e^{-\Delta\nu_M/2kT} \frac{(d - e^{-a})(\delta + e^{-a}) \left[ 1 + d \left( 1 + \frac{p_{32}}{p_{31} + p_{32}} \right) \right] e^{(d - e^{-a})p_{32}t}}{(\delta + d) - (\delta + e^{-a})(1 + d)e^{(d - e^{-a})p_{32}t}}. \quad (49)$$

По мере роста времени порог увеличивается, мощность генерации падает (при  $u_H = \text{const}$ ). Форма импульса генерации будет совпадать с формой импульса накачки  $u_H(t)$  только при  $u_H(t) > u_H^{\text{nop}}$  и малых  $dp_{32}t$ .

Произведем численные оценки порога в конце импульса накачки  $\Delta t \sim 10^{-8} \text{ сек}$ . Если  $\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\kappa_{13}(v_L)/\kappa_{13}(v_H) \sim 0,01$ ,  $d \sim 1$ ,  $e^{-a} \sim 0,1$ ,  $p_{32} \sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ,  $p_{31} = p_{32}$ ,  $\eta \sim 0,01$ , то  $u_H^{\text{nop}} \sim 20 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ . При таких параметрах плотность возбуждающей радиации (моноимпульсный рубиновый лазер) много больше порога. Если, однако, при тех же

Таблица I  
Значения  $p_{32}t_{\text{пред}}$

d	$p_{32}/B_{13}(v_H)u_H$			
	0	0,1	1	10
0,001	46	46	41	27
0,01	29	29	28	14
0,3	4,8	4,7	3,8	—
1	2,0	1,9	1,3	—
2	1,1	1,0	0,46	—
5	0,47	0,40	0,12	—
10	0,24	0,17	0,002	—

параметрах  $\Delta t \sim 10^{-7}$ , то порог генерации к концу длительности накачки бесконечен, генерация в этот момент невозможна.

Формулы (48), (49) позволяют рассмотреть зависимости  $u_n^{\text{пор}}$  и  $W_\Gamma$  от параметров системы. Зависимости порога от  $\Delta\nu$ ,  $\Delta\nu_M$  и  $\eta$  такие же, как и в предыдущем случае больших  $p_{21}$ . Накопление частиц на метастабильном уровне приводит к росту порога при увеличении  $d$ ,  $p_{32}$  и  $\Delta t$ .

Рассмотренные крайние случаи ( $p_{21} \gg p_{32}$  или  $|e^{-a} - d| p_{32} \gg p_{21}$ ,  $e^{-a} \ll 1$ ,  $e^{-b} \ll 1$ ,  $c = 0$ ) позволяют описать свойства только части молекул. В общем случае необходимо пользоваться формулами (31)–(38).

С помощью выражений для мощности генерации и населенностей уровней можно рассчитать коэффициент преобразования энергии возбуждающего потока в энергию излучения, генерируемого раствором. Нужно учесть только изменение  $u_n$  вдоль слоя. Если переход частиц на триплетный уровень невелик, а относительные потери на люминесценцию малы (большие накачки), то коэффициент преобразования очень высок. К настоящему времени достигнуты значения  $\sim 50\%$ . Возможна дальнейшая оптимизация параметров. Принципиально неустранимы только стоксовы потери. При возбуждении в длинноволновой полосе поглощения они составляют  $\sim 10\%$ , а при накачке в ультрафиолетовых полосах могут доходить до  $50\%$ .

Перейдем теперь к расчету  $W_\Gamma$  и  $u_n^{\text{пор}}$  при немонахроматическом возбуждении раствора обычными импульсными лампами.

Так как при облучении лампами вероятность переходов  $1 \rightarrow 3$  сравнительно мала, накопление частиц на уровне 3 требует большого времени. За это время часть частиц перейдет и на уровень 2. Населенности уровней  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  по-прежнему задаются формулами (31)–(33), но  $n_2(0) \neq 0$ . В данном случае через  $n_2(0)$  они зависят от плотности накачки  $u_n$ .

Мощность генерации определяется из формулы типа (37), учитывающей немонахроматичность возбуждения. При  $c = 0$  она равна

$$\frac{W_\Gamma}{h\nu_\Gamma} = \int [B_{13}(\nu_n) n_1(t) - B_{31}(\nu_n) n_3(t)] u_n(\nu_n, t) d\nu_n - (p_{31} + p_{32}) n_3(t) - \frac{dn_3}{dt}. \quad (50)$$

Пороговое значение средней по частоте спектральной плотности радиации определяется формулой

$$u_n^{\text{пор}}(\nu_n, t) = \frac{(p_{31} + p_{32}) n_3(t) - (dn_3/dt)}{B_{13} n_1(t) - B_{31} n_3(t)}, \quad (51)$$

где

$$B_{13} = \int B_{13}(\nu_n) d\nu_n, \quad B_{31} = \int B_{31}(\nu_n) d\nu_n.$$

Если накопление частиц на уровне 2 отсутствует ( $p_{32} \ll p_{21}$ ), то

$$\frac{W_\Gamma}{nh\nu_\Gamma} = \frac{B_{13}}{1 + e^{-a}} \left[ 1 - \delta - \frac{1}{\beta} (\delta + e^{-a}) \right] [u_n(\nu_n, t) - u_n^{\text{пор}}], \quad (52)$$

$$u_n^{\text{пор}} = \frac{8\pi h\nu_\Gamma^3}{\nu^3 \eta} \frac{\delta + e^{-a}}{\beta(1 - \delta) - \delta - e^{-a}}, \quad (53)$$

где  $\eta = A_{31}/(p_{31} + p_{32})$ ,  $\beta = B_{13}/B_{31}$  — отношение площади полосы поглощения и площади полосы  $W_\Gamma(\nu)/\nu^3$ , нормированных в максимуме к единице.

Для оценок порога можно положить  $\delta = 0,005$ ,  $e^{-a} \sim 0,03$ ,  $B_{13}/B_{31} \sim \sim 1,2$ . Для  $\nu_\Gamma \sim 18\,000 \text{ см}^{-1}$  и  $\eta = 0,75$  это дает  $u_n^{\text{пор}}(\nu) \sim (2 \div 3) \times \times 10^{-4} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{см}$ . Стандартные импульсные лампы трубчатого типа обеспечивают плотность радиации накачки почти на порядок выше. Таким



образом, генерация вполне возможна, но только в красителях с высоким значением  $\eta$ . Выгодны красители с большим значением  $\nu_{\text{эл}} - \nu_{\text{г}}$ , т. е. с большой полушириной полос. Требования к коэффициенту потерь прежние.

Мощность генерации при малых  $\delta$  и больших  $a$  равна  $B_{13} u_{\text{II}}^{\text{пор}} n h \nu_{\text{г}} (X - 1)$ , где  $X$  — число порогов. Для типичных красителей  $B_{13} \sim 0,3 \cdot 10^{10} \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ . Если  $X = 5$ ,  $n \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $h \nu_{\text{г}} \sim 3 \cdot 10^{-12}$ , то  $W_{\text{г}} \sim 40 \text{ ват/см}^3$ . Реальные мощности определяются возможностью проникновения накачки внутрь раствора. В оптимальных случаях снимаемые мощности должны быть больше, чем у рубинового генератора.

Если при возбуждении часть молекул накапливается на метастабильном уровне, то для расчета мощности и порога генерации следует пользоваться формулой (50). Рост  $n_2$  приводит к увеличению порога. Однако при не слишком больших  $p_{32}$  и  $d$  генерация возможна.

До сих пор мы рассматривали генерацию красителей в резонаторе с селективными свойствами, т. е. с большими потерями для всех частот, кроме  $\nu_{\text{г}}$ . Если потери для всех частот одинаковы, то частота генерации соответствует максимуму полосы усиления. Выше было показано, что спектральное положение этого максимума зависит от относительной населенности  $n_3/n$  (см. рис. 5). Расчет спектра усиления при разных  $n_3/n$  позволяет установить однозначную связь между максимальным значением коэффициента усиления и значением  $\nu_{\text{г}}$  (см. рис. 8, построенный по данным рис. 5). Поскольку в процессе генерации максимальный коэффициент усиления равен коэффициенту потерь, кривые рис. 8 отражают, по существу, зависимость частоты генерации от коэффициента потерь резонатора. Для генераторов на красителях изменение  $\nu_{\text{г}}$  может быть произведено в широких пределах без применения каких-либо селективных устройств, путем простого изменения коэффициента потерь (равного  $\rho = (\ln r_1 r_2)/2l$ , где  $\rho$  — коэффициент вредных потерь), т. е. путем изменения толщины слоя  $l$  или коэффициентов отражения зеркал резонатора  $r_1$  и  $r_2$ . Увеличение  $l$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  или уменьшение  $\rho$  вызывает смещение  $\nu_{\text{г}}$  в область малых частот. К аналогичному эффекту приводит увеличение концентрации красителя. Действительно, из (3) и (4) следует, что увеличение  $n$  сопровождается пропорциональным возрастанием коэффициента усиления (штриховая кривая на рис. 8, а). Если потери неизменны, то рост  $n$  вызывает уменьшение  $\nu_{\text{г}}$ . На рис. 8, б приведены аналогичные

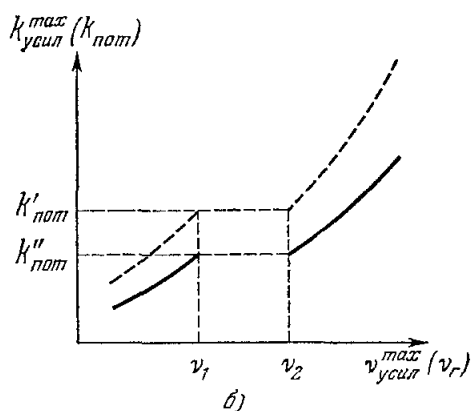
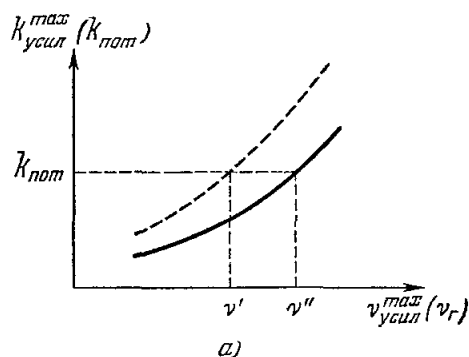


Рис. 8. Зависимость коэффициента усиления в максимуме полосы от  $\nu_{\text{усил}}^{\text{max}}$  для двух видов спектров при двух концентрациях. Штриховая кривая соответствует концентрации в 1,5 раза большей, чем сплошная.

кривые для случая, когда спектр усиления характеризуется двумя максимумами. В этом случае изменение  $k_{\text{пот}}$  или  $n$  может приводить к перескоку частоты генерации от одного максимума к другому. Иногда возможна одновременная генерация двух частот.

Рассмотренные зависимости хорошо подтверждаются экспериментально.

Вычисление частоты генерируемого излучения можно производить также, пользуясь выражениями для порога генерации (40), (49) или (53). В спектре генерации будет проявляться частота, соответствующая минимуму функции  $u_{\text{н}}^{\text{пор}}(\nu)$  (см. рис. 7 \*).

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальному исследованию генерации растворов красителей посвящено уже более десяти работ различных авторов<sup>16-23, 38, 39</sup>. Ряд результатов докладывался на Всесоюзной конференции по квантовой электронике (Ереван, 1967), Международном симпозиуме по нелинейной оптике (Ереван, 1967) и Всесоюзной конференции по люминесценции (Ленинград, 1967)<sup>25, 26, 37, 40-45</sup>. В большинстве случаев возбуждение красителей производилось либо излучением моноимпульсного рубинового лазера<sup>16-19, 26, 41, 44</sup>, либо второй гармоникой неодимового или рубинового генератора<sup>20-23, 42, 43, 45</sup>. Лишь в работах<sup>20, 23, 24, 26, 40, 48</sup> описана генерация при накачке непосредственно от импульсных ламп.

##### А. Генерация растворов красителей при лазерном возбуждении

При лазерном возбуждении красители могут генерировать в продольном и поперечном вариантах (рис. 9). В поперечном варианте поток генерируемого излучения перпендикулярен направлению возбуждающего потока. В этом случае длина кюветы с раствором должна соответствовать диаметру светового пучка накачки. В<sup>18</sup>, например, использовалась прямоугольная кювета размерами  $1,5 \times 3 \times 3 \text{ см}^3$ , длина генерирующего слоя составляла 1,5 см. Точность оптической обработки кюветы соответствовала обычным требованиям, предъявляемым к рабочим образцам твердотельных лазеров.

Генерация красителей наблюдается обычно без фокусировки возбуждающего пучка на кювету. Однако в ряде случаев перед кюветой целесообразно устанавливать цилиндрическую линзу. Резонатор красителя может быть образован выносными зеркалами либо зеркалами, нанесенными непосредственно на грани кюветы. Коэффициенты отражения зеркал в разных случаях составляли от 4 до 99%.

В тех случаях, когда накачка производится второй гармоникой рубинового или неодимового лазера, между кюветой и возбуждающим

\*) Проведенный анализ относится к случаю, когда генерация обусловлена процессом вынужденного испускания. В принципе, однако, возможен и другой механизм генерации сложных молекул. Как показывают оценки, при накачке лазерным излучением в некоторых случаях могут быть выполнены условия эффективного протекания вынужденного комбинационного рассеяния. Чем меньше вероятность обмена энергией между колебательными степенями свободы молекулы и чем интенсивнее возбуждающее излучение, тем более благоприятны условия для возникновения генерации на вынужденном комбинационном рассеянии. По своим свойствам генерация на вынужденном комбинационном рассеянии может значительно отличаться от процесса, рассмотренного выше. В каждом конкретном случае эти различия могут быть использованы для идентификации механизма генерации, а также для определения некоторых параметров генерирующих молекул.

генератором устанавливаются кристалл КДР и светофильтр, отделяющий гармонику от основной частоты.

Мощность светового потока, падающего на кювету, в разных опытах составляет от сотен киловатт до ста мегаватт.

Продольный вариант генератора наиболее эффективен, когда среднее зеркало (см. рис. 9, а) обладает селективными спектральными свойствами: хорошо пропускает излучение генератора накачки и отражает излучение, генерируемое красителем<sup>46</sup>.

Некоторые красители способны генерировать на френелевском отражении от стенок кюветы (как в поперечном, так и в продольном вариантах).

В настоящее время генерация получена более чем на 50 различных красителях. Химическое строение и люминесцентно-спектроскопические свойства этих веществ весьма разнообразны. Спектральное положение полос поглощения и люминесценции варьируется у разных соединений в пределах всей видимой и ближней инфракрасной областей спектра. Полуширина полос составляет от 230 до 1600 Å. Величины квантового выхода люминесценции красителей существенно отличаются друг от друга. Лучшие из них характеризуются выходом ~95%. У многих других значение  $\eta$  крайне мало — менее 0,001%. Данные о квантовом выходе люминесценции, положении и ширинах полос поглощения и люминесценции большинства генерирующих красителей, описанных в литературе, приведены в табл. II. Здесь же указаны спектральные свойства генерируемого ими излучения.

При возбуждении второй гармоникой рубинового или неодимового лазера использовались в основном вещества со сравнительно высокими значениями квантового выхода люминесценции. При накачке основной частотой генерируют практически все объекты, полосы поглощения которых хотя бы в небольшой мере перекрываются с линией генерации рубина<sup>19</sup>. В настоящее время можно считать доказанным, что способность генерировать излучение свойственна не отдельным типам сложных молекул, а представляет собой универсальное свойство всех органических красителей. Исключения могут представлять лишь отдельные вещества или группы веществ. Примером такого исключения служат некоторые фталоцианины. Генерацию фталоцианинов ванадила, меди, бромистого алюминия и цинка не удалось возбудить даже при мощностях накачки, значительно превышающих 50 Мвт. Это объясняется накоплением частиц на триплетном уровне. У фталоцианинов меди и ванадила скорость процесса настолько велика, что создание усиления в канале 3 → 1 вообще невозможно. Об этом свидетельствует, в частности, отсутствие люминесценции в этом канале при накачках, обеспечивающих существенное уменьшение поглощения (т. е. просветление) вещества<sup>15</sup>. У других фталоцианинов

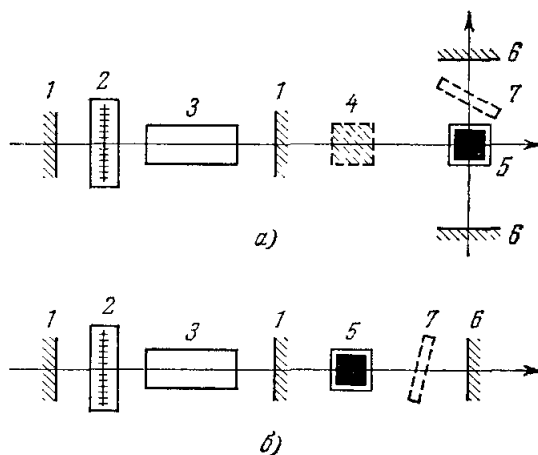


Рис. 9. Продольный (а) и поперечный (б) варианты возбуждения растворов красителей.

1 — зеркала; 2 — оптический затвор; 3 — рубин (неодимовое стекло); 4 — кристалл КДР; 5 — кювета с раствором; 6 — зеркала; 7 — интерферометр Фабри — Перо.

Таблица II

Квантовый выход  $\eta$ , полуширина полос люминесценции  $\Delta\lambda_{\text{л}}$ , ширина спектра генерации  $\Delta\lambda_{\text{г}}$ ,  $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{л}}^{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{г}}$ ,  $\lambda_{\text{н}}$  (накачка лазерным излучением)

Краситель	Растворитель	$\eta$ , %	$\Delta\lambda_{\text{л}}$ , н.м	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$ , н.м	$\lambda_{\text{л}}^{\text{max}}$ , н.м	$\lambda_{\text{г}}$ , н.м	$\Delta\lambda_{\text{г}}$ , н.м	$\lambda_{\text{н}}$ , н.м
Хлоралюминиевый фталоцианин <sup>16, 49</sup>	Этанол	40	20	690	685	755		694
3,3'-диэтилтрикарбоцианинбромид <sup>17</sup>	Метанол Ацетон		50		810	835 808		694
3,3'-диэтилдикарбоцианиниодид <sup>17</sup>	Метанол					731		694
1,1'-диэтил- $\gamma$ -циано-2,2'-дикарбоцианинтетрафторборат <sup>17</sup>	»					740		694
1,1'-диэтил- $\gamma$ -нитро-4,4'-дикарбоцианинтетрафторборат <sup>17</sup>	Метанол Этанол Ацетон Диметилформамид Пиридин Бензонитрил Метанол					796 805 814 815 821 822		694 694
1,1'-диэтил- $\gamma$ -ацетокси-2,2'-дикарбоцианинтетрафторборат <sup>17</sup>	Метанол					797		694
1,1'-диэтил-2,2'-дикарбоцианиниодид <sup>38</sup>	Глицерин		~50	720	750	750 790		694
1,1'-диэтил-4,4'-карбоцианиниодид (криптоцианин) <sup>38</sup>	Глицерин Метанол Этанол Изоамиловый спирт Глицерин	0,2				740 до 810	4 до 15	694
Родулиновый голубой 6G <sup>19</sup>	Глицерин	0,001	65	640	690	758	25	694
Бриллиантовый зеленый <sup>19</sup>	»	0,5	50	633	666	759	49	694
Echtblau B <sup>19</sup>	»	1,5	50	650	667	753	33	694
Rapid-filter grün <sup>19</sup>	»	0,02	72	693	755	795	9	694
Виктория голубая <sup>19</sup>	»	~0,001	85	620	645	809	11	694
Виктория голубая R <sup>19</sup>	»	~0,001	75	610	700	814	24	694
Нафталиновый зеленый <sup>19</sup>	»	~0,01	90	650	725	756	44	694
Thionin <sup>19</sup>	Серная кислота	<0,001	160	630		850	21	694
Blatt grün <sup>19</sup>	То же	<0,001	130	710		800	17	694
Toluidin blau <sup>19</sup>	» »	<0,001	150	680		848	11	694
Метиленовый зеленый <sup>19</sup>	» »	<0,001	140	640		823	20	694
Метиленовый синий <sup>19</sup>	» »	<0,001	140	670		829	7	694
Дицианин <sup>19</sup>	Глицерин Изобутанол Хинолин Хинолин	3,77	32 32	663	690	756 765 723 752 759	12	694
Фталоцианин магния <sup>18</sup>	Хинолин Хинолин	80	62	668	683	759	1	694
Фталоцианин <sup>18</sup>	Серная кислота		110			863	1	694

Продолжение табл. II

Краситель	Растворитель	$\eta$ , %	$\Delta\lambda_{\text{г}},$ н.м.	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}},$ н.м.	$\lambda_{\text{г}}^{\text{max}},$ н.м.	$\lambda_{\text{г}},$ н.м.	$\Delta\lambda_{\text{г}},$ н.м.	$\lambda_{\text{н}},$ н.м.
Метиленовый голубой <sup>18</sup>	Серная кислота	<0,001	120	670	820	835	4	694
Родамин В <sup>21-23, 26</sup>	Изоамиловый спирт	~90	30	552	585	610	10	347
Родамин 3В <sup>26, 43</sup>	То же	78	23	555	580	620	8	347
Родамин 6G <sup>22, 26, 43</sup>	» »	98	30	530	560	580	15	347
Пиронин G <sup>26, 43</sup>	» »	95	32	535	566	590	12	347
Rapid-filter gelb <sup>43</sup>	» »	44	30	548	580	620	10	347
Violetrot <sup>43</sup>	» »	50	23	554	580	620	10	347
3-аминофталимид <sup>43</sup>	» »	60	80	370	490	500	7	347
Люцегенин <sup>43</sup>	Вода + + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~40	90	440	512	600	12	347
Флуоресцеин <sup>21, 22</sup>	Глицерин/NaOH	90	50	490	530	550	9	347
Пина (orthol) <sup>43</sup>	Этанол					565	8	347
Тригфлавин <sup>22, 43</sup>	»					505	11	347
Lachs <sup>43</sup>	Глицерин					540	5	347
Натриевая соль 3-этиламинопи- рин-5,8,10-три- сульфокислоты <sup>21</sup>	Вода					441		347
2,4,6-трифенилпи- рилфторборат <sup>21</sup>	Метанол					485		347
Уранин <sup>43, 49</sup>	Этанол					560		347
Эозин <sup>43</sup>	»					600		347
Дибромфлуорес- цеин <sup>43</sup>	Глицерин					568		347
Монобромфлуорес- цеин <sup>43</sup>	»					560		347
Isochinolin rot <sup>43</sup>	Вода					620		347
3,3'-диэтилтри- карбоцианин- йодид <sup>49, 52</sup>	Метанол			757	798	796		694
	Ацетон			759	801	801,5		694
	Этанол			762		803		694
	1-пропанол			764		807		694
	Этилен- гликоль			766		808		694
	Диметил- формамид			766		808		694
	Глицерин			775		809		694
	Бутанол			766		809		694
	Диметил- сульфок- сид			772		816		694
Флуоресцеин Na <sup>19</sup>	Вода					527		347
Acridone <sup>49</sup>	Этанол					527		347
Acridine red <sup>19</sup>	»					437		347
	»					580		347

усиление может быть создано лишь на короткий промежуток времени, недостаточный для получения генерации ( $t_2 < t_0 \sim (3 \div 5) L/v$ ). В настоящее время из фталоцианиновых красителей генерируют только свободный фталоцианин, фталоцианин магния и фталоцианин хлористого алюминия.

Генерация красителей получена в различных органических растворителях, а также в воде и серной кислоте (см. табл. II).

Рассмотрим коротко основные свойства генерации растворов органических красителей, возбуждаемых излучением твердотельных лазеров.

Порог возбуждения генерации в разных красителях различен. Некоторые красители, например 3,3'-диэтилтиотрикарбодиазинбромид<sup>17</sup>, начинают генерировать при мощностях  $\sim 100 \text{ квт} \cdot \text{см}^{-2}$ , другие — при мощностях, превышающих  $100 \text{ Мвт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Красители с низким порогом способны генерировать даже при накачке рубиновым лазером, работающим в режиме свободной генерации (например, раствор криптоцианина в некоторых вязких растворителях<sup>19, 20</sup>). Некоторые красители возбуждаются как второй гармоникой неодимового лазера ( $\lambda_n = 530 \text{ нм}$ ), так и второй гармоникой рубина ( $\lambda_n = 347 \text{ нм}$ ). Мощности накачки, необходимые для возбуждения генерации в обоих случаях, примерно одинаковы<sup>22</sup>. Обычно они равны  $1-2 \text{ Мвт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Различия значений  $u_n^{\text{пор}}$  для разных красителей согласуются с результатами расчета по формулам (40) и (49). Точное сопоставление затруднено отсутствием сведений о величинах  $p_{32}$ ,  $p_{21}$ ,  $c$  и  $d$ .

Значение  $u_n^{\text{пор}}$  существенно зависит от концентрации активных частиц. Если увеличивать  $n$ , то вначале наблюдается уменьшение, а затем быстрый рост  $u_n^{\text{пор}}$ . Последнее связано с усилением концентрационного тушения люминесценции и ухудшением условий проникновения накачки. Если уровень возбуждения неизменен, то можно определить минимальную и максимальную концентрации, за пределами которых генерация данного красителя не наблюдается. Для красителя бриллиантового зеленого при плотности накачки  $u_n \cong 10^4 \text{ эрг/см}^2$  пороговые концентрации составляют соответственно 3,6 и 0,2 г/л.

При увеличении расстояния между зеркалами  $L$  значение  $u_n^{\text{пор}}$  возрастает. Каждый краситель характеризуется своей критической базой, превышение которой приводит к срыву генерации. Например, раствор дицианина в глицерине в кювете толщиной 1,5 см перестает генерировать уже при  $L \sim 6 \text{ см}$ . Для раствора бриллиантового зеленого в глицерине критическая база равна 50 см.

Ухудшение условий генерации, наблюдаемое при увеличении  $L$ , обусловлено прежде всего возрастанием времени  $t_0$ , необходимого для развития генерации. Значение  $t_0$  тем меньше, чем больше превышение начального коэффициента усиления над коэффициентом потерь и чем меньше отношение базы резонатора  $L$  к толщине слоя рабочего вещества  $l$ . Если  $t_0$  больше длительности накачки ( $\sim 20-30 \text{ нсек}$ ), то генерация не возникает. В связи с этим следует подчеркнуть, что в рассматриваемом случае кратковременных накачек пороговый коэффициент усиления, необходимый для развития генерации при больших расстояниях  $L$ , может значительно превышать коэффициент потерь резонатора.

Мощность генерации красителей, в соответствии с результатами теоретического анализа, зависит от квантового выхода люминесценции, формы и взаимного расположения полос поглощения и люминесценции, а также от положения частоты возбуждающего света относительно  $\nu_{\text{эл}}$ . При возбуждении основной частотой рубинового лазера наиболее эффективно работают красители полиметинового ряда<sup>17, 18, 41, 44, 46</sup>. Коэффициент преобразования энергии возбуждения в энергию генерации составляет в этих красителях 20—35%. В продольной схеме возбуждения с применением селективного зеркала величина к. п. д. достигает 50%<sup>46</sup>. Эта величина значительно больше предельного значения соответствующего коэффициента преобразования для рубинового лазера<sup>14</sup>.

Из красителей, генерирующих в видимой области спектра, наиболее эффективны пиронин G, родамин 6G, триафлавин, 3-аминофталимид

и некоторые другие. В этих случаях коэффициент преобразования  $\sim 15\%$ <sup>22, 26</sup>.

У многих красителей энергия генерируемого излучения существенно уменьшается за счет ее поглощения в каналах  $3 \rightarrow 5$  и  $2 \rightarrow 4$ . Однако при больших интенсивностях возбуждения значение  $u_T$  может достигнуть величин, обеспечивающих просветление этих каналов. В этих случаях повышение  $u_H$  будет сопровождаться уменьшением потерь и, следовательно, сверхлинейным возрастанием  $W_T$ . Этим, вероятно, объясняется зависимость  $W_T$  от  $u_H$ , приведенная на рис. 10<sup>17</sup>.

Характерное свойство генерации растворов красителей — сравнительно малая угловая расходимость луча. Иногда угол расходимости составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  рад, т. е. значительно меньше, чем в рубиновом лазере. Поэтому в некоторых растворах яркость генерируемого луча в 2—3 раза выше, чем у рубинового лазера, используемого для накачки. Малый угол расходимости связан с высокой оптической однородностью жидкости.

Временной ход генерации растворов при  $u_H \gg u_H^{\text{пор}}$  повторяет форму возбуждающего импульса. При уменьшении накачки длительность генерации несколько сокращается (5—10 псек)<sup>16, 22</sup>.

Полосы генерации разных соединений существенно различны. Их спектральная ширина в резонаторах с неселективным распределением потерь варьируется от 10 до 5000 Å<sup>18-20</sup>. Большая ширина спектра связана прежде всего с нестационарным характером процесса. Во время генерации происходят некоторые осцилляции населенностей уровней. Вследствие высоких значений вероятностей перехода им соответствуют значительные осцилляции коэффициента усиления вблизи значения, определяемого потерями резонатора. Это обеспечивает выполнение условия генерации для широкого интервала частот вблизи максимума полосы усиления. В то же время колебания интенсивности генерируемого потока, обусловленные пульсациями населенностей, сравнительно малы. Такая ситуация обратна по отношению к рубиновому генератору, где незначительные осцилляции усиления сопровождаются резкими пульсациями интенсивности выходящего потока.

Расширение спектра генерируемого излучения может быть связано также с изменением потерь генератора во времени вследствие разогревания раствора.

В спектрах генерации большинства красителей наблюдается ряд резких эквидистантных линий (рис. 11), расстояние между которыми зависит от свойств резонатора<sup>19, 20, 25, 26, 41, 44</sup>. Эти линии обусловлены интерференционными условиями в сложном резонаторе, включающем в себя большое число отражающих поверхностей (4 грани кюветы и 4 грани выносных зеркал). При устранении влияния интерференционных условий (в резонаторе с обратной связью на рассеянии) структура спектров исчезает<sup>45</sup>.

В соответствии с теоретическими выводами предыдущего раздела уменьшение концентрации, коэффициентов отражения зеркал или длины

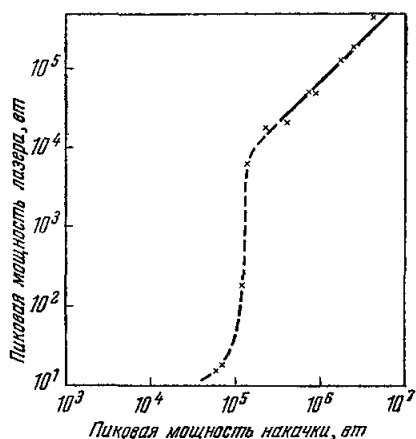


Рис. 10. Зависимость пиковой мощности излучения 3,3'-диэтилнитрикарбонапинобромида от пиковой мощности накачки<sup>17</sup>.

кюветы, а также увеличение базы резонатора при неизменной длине кюветы \*) приводит к увеличению частоты генерируемого света<sup>18-20, 25, 38-41</sup>. Вариация указанных параметров позволяет варьировать положение полосы генерации в пределах  $\sim 150 \text{ \AA}$ . Для примера на рис. 12 приведены экспериментальные зависимости  $\lambda_g$  от концентрации красителя. В некоторых случаях (дицианин, фталоцианин, криптоцианин

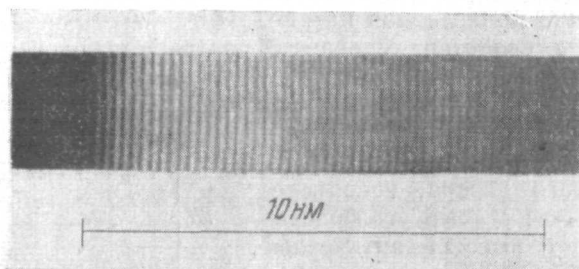


Рис. 11. Структура в спектре генерации 3-аминофтальимида ( $\lambda_g = 500 \text{ нм}$ )<sup>43</sup>.

и т. д.) удается наблюдать одновременную генерацию двух частот, соответствующих различным максимумам спектра усиления<sup>18, 20, 41</sup>. Первоначально при уменьшении концентрации и коэффициентов отражения

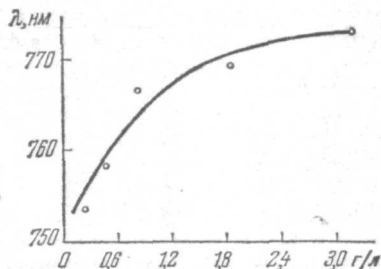


Рис. 12. Зависимость длины волны генерации бриллиантового зеленого от концентрации<sup>40</sup>.

зеркал генерирует только одна линия, соответствующая длинноволновому максимуму люминесценции. При некоторых концентрациях (зеркала) происходит одновременная генерация двух частот, отвечающих обоим максимумам, и, наконец, при больших концентрациях проявляется только коротковолновая компонента. Данные эксперимента полностью согласуются с теорией.

Большая ширина спектров генерации может быть использована для создания широкополосных усилителей<sup>50</sup>. Если же необходимо получать узкие полосы  $\sim 1-2 \text{ \AA}$ , то, как показано в<sup>25</sup>, в резонатор нужно

вводить селектор частот в виде наклонного интерферометра Фабри — Перо с малой базой ( $\sim 20 \text{ мк}$ )<sup>\*\*</sup>). Введение интерферометра не дает существенного уменьшения выходной мощности. Наклон интерферометра позволяет плавно перестраивать частоту генерируемого излучения в интервале  $\sim 100 \text{ \AA}$ <sup>25</sup>. Применение интерферометра в сочетании с различными красителями обеспечивает получение узких и интенсивных линий генерации на любых частотах видимого и ближнего инфракрасного диапазонов<sup>40, 43</sup>. Еще более узкие линии генерации красителей ( $\sim 0,6 \text{ \AA}$ ) можно получить при использовании резонатора с плоской дифракционной решеткой<sup>51</sup>.

\*) Увеличение длины резонатора при неизменной длине кюветы приводит к возрастанию коэффициента вредных потерь и, следовательно, влияет на положение спектра генерации.

\*\*) По-видимому, еще более эффективным для этих целей окажется применение интерферометров в качестве отражателей резонатора.



Интересны поляризационные свойства генерируемого излучения. Поскольку свет накачки (излучение рубина или гармоники) обычно линейно поляризован, это приводит к вынужденной анизотропии поглощения и усиления возбуждаемой области раствора. Вследствие этого условие генерации выполняется лишь для одной поляризации и излучение, генерируемое красителем, оказывается линейно поляризованным. Степень поляризации обычно близка к 1 \*). Как и в случае люминесценции, степень поляризации генерации положительна при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения и отрицательна, если накачка производится в ультрафиолетовых полосах. Например, у раствора родамина 6G в этиловом спирте генерируемое излучение при возбуждении второй гармоникой рубинового лазера ( $\lambda_{\text{п}} = 347 \text{ нм}$ ) характеризуется степенью поляризации  $P = -0,9$ , а в случае аналогичного возбуждения на длине волны  $\lambda_{\text{п}} = 530 \text{ нм}$   $P = +1$  <sup>47</sup>.

### Б. Генерация красителей при возбуждении импульсными лампами

Генерация этого типа получена независимо в работах <sup>23, 24</sup>. В <sup>24</sup> разработана импульсная лампа специальной конструкции. Устройство лазерной головки с применением такой лампы изображено на рис. 13. Кювета (кварцевая трубка с полированными концами) помещалась в кварцевый цилиндр. Пространство между ними заполнялось смесью воздух — аргон и служило разрядной областью лампы. У краев зазора находились вольфрамовые электроды. Диск импульсного конденсатора располагался соосно с кюветой. Такая конструкция позволила уменьшить индуктивность разрядной цепи и сократить время нарастания импульса вспышки до 300 нсек. В этой головке генерация получена на растворах трех красителей (табл. III). Электрическая энергия пороговой накачки составляла 15—30 дж.

В работах <sup>20, 23, 26, 40</sup> для получения генерации использовались стандартные импульсные лампы типа ИФП-1200. Длительность свечения двух последовательно соединенных ламп при емкости питающего конденсатора  $\sim 100 \text{ мкф}$  составляла  $\sim 60 \text{ мксек}$ . Раствор красителя заливался в цилиндрическую кювету из молибденового или кварцевого стекла. Длина кюветы варьировалась от 20 до 100 мм, диаметр — 3—5 мм. Резонатор образован двумя плоскими зеркалами с коэффициентами отражения 65—99,5%.

При таком способе возбуждения генерация получена на 6 различных соединениях (см. табл. III). Наиболее эффективны родамин В, родамин 6G и пиронин G. В качестве растворителя использовался изоамиловый спирт. Концентрация активных частиц изменялась в пределах  $10^{16}$ — $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Минимальный электрический порог генерации (250 дж) имел раствор родамина 6G, залитый в кварцевую кювету длиной 20 мм. С увеличением длины кюветы порог несколько повышался, составляя при  $l = 100 \text{ мм}$

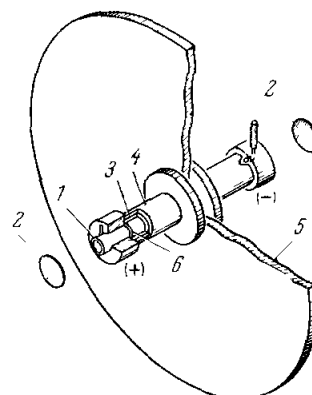


Рис. 13. Конструкция лазерной головки с лампой-вспышкой.

1 — кювета с красителем; 2 — зеркала; 3 — разрядная область лампы-вспышки; 4 — контакт, 5 — конденсатор; 6 — электрод <sup>44</sup>.

\*) Такой результат получается даже в тех случаях, когда степень поляризации люминесценции раствора крайне мала.

Таблица III

Красители, использованные в генераторах с возбуждением от импульсных ламп

Краситель	Растворитель	$\lambda_r$ , нм	$\Delta\lambda_r$ , нм
Родамин В <sup>23, 26</sup>	Изоамиловый спирт	610	12
Родамин 3В <sup>26</sup>	»	610	8
Родамин 6G <sup>24, 26, 48</sup>	»	580	15
Пирионин G <sup>26</sup>	»	585	13
Rapid-filter gelt <sup>26</sup>	»	610	5
Violetrot <sup>26</sup>	»	610	5
Акридин красный <sup>24, 48</sup>	Этанол	610	
Флуоресцеин <sup>24</sup>	»	550	
	Вода	550	
Флуоресцеин Na <sup>24, 43</sup>	Этанол, вода	550	
	Тяжелая вода	550	

280 дж. Увеличение порога с ростом длины активного слоя связано с сверхлинейным ростом потерь, обусловленных термической неоднородностью коэффициента преломления раствора. Относительно большая величина пороговой энергии накачки обусловлена в данном случае большой длительностью применяемой вспышки.

Осциллограммы временного хода генерации и накачки для кюветы длиной 10 см приведены на рис. 14. Процесс генерации всех красителей носит беспичковый характер. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, это связано с чрезвычайно большим сечением предельного усиления и малой населенностью лабильного уровня в процессе генерации ( $\sim 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup> \*).

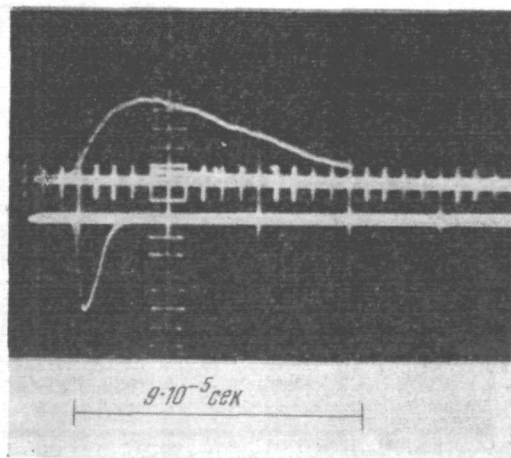


Рис. 14. Осциллограммы накачки (вверху) и генерации родамина 6G (внизу)<sup>26</sup>.

Из рис. 14 видно, что процесс генерации начинается почти одновременно с импульсом накачки, что свидетельствует о низком значении  $u_n^{пор}$ . Однако прекращение генерации наступает еще до максимума интенсивности накачки. Эта особенность связана с термическими искажениями резонатора в процессе накачки. В жидких средах они значительно больше, чем в твердых. Для кюветы длиной 10 см длительность генерации находится в пределах 5—15 мксек. При уменьшении  $l$  величина потерь, вызываемых термическими искажениями, уменьшается и поэтому длительность генерации возрастает, стремясь к длительности вспышки. Для некоторых веществ длительность

\* По этой причине генераторы на растворах красителей нецелесообразно использовать в режиме импульсной добротности.

генерации может быть ограничена из-за накопления частиц на метастабильном уровне.

Энергия излучения, генерируемая раствором родамина 6G (объем  $\sim 0,6 \text{ см}^3$ ), составляет  $0,03-0,07 \text{ Дж}$ . Это соответствует мощности в максимуме импульса генерации около  $7-10 \text{ кВт}$ .

Угловая расходимость луча рассматриваемых лазеров не превышает  $4 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ .

Спектр генерации красителей, накачиваемых импульсными лампами, аналогичен спектру, получаемому при лазерном возбуждении. Он также смещается в зависимости от коэффициентов отражения зеркал и концентрации (рис. 15). Если отражающие покрытия выносных зеркал нанесены на плоскопараллельные подложки, в спектре проявляется четкая линейная структура (рис. 16, б). Внесение в резонатор наклонного интерферометра Фабри — Перо с малой базой приводит, как и в предшествующем случае, к сужению спектра генерации до  $1-2 \text{ \AA}$  (рис. 16, в). Изменение наклона интерферометра позволяет плавно регулировать значение  $\nu_r$  (рис. 15, в).

В общей сложности использование интерферометра и замена рабочих веществ обеспечивают получение линий генерации шириной  $1-2 \text{ \AA}$  на любой длине волны от  $550$  до  $650 \text{ нм}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретические и экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время, показывают, что генераторы на растворах органических красителей обладают целым рядом новых интересных свойств и представляют собой особый класс лазерных систем. Они могут использоваться и как эффективные преобразователи частоты излучения других лазеров, и в качестве самостоятельных генераторов.

Уже сейчас с помощью красителей осуществлено преобразование частоты излучения рубинового и неодимового генераторов практически в любые частоты видимой и ближней инфракрасной областей спектра. При этом удается достигать весьма высоких коэффициентов преобразования. Большой набор и плавная перестройка частот когерентного излучения, свойственные лазерам на красителях, открывают новые возможности для изучения нелинейного взаимодействия света и вещества. Наблюдавшееся недавно удвоение и смещение частот генерации красителей \*) позволяют существенно расширить спектр когерентного излучения и иметь набор перестраиваемых частот в ультрафиолетовой области. Продольная схема возбуждения растворов, на выходе которой легко получить совмещенные потоки генерации рубина и красителя, очень удобна для исследования спектров двухфотонного поглощения.

Весьма перспективно использование красителей для самостоятельной генерации света. Получение любых перестраиваемых частот когерентного излучения в пределах видимой области спектра делает их совершенным инструментом спектрально-люминесцентных исследований, позволяет использовать в цветной голографии, фотохимии и т. д. Полезным свойством рассматриваемых генераторов следует считать безынерционность их работы и отсутствие пульсаций излучения. Проведенные исследования показывают, что генераторы на красителях способны работать с большой частотой повторения вспышек, причем перегрев активного вещества устраняется прокачкой раствора через кювету.

\*) Частное сообщение Б. В. Бокутя.

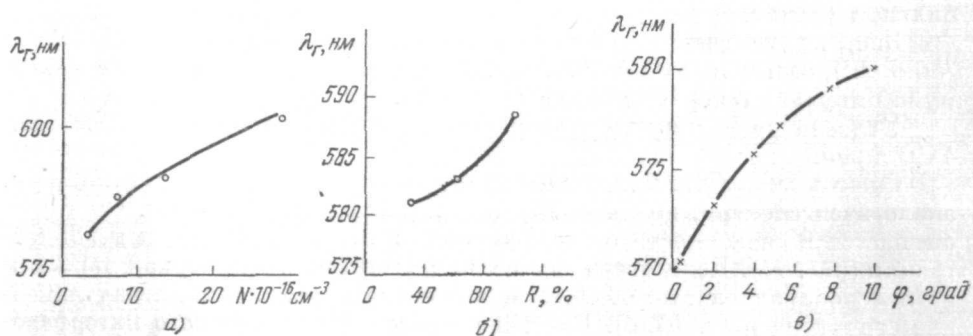


Рис. 15. Зависимость длины волны генерации от концентрации частиц (а), коэффициента отражения зеркал (б) и угла поворота интерферометра (в) для родамина 6G<sup>26</sup>.

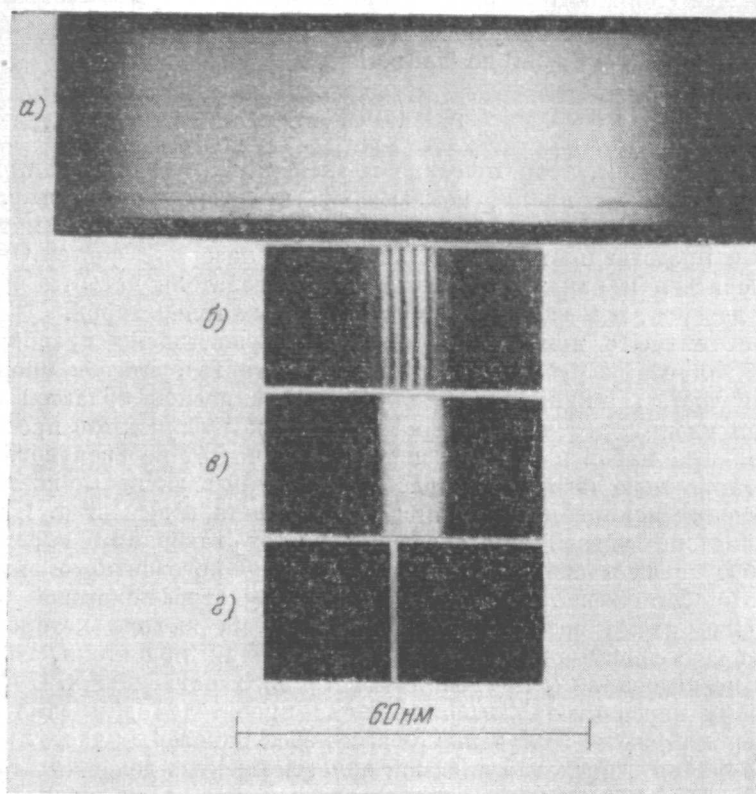


Рис. 16. Спектры люминесценции (а) и генерации (б — в) родамина 6G при возбуждении импульсными лампами.  
б—в) Без интерферометра в разных резонаторах; в) с интерферометром Фабри — Перо внутри резонатора<sup>26</sup>.

Большие коэффициенты усиления и невысокие пороговые накачки позволяют использовать красители при разработке широкополосных усилителей света и малогабаритных генераторов.

Существенно отметить, что число красителей, которые можно использовать в квантовых генераторах, практически не ограничено, а стоимость их низка.

Институт физики АН БССР,  
Минск

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lemricki, A. Heller, Appl. Phys. Lett. 9, 106 (1966).
2. T. H. Meiman, R. H. Hoskins et al., Phys. Rev. 123 (4), 1151 (1961).
3. В. Беннет, Газовые лазеры. О. Хивенс, Лазеры на твердых веществах, М., «Мир», 1964, стр. 155.
4. R. H. Hoskins, Electron. Design 13 (15), 29 (1965).
5. А. А. Каминский, В. В. Осико, Изв. АН СССР (Неорганич. материалы) 1, 2049 (1965).
6. А. П. Иванов, Оптика и спектроскопия 8, 352 (1960).
7. D. Mergerian, J. Margham, Advances of Quantum Electronics, New York — London, стр. 267.
8. В. Л. Броуде, В. С. Машкевич, А. Ф. Прихотько, П. Ф. Прокопюк, М. С. Соскин, ФТТ 4, 2976 (1962).
9. А. П. Рубинов, А. П. Иванов, Оптика и спектроскопия 17, 753 (1964).
10. А. М. Ратнер, ЖТФ 34, 115 (1964).
11. А. Н. Рубинов, Канд. диссертация (Ин-т физики АН БССР, Минск, 1965).
12. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, Ж. прикл. спектроскопии 4, 222 (1966).
13. А. П. Рубинов, Б. И. Степанов, Оптика и спектроскопия 22, 605 (1967).
14. Методы расчета оптических квантовых генераторов, под ред. Б. И. Степанова, Минск, «Наука и техника», 1966.
15. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Ж. прикл. спектроскопии 6, 700 (1967).
16. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, IBM J. Res. and Developm. 10, 162 (1966).
17. F. P. Schäfer, W. Schmidt, Volse, J. Appl. Phys. Lett. 9, 306 (1966).
18. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Письма ЖЭТФ 5, 144 (1967).
19. А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Ж. прикл. спектроскопии 7, 327 (1967).
20. Б. И. Степанов, А. П. Рубинов, Ж. прикл. спектроскопии 7, 505 (1967).
21. F. P. Schäfer, W. Schmidt, K. Marth, Phys. Lett. 24a, 280 (1967).
22. В. В. McFarland, Appl. Phys. Lett. 10 (7) (1967).
23. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Ж. прикл. спектроскопии 7, 116 (1967).
24. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, IBM J. Res. and Developm., 148 (1967).
25. А. М. Боич-Бруевич, В. А. Ходовой, Тезисы 3-го симпозиума по нелинейной оптике, Ереван, 1967.
26. Б. И. Степанов, А. П. Рубинов, В. А. Мостовников, Тезисы 3-го симпозиума по нелинейной оптике, Ереван, 1967.
27. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, Изд-во АН БССР, 1956.
28. Б. И. Степанов, ДАН СССР 99, 971 (1954).
29. Б. И. Степанов, ДАН БССР 1 (12), 838 (1957).
30. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, М., Изд-во АН СССР, 1947.
31. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция твердых и жидких веществ, М.—Л., Гостехиздат, 1951.
32. Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1034 (1958).
33. G. Porter, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. A45, 238 (1958).
34. Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, К. Т. Печет, Оптика и спектроскопия 16, 545 (1964).
35. В. А. Пялипович, Н. И. Турсунов, ДАН БССР 7, 163 (1963).
36. Б. И. Степанов, В. П. Грибковский, Введение в теорию люминесценции, Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
37. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, Тезисы XVI совещания по люминесценции (молекулярная люминесценция), Ленинград, 1967.
38. M. L. Sprath, D. P. Bortfeld, Appl. Phys. Lett. 9, 179 (1966).

39. P. P. Sorokin, W. H. Culver, E. C. Hammond, J. R. Lankard, IBM J. Res. and Developm. **10**, 401 (1966).
  40. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Тезисы конференции по квантовой электронике, Ереван, 1967.
  41. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, Тезисы 3-го симпозиума по нелинейной оптике, Ереван, 1967.
  42. Г. М. Зверев, А. Д. Мартынов, Тезисы 3-го симпозиума по нелинейной оптике, Ереван, 1967.
  43. А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Тезисы XVI совещания по люминесценции, Ленинград, 1967.
  44. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, Тезисы XVI совещания по люминесценции, Ленинград, 1967.
  45. Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова и др., Тезисы XVI совещания по люминесценции, Ленинград, 1967.
  46. Microwaves, **5** (11), 16 (1966); Electronics News **11** (No. 568), 17, 23 (1966).
  47. Л. Н. Тёмная. Обзоры научно-технической литературы по электронной технике, сер. «Электроракуумные приборы», № 25, 47, 48 (1967).
  48. Laser Focus **3** (11), 12 (1967).
  49. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond, V. L. Moruzzi, IBM J. Res. and Developm. **11**, 130 (1967).
  50. M. Bass, T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett. **11** (3), 89 (1967).
  51. V. H. Soffer, B. B. McFarland, Appl. Phys. Lett. **10** (10), 266 (1967).
  52. Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак, Укр. физ. ж. **12**, 2080 (1967).
-