УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.89

ЛАЗЕРЫ НА КРАСИТЕЛЯХ *)

М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение																		521
Π.	Оптические свойства растворов орга	ни	че	ск	их	к	pa	си	Te	ле	й	÷				÷			523
III.	Генерация в лазерах на красителях											Ì				÷	÷		534
IV.	Методы накачки						÷	÷	÷	÷	÷		÷	÷		Ĵ			546
V.	Свойства лазеров на красителях				Ż		÷		÷						÷			÷	556
VI.	Применение лазеров на красителях						÷	÷	÷			÷						÷	570
Циті	ированная литература						÷			•		Ū.,	· .		٠.	Ϊ.		Ϊ.	571

І. ВВЕДЕНИЕ

В марте 1966 г. Сорокин и Лэнкард¹ сообщили о получении генерации в растворе, содержащем флуоресцирующий органический краситель. В недавних статьях Сорокина и др.², Снэйвли³, Степанова и Рубинова 106 приводится подробный обзор работ, в которых рассматривался вопрос об использовании органических молекул для получения стимулированного излучения **). После 1966 г. теория и техника лазеров на красителях развивались очень быстро. Настоящий обзор отражает прогресс в каждой из этих областей и описывает современное состояние проблемы, рассматривая физические основы генерации на красителях при оптической накачке. Для полноты в обзор включены лазеры на красителях с накачкой как импульсными лампами, так и лазерами.

Для получения наглядного представления о существующих в настоящее время лазерах на красителях их параметры и выходные характеристики, опубликованные в литературе, сведены в табл. І. Этот материал дает возможность читателю легко сравнить характеристики лазеров на красителях с другими лазерами с оптической накачкой. Подробное обсуждение этих данных проводится в гл. IV и V.

Одним из важных преимуществ лазеров на красителях является возможность получать при соответствующем выборе красителя интенсивное когерентное излучение почти любой длины волны в диапазоне от 3400 до 11 750 А. Кроме того, длину волны генерации лазера на одном и том же красителе можно перестраивать непрерывно в области нескольких сотен ангстрем либо изменением параметров раствора или резонатора, либо введением в резонатор селектора длин волн (например, дифракционной решетки). В связи с этим лазеры на красителях привлекают к себе

^{*)} M. Bass, T. F. Deutsch, M. J. Weber, Dye Lasers, Technichal Report R-69, Raytheon Company, Waltham, Massashusets, November 20, 1969, 108 pp. Перевод Л. Д. Деркачевой и А. И. Крымовой, под редакцией Л. Д. Деркачевой.

Данный обзор опубликован также в сборнике Lasers, vol. 3 (А. К. Levine and A. J. de Maria, Eds.), М. Dekker Inc., New York, 1971. **) Популярный обзор по органическим лазерам недавно опубликован Соро-

киным 4.

⁹ УФН, том 105, вып. 3

Таблица 1

Основные свойства лазеров на красителях

Свойства	Типичные значения	Условия возникновения	Замечания
Длина волны	3400—11750 Å	Накачка импульс- ными лампами или лазером	Множество комбина- ций краситель — рас- творитель является пригодным для почти непрерывного перекры- тия больщого диапазо- на яли возна
Перестройка	До 400 Å	Призмы, фильтры, решетка, управление пассивным затвором	на длян вола Дляна, концентра- ция и температура среды также обеспечи- вают перестройку
Ширина спект	pa 15—150 Å	Широкополосные зеркала	
	0,5 A	Решетка в резонаторе	
	0,01 A	Решетка – интерфе-	
Расходимость	2—5 мрад	При возбуждении импульсными лампами или лазером	Зависит от степени однородности накачки
К.п.д.	До 25%	Накачка лазером	Измерялся коэффи- циент оптического пре-
	0,4%	Накачка импульс- ными лампами	образования частот Измерялось отноше- ние выходной энер- гии генерация к зат- раченной электричес- кой энергии
Энерг	ия 2 дж (наивыс- шее значе- ние) 0,1 дж (типич-	Возбуждение им- пульсными лампами	
Mon	2 Mem q- 0,75-2,0 Mem	20 Мвт, накачка лазером Накачка импульсны-	Родамин 6G
новто Насто Повто Них	гь рта До 200 гц ре-	ми лампами Возбуждение лазе- ром	Ограничена частотой повторения лазера на- качки
	20—50 гц	Возбуждение им- пульсными лампами	Ограничена систе- мой охлаждения и пор- чей активного веще- ства
(1 гц	Кольцевые импульс- ные лампы	
Вре- СДлите	аль- 20 нсек	Возбуждение лазером	Повторяет импульс
мен- ные харак-	арана Ст 0,5 мксек (типичная) по 140 мксек	Возбуждение им- пульсными лампами	Короче длительности импульса накачки
тери- стики Синх низаг	ро-	Накачка лазером, работающим в режиме синхронизации мод	Длина резонатора лазера накачки в це- лое число раз больше длины резонатора ла- зера на красителе
	Длительность импульсов <10 ⁻⁹ сек	Накачка импульс- ными лампами, пас- сивный затвор внутри резонатора	
	Длительность импульсов < 10 ⁻¹¹ сек	Накачка лазером, работающим в режиме синхронизации мод	Наблюдаются ме- тодом двухфотонной люминесценции

внимание как источники когерентного света с непрерывно перестраиваемой частотой, являясь конкурентом оптических параметрических генераторов.

В настоящее время пиковые мощности лазеров на красителях в импульсном режиме обычно имеют порядок 1 *Мет.* Мощность усовершенствованных лазеров на рубине или неодимовом стекле может достигать гигаватт. Техника, необходимая для достижения таких высоких мощностей в лазерах на красителях, находится еще в стадии развития. Аппаратура же, требуемая для достижения мощностей порядка мегаватт. по большей части, не более сложна, чем используемая для импульсного лазера на Nd : YAG.

Однако поскольку время флуоресценции типичного красителя составляет $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ сек, источник оптической накачки для лазеров на красителях должен обеспечивать высокие мощности накачки, чтобы превысить потери на спонтанное излучение. Необходимая мощность накачки может быть получена одним из двух методов: 1) используя интенсивное излучение другого лазера или 2) используя разнообразные импульсные лампы (усовершенствованные лабораторные или обычные промышленные лампы). Использование одного лазера для накачки другого может показаться неэффективным. Однако лазеры на красителях при накачке другими лазерами обеспечивают простое и дешевое преобразование оптических частот, что может расширить применение лазеров. Лазеры, в которых накачка производится лазерами, могут также служить широкополосными усилителями в области оптических частот ¹⁸.

При изготовлении материалов для твердотельных лазеров с высоким к. п. д. возникают значительные трудности. В отличие от этого, для лазеров на красителях используется целый ряд относительно недорогих красителей и растворителей. Кроме того, техника работы с красителями и методы оптической накачки за последние три года значительно улучшились, и в настоящее время очевидно, что собрать лазер на красителях и управлять им относительно легко.

При стремлении к созданию лазеров на красителях с высокими выходными параметрами очень важно учитывать химические свойства и технологию изготовления красителей. Не только потому, что они определяют свойства генерации, но и потому, что с ними связана стабильность красителя. Необходимо лучшее понимание химических свойств лазеров на красителях, чтобы решить проблему устойчивости красителей и открыть пути для того, чтобы лазеры на красителях стали еще более полезными и практичными.

II. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В конце XIX века красителями назывались органические соединения, обладающие интенсивной окраской (сильным, широкополосным поглощением в видимой области спектра), которая более или менее прочно может быть сообщена другим материалам. Вещества, химически сходные, но не окрашенные, красителями не назывались. Однако теперь требование того, чтобы вещество имело окраску, опускается, и слово «краситель» используется для обозначения органических соединений с определенным химическим строением и с определенными спектральными свойствами. Первая попытка определить красители на основе химического строения была сделана в 1876 г. Виттом, который установил, что все окрашенные органические соединения (названные хромогенами) содержат определенные ненасыщенные хромофорные группы (например, — NO₂,

9*-

— N == N —, = СО), которые ответственны за окраску. Если эти соединения также содержат определенные ауксохромные группы (например, — NH₂ и — OH), то они обладают красящими свойствами ⁵. В последующие годы это утверждение уточнялось и обобщалось, но определение Витта остается все же простой, практичной и удовлетворительной формулировкой.

Вещества, которые в настоящее время называются красителями, могут поглощать и испускать излучение в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях спектра, так же как и в видимой ⁶⁻¹⁰. Красители, поглощающие в видимой области, ответственны за окраску многих материалов, с которыми мы встречаемся повседневно. Сильно флуоресцирующие красители используются для изготовления светящихся красок и лент, используемых для обозначения опасности. Красители, поглощающие в ультрафиолетовой и излучающие в синей области спектра, вводятся во многие ткани и бумаги для придания им белизны. Красители, поглощающие в инфракрасной области, используются в качестве пассивных затворов в лазерах на неодимовом стекле.

Хотя известны тысячи различных красителей, лишь часть из них флуоресцирует в растворе, и именно среди них найдены красители, способные генерировать излучение. Спектральные свойства этих веществ определяются физической и химической структурой красителя и характером его взаимодействия с растворителем. В этой главе обсуждаются спектральные свойства красителей в растворе при использовании схемы энергетических уровней. Также описываются химические свойства красителей, которые сопоставляются со спектральными свойствами.

А. Спектроскопические свойства

Оптические процессы поглощения и излучения в органических красителях в растворах изучались более столетия. В течение этого времени были составлены каталоги спектров многих тысяч красителей и растворов красителей от ультрафиолетовой до инфракрасной области ⁶⁻¹⁰. Длины волн, ширина, структура и интенсивность спектров различны для разных красителей или для определенного красителя в разных растворителях. Однако большинство растворов красителей имеет спектральные свойства, похожие во многих отношениях на свойства родамина В в метиловом спирте (рис. 1). Эти свойства следующие:

1. Ширины основных полос поглощения и излучения обычно имеют порядок 1000 см⁻¹. Одна или несколько полос поглощения может находиться в более коротковолновой области спектра по сравнению с основным поглощением.

2. Максимум флуоресценции находится в более длинноволновой области, чем главный максимум поглощения. Смещение называется стоксовым сдвигом флуоресценции относительно поглощения. Величина стоксова сдвига и ширина спектров флуоресценции и поглощения могут быть такими, что коротковолновый край спектра флуоресценции существенно перекрывает длинноволновый край спектра поглощения.

3. Спектр флуоресценции обычно зеркально отображает спектр основной полосы поглощения.

4. Время флуоресценции обычно имеет порядок 5.10-9 сек.

5. Полосы поглощения с возбужденных состояний могут быть обнаружены путем исследования пропускания раствора сразу вслед за облучением его светом в основной полосе поглощения. Полоса триплет-триплетного поглощения может перекрывать полосу флуоресценции и может быть устойчивой в течение 10⁻³ сек в зависимости от обработки раствора. 6. После облучения растворов иногда могут появляться и наблюдаться в течение долгого времени новые полосы поглощения, присущие новым химическим соединениям, образованным при фотохимических



Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции родамина В в метаноле (концентрация $5 \cdot 10^{-5} M$). Приводится также спектр триплет-триплетного поглощения родамина В в полиметилметакрилате ³² (ε_T —в ед. см⁻¹/моль. a^{-1}).

процессах. Они могут быть временными, если новые соединения превращаются в первоначальные молекулы красителя, или постоянными, если разрушение красителя необратимо.

Б. Схема энергетических уровней

Для понимания действия лазеров на красителях полезна схема энергетических уровней. В противоположность атомным или молекулярным газовым лазерам и твердотельным лазерам для лазеров на красителях в настоящее время невозможно изобразить точную схему энергетических уровней. Молекула красителя состоит из многих атомов, и поэтому весьма трудно описать волновые функции, представляющие различные конфигурации молекулы и необходимые для расчета энергии. Кроме того, посколькумы имеем дело со сложными молекулами, состоящими из многих атомов, имеется большое число возможных состояний, включающих различные разрешенные комбинации электронных, колебательных и вращательных состояний. Поэтому, даже если было бы возможно рассчитать энергии, полная схема уровней была бы чрезвычайно сложной.

Различные методы теории возмущений могут дать хорошее приближение для волновых функций и уровней энергии малых молекул^{11, 12}. Эта методика, однако, неприменима здесь, так как большинство молекул красителей не малы. Вместо этого уровни энергии и процессы поглощения и излучения в растворах красителей могут быть описаны путем построения схемы энергетических уровней по аналогии с простыми двухатомными молекулами. Энергия двухатомных молекул зависит от простых конфигурационных координат (межатомного расстояния). Результирующая схема энергетических уровней подобна схеме, полученной для обычного гармонического осциллятора. С другой стороны, конфигурация и, следовательно, потенциальная энергия определенного электронноколебательно-вращательного состояния молекулы красителя есть функция многих координат. Однако для целей схематической диаграммы предполагается, что конфигурация может быть описана только одной координатой, которая изображается горизонтальным отрезком на рис. 2. Для ясности начало конфигурационных координат для состояний, обозначенных T_i , сдвинуто к штриховой линии. Заметим, что координаты, соответствующие минимуму энергии, различны для каждой группы состоя-



Конфигурационные координаты

Рис. 2. Схема энергетических уровней молекулы красителя ³². Указаны переходы, ответственные за генерацию.

ний, означая то, что равновесная конфигурация зависит от электронного состояния каждой группы. Использование такой схемы пля описания сложной молекулы органического красителя было впервые предложено Яблонским в 1935 г.¹³. На рис. 2 излучательные переходы, относящиеся к процессам поглощения и флуоресценции, указаны сплошными линиями. безызлучательные переходы указаны волнистыми линиями.

Колебательно - вращательные состояния, приведенные на рис. 2, сгруппированы около электронных состояний молекулы. Типичное расстояние между различными электронными состояниями имеет порядок 10 000—20 000 см⁻¹; расстояние между различными колебательными состояниями, принадлежащими данному электронному со-

стоянию, имеет порядок 1000 с m^{-1} ; расстояние между различными вращательными состояниями для данного колебательного состояния имеет порядок 1—10 с $m^{-1.6, 11}$. Следовательно, для данного электронного состояния колебательные и вращательные энергии проявляются как тонкая и сверхтонкая структуры соответственно. Состояния красителя, далее, групиируются согласно спинам электронов в синглетные, обозначаемые S, или триплетные, обозначаемые T. Однако в действительности обычно имеется перемешивание чистых синглетных и триплетных состояний из-за спинорбитального взаимодействия.

Изучение процессов, связанных с поглощением и испусканием света, начинается и заканчивается на молекуле в равновесном основном состоянии S₀. Поскольку цикл «оптическое возбуждение — стимулированное излучение» определяет работу лазера на красителях, такое рассмотрение полезно для понимания различных процессов, связанных с генерацией и конкурирующих с ней. Относящиеся сюда переходы, их скорости и другие свойства будут обсуждены в соответствующих местах этого цикла. При равновесном тепловом распределении при комнатной температуре очень мало молекул находится в состояниях группы S_0 , расположенных более чем на 200 см⁻¹ от нижнего основного энергетического состояния. Оптическое поглощение является электронным процессом и происходит с гораздо большей скоростью, чем скорость, с которой молекула может изменить свою межъядерную конфигурацию; поэтому на рис. 2 эти процессы указаны вертикальными стрелками от термически заселенных низко расположенных уровней S_0 до возбужденных уровней S_1 , которые имеют те же самые конфигурационные координаты. Это отражает принцип Франка — Кондона, согласно которому молекулярная конфигурация не может изменяться в течение электронного процесса ^{14, 15}.

Поглотив свет, молекула обогащается энергией. Теперь она может излучить поглощенный фотон или с большей вероятностью безызлучательно релаксировать в низко расположенные состояния S_1 , передавая энергию растворителю. Оценка времени, требуемого для релаксации. дает значения порядка $10^{-11}-10^{-12}$ сек, и поэтому молекулы в состоянии S_1 термализуются прежде, чем происходят другие переходы *).

С нижних уровней состояния S_1 молекула может возвратиться в состояние S_0 . испустив фотон. Излучательная релаксация называется флуоресценцией. Энергия излученного фотона меньше энергии поглощенного фотона, флуоресценция имеет стоксов сдвиг в длинноволновую сторону относительно поглощения **).

Некоторая вариация времени излучения для одного и того же красителя (обычно 5.10⁻⁹ сек) наблюдается при изменении растворителя, концентрации или температуры раствора. Отношение числа излученных фотонов к числу поглощенных фотонов называется квантовым выходом флуоресценции и может достигать единицы для одних красителей и падать до 0.01 для других.

Из состояния S_1 молекула может осуществить три различных перехода, конкурирующих с флуоресценцией и, следовательно, с генерацией. Переходы между S_1 и другими возбужденными синглетными состояниями могут приводить к поглощению на частоте флуоресценции и вызывать в лазере на красителе потери, зависящие от накачки ***). Между состояниями одинаковой мультиплетности S_1 и S_0 могут происходить безызлучательные переходы (внутренняя конверсия), уменьшающие квантовый выход флуоресценции. Между состояниями различной мультиплетности,

^{*)} До недавнего прошлого это время релаксации было только оценочным, основывающимся на скорости термализации для других систем. Недавно Рентцепис ¹⁶ измерил это время в азулене, используя возбуждение пикосекундным импульсом, и получил значение $7 \cdot 10^{-12}$ сек. Доказательством того, что в возбужденном состоянии термализация происходит за время меньше 10^{-10} сек в некоторых других красителях, служит тот факт, что спектры флуоресценции красителей, возбужденных лазером с синхронизованными модами, такие же, как и полученые при постоянном возбуждении 1^7 . Эксперименты ¹⁸ с усилителем на красителях и значительное сужение спектра излучения дазера на красителях ¹⁹ также подтверждают предположение о том, что термализация в состоянии S_4 происходит очень быстро.

^{**)} Поскольку тот же самый стоксов сдвиг обнаружен и в пара́х, и в растворах ²⁰, должен существовать еще какой-то механизм релаксации из высоко расположенных состояний, не включающий растворитель. Он состоит в быстром внутримолекулярном перераспределении излишка колебательной энергии через ангармоническое взаимодействие. Если равновесные конфигурации электронных состояний различаются, то принциц Франка — Кондона приводит к тому, что излучение заканчивается на высоко расположенных уровнях основного состояния, производя поэтому стоксов сдвиг.

^{***)} Недавно лазеры с модулированной добротностью были использованы для перевода молекул в первое возбужденное состояние и одновременно для того, чтобы произвести пробой в газе, являющемся синхронизованным источником сплошного спектра для спектроскопии с разрешением во времени. Таким методом были обнаружены и синглет-синглетное, и триплет-триплетное поглощения ²¹.

например S_1 и T_1 , также могут происходить безызлучательные переходы (синглет-триплетная конверсия). Молекулы растворителя, растворенные парамагнитные примеси, такие, как O_2 , или тяжелые атомы с большим спин-орбитальным взаимодействием могут добавлять в каждое состояние красителя некоторое число обоих спиновых состояний *). Это увеличивает взаимодействие синглетных и триплетных молекул и повышает скорость синглет-триплетной конверсии. Время жизни молекулы в состоянии T_1 может быть длительным (порядка 10^{-3} сек) при тщательном удалении кислорода из раствора или коротким (порядка 10^{-7} сек) для раствора, обогащенного кислородом.

Синглет-триплетная конверсия уменьшает количество молекул в состоянии S_1 , способных перейти с излучением в состояние S_0 , и таким образом уменьшает возможный квантовый выход флуоресценции. Заселяя метастабильное состояние T_1 , синглет-триплетная конверсия может также вызвать потери на триплетное поглощение, которые увеличиваются с ростом возбуждения красителя. Если эти потери имеют те же частоты. что и флуоресценция, это может препятствовать возникновению генерации или приводить к срыву генерации.

Наряду с синглет-триплетной конверсией для молекулы в состоянии T_1 имеется небольшая вероятность совершить излучательный переход в состояние S_0 . В этом случае излучение называется фосфоресценцией, скорость его затухания во много раз меньше, чем флуоресценции.

Процесс релаксации внутри состояния S_0 может быть совершенно различным в разных красителях. Для некоторых цианиновых красителей в растворах при комнатной температуре, например для криптоцианина в метаноле, при интенсивном облучении рубиновым лазером с модулированной добротностью наблюдается «прожигание дырки» в спектре ^{22–24}. Это является доказательством неоднородного уширения основного состояния в течение лазерного импульса $3 \cdot 10^{-8}$ сек. Такой краситель термализуется за время большее, чем $\sim 10^{-6}$ сек. В других красителях, например фталоцианине алюминия, «прожигания дырки» не наблюдается; они могут рассматриваться как быстро термализующиеся ²⁴. Хотя скорости термализации красителей в основном электронном состоянии могут широко варьировать, все же мало вероятно, чтобы какие-либо красители в растворах при комнатной температуре достигали теплового равновесия за время значительно больше 10^{-6} сек.

Процесс генерации на растворах красителей включает в себя стимулированное излучение между низко расположенными уровнями S_1 и высоко расположенными уровнями S_0 . Схема энергетических уровней показывает, что поглощение и излучение происходят между четырьмя уровнями молекулы красителя, что приводит к тому, что необходимая для генерации инверсия должна быть невелика. В гл. III мы покажем, что относительная инверсия заселенности, необходимая для генерации красителя в обычном резонаторе, значительно меньше 0,5, что подтверждает предположение о четырехуровневой схеме генерации. Однако получить такую инверсию нелегко, поскольку требуется высокая мощность оптической накачки для того, чтобы превзойти уменьшение заселенности уровня S_1 из-за спонтанного излучения.

^{*)} Для тяжелых ионов галогенов, входящих в некоторые ионные красители (см. табл. II), характерно большое сиин-орбитальное взаимодействие, способствующее синглет-триплетной конверсии. Однако если эти ионы присутствуют в растворе только из-за диссоциации молекул красителя, то их слишком мало и они слишком отдалены от молекул красителя, чтобы оказывать влияние.

В. Химические свойства красителей

Спектральные свойства молекул красителей связаны с их химическим строением. В табл. II приведены химические и структурные формулы некоторых красителей, представляющих важные классы. Классы красителей — это группы соединений, имеющих сходную химическую структуру и в связи с этим некоторые общие спектральные свойства. По опубликованным данным о флуоресценции красителей установлено, что наиболее сильно флуоресцирующие красители принадлежат к классам оксазолов, ксантенов, антраценов, кумаринов, акридинов, азинов, фталоцианинов и полиметинов. Поскольку флуоресценция существенно необходима для генерации, свойства этих классов красителей представляют большой интерес.

Наименования красителей определяются структурными формулами молекул. Обычно последний элемент названия обозначает класс красителя, тогда как предшествующие элементы обозначают различные замещающие группы, присоединенные к основной молекуле. Числа указывают положение групп по отношению к основной молекуле. Рассмотрим.



Рис. 3. Последовательное образование структурных формул и классификация производных кумарина.

a) Структурная формула кумарина с принятой нумерацией вершин; б) 5-метилкумарин; в) 7-диэтиламино-4-метилкумарин.

например, молекулу 7-диэтиламино-4-метилкумарина, структура которой приведена на рис. 3. На рис. 3, *а* изображена структурная формула молекулы кумарина и указана нумерация вершин. На рис. 3, *б* метильная группа CH₃ замещает атом водорода в положении, пронумерованном 4. образуя 4-метилкумарин. Наконец, как показано на рис. 3, *в*, диэтиламиновая группа $(C_2H_5)_2NH$ помещена в положение 7 для образования желаемой молекулы.

Идентификация красителей иногда бывает затруднена из-за использования нескольких названий для одной и той же молекулы. Например, умбеллиферон и 7-гидроксикумарин — различные названия одной и той же молекулы. Группам красителей внутри одного класса часто даются более удобные названия. Например, краситель 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианин иодид — полиметиновый краситель, но поскольку он содержит атом серы, иногда его также называют тиакарбоцианиновым красителем.

Спектры поглощения и излучения какой-либо комбинации краситель — растворитель обычно необходимо исследовать конкретно. Однако в спектральных свойствах красителей определенных классов имеются некоторые общие закономерности. В 1942 г. Брукер установил, что спектры поглощения и излучения красителей полиметинового класса сдвигаются

Таблица П 530

						1 4 0
Химические и структурные	формулы и другие	характеристики	молекул шести	наиболее	важных	классов красителей

Химическая формула	Наименование	Молекулярный вес (МВ)	Класс
$C_{24}H_{1,j}N_2O_2$	РОРОР, или <i>р</i> -бис-[2-(5-фенилоксазолил)]-бензол	MB = 364, 40	Оксазольные красители
$C_{26}H_{18}$	9,10-дифенилантрацен	MB = 330, 43	Антраценовые краси- тели
	$\begin{array}{c} C_2O_5 \\ C_2H_5 - N \\ C_1H_5 - N \\ C_1H_3 \end{array}$		
$C_{14}H_{17}NO_2$	7-диэтиламино-4-метилкумарин	MB = 231, 30	Кумариновые красители

Продолжение табл. П

Химиче скан Формула	Наименование	Молекупярный вес (МВ)	Класс
C ₁₃ H ₉ N	Акридин	MB = 179,22	Акридиновые краси- тели
C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	СІ- СH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N CH ₂ CH ₂ N CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃	MB = 479,02	Ксантеновые красите- ли
$\mathrm{C_{23}H_{29}IN_2S_2}$	C = CH $CH = CH$ $CH = CH$ $CH = CH$ C $+$ N $+$ N $+$ N $+$ N $+$ N $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$ $+$	MB = 523, 33	Полиметиновые краси- тели

в длинноволновую сторону при увеличении числа групп — CH == CH в полиметиновой цепи²⁵. Недавно Миязо и Маеда²⁶ детально изучили спектральные свойства и лазерные характеристики полиметиновых красителей. В табл. III приведена спектральная область, в которой могут быть использованы полиметиновые красители, сдвиг в длинноволновую сторону с увеличением длины полиметиновой цепи и некоторые лазерные характеристики трех красителей из более чем двадцати, исследованных в²⁶. Для этих красителей также установлено, что изменение алкильного радикала или галогенного иона оказывает малое воздействие на спектральные свойства красителя.

Ксантеновые красители обычно поглощают и испускают свет в видимой области спектра. Два красителя, в которых легче всего можно получить генерацию, родамин 6G и родамин В, являются ксантеновыми. Они излучают в спектральной области между $\lambda = 5500$ и 5900 Å и 5800 и 6300 Å соответственно. Антраценовые, оксазольные и кумариновые красители поглощают в ближней ультрафиолетовой и излучают в фиолетовой и синефиолетовой областях спектра.

Химическая и фотохимическая неустойчивость является главной проблемой для некоторых красителей, которые в других отношениях обладают перспективными лазерными свойствами. Многие полиметиновые красители являются фотохимически неустойчивыми в растворах. Миязо и Маеда²⁶ показали, что когда число звеньев — CH == CH в полиметиновой цепи превышает 4, краситель становится фотохимически неустойчивым *). Ксантеновые красители по большей части значительно более устойчивы к видимому и ультрафиолетовому излучению, чем полиметиновые. Они могут быть подвергнуты многократной накачке очень интенсивными импульсными лампами, не обнаруживая заметного разрушения. Однако после ~100 часов использования при скорости повторения импульсов 1 имп сек для восстановления качества генерации растворы родамина 6G нужно заменять. Лазеры на красителях, использующие 7-диэтиламино-4-метилкумарин, генерируют только однократно при накачке импульсной лампой, что указывает на фотохимическую неустойчивость красителя. 7-гидроксикумарин в воде при кислотности рН = 9 химически нестабилен, и его время жизни меньше одного дня. Фотохимическая неустойчивость может стать еще большей проблемой для генерации, если продукты распада поглощают свет на длинах волн излучения красителя. Недавно Феррар обнаружил, что лазеры на флуоресцеине при накачке импульсной лампой перестают генерировать после трех или четырех выстрелов ²⁷. Было доказано, что после каждой вспышки лампы накачки происходит фотохимический распад красителя и продукты распада поглощают свет, испущенный флуоресцеином.

Г. Влияние растворителя

Положение и структура спектров поглощения и излучения молекул в растворах зависят от растворителя. Например, спектр красителя, растворенного в циклогексане, обычно имеет значительно более сложную структуру, чем при растворении в этиловом спирте. Этот эффект проявляется в различии спектральных ширин полос генерации, наблюдаемых для оксазольных красителей в циклогексановом и этанольном

^{*)} В нашей лаборатории было установлено, что почти все молекулы 3,3'-диэтилтиакарбодиании иодида в диметилсульфоксидном растворе распадаются под действием флуоресцентной комнатной лампы после 5 часов облучения.

Краситель	n	0	1	2	3	Концент- рация	Растворитель
$\begin{bmatrix} & S \\ & & \\ & $	λ ^{max} _{ΠΟΓΠ} λ ^{max} η _{ΠЮΜ} *) η _{ген} **)	428 мкм ***) —	561 мкм 586 —	659 мкм 686 0,66 0,116	764 мкм 800 0,61 0,135	10-5 M 10-4 M	Э тиленглик оль
$\begin{bmatrix} & & & \\ & $	λ ^{max} horл λ ^{max} horл ηлюм ηген	377 — —	487 507 —	586 614 —	$ \begin{array}{c} 689 \\ 720 \\ 0,93 \\ 0,279 \end{array} $	10 ⁻⁵ M 10 ⁻⁴ M	Этиленгликоль
СН ₃ CH_3 СН ₃ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	λ max погл λ max люм η люм η ген тнатрикарбоци	439 — — анина иод	548 569 — — ида в диме	646 680 — —	749 782 0,50 0,087	$10^{-5} M$ $10^{-5} M$ $10^{-5} M$ (n -	Этиленгликоль = 1 пля ДТТС

Спектральные и генерационные характеристики родственных полимотиповых красителей 26

в дасо).
 **) Коэффициент преобразования энергии генерации рубинового лазера накачки в генерацию лазера на красителе. Генерация не исследовачась в красителях, которые не имеют поглощения при λ = 694,3 им.
 ***) При n = 0 люминесценция не наблюдалась.

растворах ²⁸. Черкасов ²⁹ и Бахшиев ³⁰ показали, что смещение спектров часто может быть связано с изменением диэлектрической постоянной и показателя преломления растворителя.

Время жизни и квантовый выход флуоресценции растворов красителей также являются функцией используемого растворителя. Миязо и Маеда обнаружили сильную корреляцию между квантовым выходом и к. п. д. генерации полиметиновых красителей в различных растворителях ²⁶. С другой стороны, генерация легко получается на растворах ксантеновых красителей, даже если их времена жизни и квантовые выходы значительно различаются. Например, родамин В в водном растворе имеет квантовый выход 25% и время жизни 0,94 · 10⁻⁹ сек ³¹, в метанольном растворе 62% и 2,0 · 10⁻⁹ сек соответственно ³². Генерация легко получается на обоих растворах, хотя к. п. д. генерации может быть различным.

Спектральные свойства многих растворов красителей определяются кислотностью раствора, от которой зависит степень диссоциации молекул красителя. Например, поглощение флуоресцеина в воде при $\lambda = 4910$ Å возрастает по меньшей мере на порядок, когда *pH* увеличивается от 1 до 9³³. В лазерных экспериментах 7-гидроксикумарин дает лучшие результаты в водном растворе с кислотностью *pH* = 9.

Если концентрация молекул красителя слишком велика, то могут возникать большие потери на поглощение из-за перекрытия длинноволнового края спектра поглощения со спектром флуоресценции. Поэтому при работе с лазерами на красителях лучше использовать растворы с концентрацией меньше 10^{-2} *M*. Кроме того, при использовании малой концентрации уменьшается вероятность того, что молекулы образуют пары, димеризуются. Такие молекулярные пары уменьшают число молекул, способных к генерации, эффективно понижая концентрацию, и могут поглощать свет в области генерации красителя. Этанольные растворы 7-диэтиламино-4-метилкумарина при концентрации больше 10^{-3} *M* имеют отчетливый желтый оттенок. Весьма вероятно, что это поглощение, которое наблюдается между 4300 и 5000 Å, возникает из-за образования димеров. Поскольку стимулированное излучение в этом красителе имеет длину волны 4600 Å, надо избегать высоких концентраций.

III. ГЕНЕРАЦИЯ В ЛАЗЕРАХ НА КРАСИТЕЛЯХ

Генерация в молекулах органических красителей включает в себя стимулированное излучение между уровнями возбужденного синглетного состояния S₁ и основного состояния S₀. Спектр спонтанного излучения органических молекул широкий, поскольку он возникает от переходов с ряда термически заселенных колебательно-вращательных уровней S, на множество колебательно-вращательных уровней S₀. Поэтому при оптической накачке краситель может усиливать в широкой спектральной области. Специфичная частота, на которой среда первоначально имеет усиление, достаточное, чтобы превысить потери оптического разонатора, зависит от относительных заселенностей уровней и частотных контуров сечений стимулированного излучения и поглощения. Анализ генерации в красителях осложняется тем, что кроме поглощения из основного состояния может быть значительным поглощение из возбужденного состояния S_4 и метастабильного состояния Т₁. Обычно усиление в лазерах на красителях является функцией: 1) заселенностей уровней, которые меняются со временем в течение оптической накачки, 2) частоты, определяемой спектрами излучения и поглощения, и 3) других свойств, таких как температура, концентрация и длина активной среды.

Теория генерации красителей и анализ спектральных и временны́х свойств и мощностей накачки были рассмотрены рядом авторов^{2, 3, 32, ^{34-43, 106}. Они провели расчеты заселенности уровней до и после начала стимулированного излучения, поля фотонов, частотной зависимости усиления и влияния триплетных потерь на контур усиления. Ниже приводится обычное рассмотрение характеристик красителя при оптической накачке. Сначала рассчитывается зависимость усиления от частоты, а затем изменение этой зависимости в течение импульса накачки. Использованный метод является распространением метода, развитого Мак-Камбером⁴⁴ для рассмотрения широких спектров поглощения и излучения, связанных с твердотельными лазерами, у которых нижний рабочий уровень является фононным. Результаты расчета показывают характер изменения усиления вдоль широкого спектра люминесценции при изменении частоты и времени. Подробная экспериментальная проверка теории дается далее в гл. IV и V.}

А. Зависимость от частоты

Уровни энергии и переходы, существенные для понимания процесса генерации излучения в красителях, приведены на рис. 2. При оптической накачке достигается возбуждение в состояние S_1 или в более высоко расположенные синглетные состояния с последующим быстрым затуханием на S_1 . Предполагается, что молекулярная заселенность внутри набора колебательно-вращательных уровней данного электронного состояния достигает больцмановского равновесного распределения, характеризующегося температурой среды, в течение времени, короткого по сравнению со скоростью оптической накачки и затухания излучения с уровня S_1 (хотя, как уже отмечалось, это может не иметь места для S_0). Усиление на единицу длины для фотонов угловой частоты ω выражается как

$$G(\omega) = e(\omega) - a(\omega), \qquad (1)$$

где $a(\omega)$ — коэффициент поглощения красителя, а $e(\omega)$ — соответствующий коэффициент стимулированного излучения. Полный коэффициент поглощения включает переходы из основного состояния и разрешенные по спину переходы из возбужденных состояний S_1 и T_1 в более высоко расположенные состояния, которые могут происходить на частоте ω . При использовании терминов сечения поглощения σ_i^a и излучения σ_i^e для электронного состояния *i* уравнение (1) переходит в

$$G(\omega) = N_{S_1} \sigma_{S_1}^e(\omega) - N_{S_0} \sigma_{S_0}^a(\omega) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\omega) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\omega),$$
(2)

где N_i — плотность числа молекул в *i*-м наборе состояний. Заметим, что если сечение поглощения с возбужденного синглетного уровня σ_i^a больше, чем σ_i^e , во всех частотах, то генерация невозможна *).

Сечение стимулированного излучения можно получить из спектра спонтанного излучения. Если последний описывается функцией $f(\omega)$ (назовем ее функцией флуоресценции), то можно показать ⁴⁵ из соотношений Эйнштейна, что

$$\sigma_{S_1}^{e}(\omega) = \left[-\frac{2\pi c}{\omega n (\omega)} \right]^2 f(\omega), \tag{3}$$

^{*)} Поглощение с возбужденного синглетного уровня, вероятно, является причиной того, что некоторые красители, имеющие высокий квантовый выход флуоресценции, как, например, рубрен, не дают генерации.

где $n(\omega)$ — показатель преломления на частоте ω , а c — скорость света в вакууме. Функция $f(\omega)$ в (3) нормируется так, что

$$\int_{0}^{\infty} f(\omega) \, d\omega = \frac{\Phi}{8\tau_{S}} \,, \tag{4}$$

где Φ — квантовый выход, а τ_s — время жизни возбужденного синглетного состояния. При совместном рассмотрении уравнений (2) и (3) видно, что усиление красителя на какой-либо частоте может быть получено из легко измеряемого сечения поглощения на молекулу (молекулярный коэффициент экстинкции ε) и спектра люминесценции; для нормировки последнего необходимо измерить времена жизни и вероятности спонтанного излучения или квантовый выход излучения.

Для широкополосных переходов сечения поглощения и излучения относятся как ⁴⁶ *)

$$\frac{\sigma^{a}(\omega)}{\sigma^{e}(\omega)} = \exp\left[\frac{h(\omega-\omega_{0})}{kT}\right],$$
(5)

где $h\omega_0$ — зависящий от температуры потенциал возбуждения, представляющий свободную энергию, необходимую, чтобы возбудить одну молекулу, в то время как температура окружающей среды поддерживается равной T. Это отношение может быть использовано для упрощения выражения для $G(\omega)$. Для красителей, спектры излучения и поглощения которых приблизительно зеркально симметричны, $h\omega_0$ в уравнении (5) дается энергией перехода между нижними колебательно-вращательными уровнями состояний S_0 и S_1 на рис. 2. Поскольку сечение поглощения из основного состояния в области, где имеет место стимулированное излучение, обычно мало, уравнения (4) и (5) можно использовать для выражения усиления через функцию флуоресценции. При этом усиление приобретает вид

$$G(\omega) = \left\{ N_{S_1} - N_{S_0} \exp\left[-\frac{h(\omega_0 - \omega)}{kT}\right] \right\} \left(\frac{2\pi c}{\omega n}\right)^2 f(\omega) - N_{S_1} \sigma_{S_1}^a(\omega) - N_{T_1} \sigma_{T_1}^a(\omega).$$
(6)

Отсюда видно, что когда ($\omega_0 - \omega$) увеличивается, член, связанный с потерями на поглощение с уровней S_0 , становится меньше. Это соответствует переходам с меньшей частотой на вышерасположенные уровни S_0 , которые имеют меньшую термическую заселенность.

Если потери с возбужденного синглетного и триплетного уровней малы в интересующей нас спектральной области и уровень T₁ заселен незначительно, то уравнение (6) упрощается:

$$G(\omega) = \left[\left(\frac{2\pi c}{\omega n} \right)^2 f(\omega) + \sigma_{S_0}^a(\omega) \right] N_{S_1} - \sigma_{S_0}^a(\omega) N, \tag{7}$$

где полное число молекул красителя $N \approx N_{S_0} + N_{S_1}$. В этом случае усиление увеличивается и его частотный контур меняется при увеличении заселенности возбужденного состояния N_{S_1} . Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим спектры родамина В на рис. 1 и предположим $k_{ST} = 0$, так что влиянием триплетного состояния можно пренебречь ⁴⁰. Зависимость усиления от частоты для метанольного раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-5} M$, рассчитанная из уравнения (7), представлена на рис. 4 для различных

^{*)} Аналогичное соотношение получено Б. И. Степановым ¹⁰⁸*. (Прим. ред.)

значений N_{S_1} . Заметим, что даже для малой относительной заселенности $S_1\left(\frac{N_{S_1}}{N}\ll 1\right)$ среда обладает положительным коэффициентом усиления в широкой спектральной области. Критическая инверсия заселенности, необходимая для получения стимулированного излучения в типичном оптическом резонаторе, как мы увидим, действительно мала, $\sim 10^{14}$ молекул/см³. Это соответствует относительной заселенности <1,0%. Поэтому лазеры на красителях являются характерным примером лазеров с четырехуровневой схемой.

Если N_{S₁} увеличивается, а потери на поглощение из основного состояния уменьшаются, то максимум кривой усиления на рис. 4 сдвигается

в сторону больших частот. Порог генерации достигается, когда для некоторой частоты $G(\omega)$ становится равным коэффициенту потерь $L(\omega)$ оптического резонатора, который определяется потерями на проход, вызванными пропусканием зеркал. дифракцией, рассеянием и поглощением в каких-либо областях раствора красителя, не облученных излучением накачки. В начале генерации частота стимулированного излучения будет такой, для которой упомянутые условия будут удовлетворены раньше, чем для других частот. Как показано на рис. 4, для резонатора с высокой О, не имеющего дисперсионных иотерь ($L(\omega) = \text{const}$) необходимое для достижения порога генерации усиление мало и частота ω_L , при которой $G(\omega) =$ $=L(\omega)$, низка; для достижения порога в резонаторе с большими потерями требуется более высокое усиление, а частота генерации увеличивается. Следова-



Рис. 4. Расчетные зависимости коэффициента усиления от частоты (влияние триплетов не учитывается) для различных значений плотности заселенности возбужденного синглетного состояния N_S родамина В в метаноле ⁸².

тельно, изменением Q резонатора частоту генерации можно перестраивать от низкой, соответствующей наименьшим возможным потерям, до частоты, соответствующей максимуму кривой флуоресценции. Если краситель имеет большой стоксов сдвиг, член потерь, связанный с поглощением с уровня S₀, будет всегда малым, и генерация будет происходить вблизи максимума кривой флуоресценции. (Пример генерации с такими свойствами приведен в работе ³² для 7-гидроксикумарина.)

Спектральные функции излучения и поглощения в уравнении (2) или (7) зависят от распределения заселенности по колебательно-вращательным уровням исходного электронного состояния. Поэтому усиление имеет температурную зависимость, которая не указана явно в уравнении (2). При понижении температуры спектры поглощения и флуоресценции сужаются и перекрытие их уменьшается, что вызывает сдвиг частоты генерации в сторону максимума кривой флуоресценции. Температурное изменение частоты генерации исследовал Шэпперт с сотрудника-

10 уФН, том 105, вып. 3

ми ⁴⁷ при использовании лазера на ДТТС в этаноле *). Спектры флуоресценции для двух различных температур приведены на рис. 5; кружки указывают длины волн генерации для разных концентраций. Сдвиг частоты особенно резко выражен при высоких концентрациях, когда перекрытие спектров флуоресценции и поглощения из основного состояния становится значительным. Поскольку скорость безызлучательных потерь с уровня S_1 при внутренней конверсии может также меняться с температурой,



Рис. 5. Спектры флуоресценции и генерации раствора ДТТС в этаноле при двух значениях температуры 47.

ценции или неоднородностью накачки при слишком большом коэффициенте поглощения. Сдвиг генерации в сторону низких частот при увеличении длины кюветы и концентрации активных растворов красителей обсуждался в ряде работ ⁴¹, ⁴³ и подтвержден экспериментально ⁴¹, ⁴⁸, ⁴⁹.

В проведенном упрощенном анализе пренебрегалось системой триплетных состояний. Она может иметь и обычно имеет важное значение для характеристик усиления и генерации. Во-первых, синглет-триплетная конверсия молекул в метастабильное состояние уменьшает полное число молекул в системе синглетных состояний и поэтому уменьшает максимально возможное усиление. Во-вторых, если триплет-триплетное поглощение перекрывает область флуоресценции, то связанные с этим потери будут изменять контур усиления и свойства генерации.

В течение оптической накачки и генерации триплетные потери возрастают, стремясь к равновесному значению; это выдвигает определенные требования к мощности накачки, необходимой для получения генерации, и оказывает влияние на частоту генерации. Снэйвли с сотр. ³⁸, ³⁹, ⁴² рассмотрел действие триплетного состояния, используя выражение для усиления, аналогичное (2). Критическая инверсия и заселенность триплетного состояния были найдены при условии, что удовлетворяются

может возникнуть добавочная температурная зависимость благодаря изменению Φ и величины $f(\omega)$ в уравнении (3).

Усиление в среде и частота генерации также зависят длины активной области и концентрации красителя. Если область возбуждения красителя удлиняется, в то время как потери в резонаторе сохраняются постоянными, усиление за проход будет возрастать. Поэтому равенство $G(\omega) = L$ будет удовлетворяться при меньших значениях N_S, и частота генерации, определяемая максимумом соответствующей кривой усиления (см., например, рис. 4 **)), будет меньше. Верхний предел концентраций красителей в генерастворах может рирующих быть связан с началом концентрационного тушения флуорес-

Кружками обозначены длины волн генерации при различных концентрациях.

^{*)} Этому вопросу посвящена также работа 56. (Прим. ред.)

^{**)} Если кривые усиления на рис. 4 пересчитать в единицах коэффициента молярного усиления (см⁻¹/моль.л⁻¹), они станут универсальными, приемлемыми для всех концентраций.

следующие соотношения:

$$G(\omega_L) - L(\omega_L) = 0, \qquad (8a)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \omega}\Big|_{\omega_L} = 0, \tag{86}$$

$$N = N_{S_0} + N_{S_1} + N_{T_1}, \tag{8b}$$

где для замкнутой системы и при отсутствии фотохимических процессов полная концентрация молекул N постоянна. Если спектральные функции

поглощения и излучения в уравнении (2) и их производные известны и установлены потери в резонаторе $L(\omega)$, то решением уравнения (8) можно определить критические заселенности N_{S}^{c} и N_{T} , соответствующие стимулированному излучению на частоте ω_L. Такие расчеты были провелены пля родамина 6G. для которого известно сечение поглощения из триплетного состояния. Результаты приведены на рис. 6, где критическая инверсия N[§], необходимая для достижения порога генерации, представлена как функция длины волны при некоторых значениях заселенностей триплетного состояния N_T в качестве параметра. Влияние накопления молекул в триплетном состоянии проявляется в увеличении пороговой заселенности возбужденного синглетного состояния и сдвиге минимальной критической инверсии в сторону коротких длин волн. Если известна длина волны генерации, то выбирая (на рис. 6) кривую с минимумом на этой длине волны, можно определить приближенные значения N's и N_T.

10 70% 50% 9 40% 8 + - W2 7 3,0% 101 6 N.C. инверсия 5 2,0% 4 Критическая 1,5% 3 1,0% 2 0,5% 1 N7 = 0% 6000 5700 5800 5900 6100 620**0** Длина валны, А

Рис. 6. Расчетные зависимости критической инверсии N_S^c как функции длины волны для различных значений заселенности триплетного состояния N_T ⁴².

Полученные из этого анализа значения для этанольного раствора родамина 6G при концентрации $5 \cdot 10^{-5} M$ в резонаторе длиной 7 см и с коэффициентом отражения зеркал 0,99 приведены на рис. 7.

Расчеты усиления требуют информации о спектральных функциях красителей и свойствах лазерного резонатора. Из этих данных может быть определена зависимость частоты генерации от потерь резонатора и от длины и концентрации активной среды. Из выражений для критического усиления и измеренной частоты генерации могут быть определены соответствующие заселенности уровней. Поскольку лазеры на красителях до последнего времени работали только в импульсном режиме, интересно исследовать временную эволюцию распределения заселенности в течение



Рис. 7. Зависимость минимального значения критической инверсии N_s^c и заселенности триплетного состояния N_T от длины волны генерации ³.

оптической накачки и динамические изменения в контуре усиления, возникающие из-за варьируемых во времени потерь.

```
Б. В ременна́я
зависимость
```

Заселенности уровней в выражении для усиления (2) в некоторый момент времени после начала накачки получаются из решения скоростных уравнений, описывающих процессы B03~ буждения и релаксации. Рассмотрим сначала возрастание усиления до порога генерации. Поскольку поле фотонов в резонаторе лазера в течение этого периода мало, процессами стимулированного излучения можно пренебречь. Предполагается, что оптическая накачка производит возбуждение в состояние S₁ или в более высокие возбужденные синглетные состояния с последующим очень быстрым затуханием к S_i. Предполагается также, что в излучении накачки отсутствуют длины волн, индуцирующие излучение

из S_1 в S_0 или возбуждающие молекулы из S_1 или T_1 в более высокие возбужденные состояния. Предполагается, что метастабильный уровень T_1 расположен достаточно низко относительно S_1 , так что пренебрегается обратным переходом $T_1 \rightarrow S_1$. Таким образом, мы имеем дело с простой системой, состоящей из трех групп уровней энергии, относящихся к нижним возбужденным синглетному (S) и триплетному (T) состояниям и основному состоянию (0).

Скоростные уравнения для этой эффективной трехуровневой системы записываются в виде

$$\frac{dN_S}{dt} = -\frac{1}{\tau_S} N_S + P(t) N_0, \qquad (9a)$$

$$\frac{dN_t}{dt} = -\frac{1}{\tau_T} N_T + k_{ST} N_S, \tag{96}$$

$$\frac{dN_{0}}{dt} = -P(t)N_{0} + \left(\frac{1}{\tau_{S}} - k_{ST}\right)N_{S} + \frac{1}{\tau_{T}}N_{T},$$
(9b)

где τ_S и τ_T — времена жизни синглетного и триплетного состояний, P(t) — мощность оптической накачки, k_{ST} — скорость синглет-триплетной конверсии. В данном анализе не рассматриваются излучательные ловушки, возникающие при поглощении и переизлучении фотона. Решение системы скоростных уравнений (9) может быть получено на вычислительной машине для произвольного импульса накачки. Параметрами при этом являются времена жизни, скорость синглет-триплетной конверсии и P(t). В то время как временная зависимость действительного импульса накачки может быть легко установлена, величину мощности накачки в какой-либо момент времени трудно определить точно. Эффективная мощность накачки определяется интегрированием спектрального распределения излучения источника накачки по полосе(ам) поглощения красителя; на нее воздействуют геометрия и рассеяние в используемом лазерном резонаторе. Однако используя оценочные значения для мощности

накачки и скорости синглет-триплетной конверсии и считая за начало импульса накачки t = 0. можно рассчитать изменение во времени заселенностей уровней N_i из их значений при тепловом равновесии. Если эти заселенности подставить в выражение для усиления (2) вместе с измеренными при определенной температуре спектральными функциями, TO можно получить конечное машинное решение, представляющее усиление G как функцию частоты ω для выбранных моментов времени в течение накачки. Такие расчеты были проведены авторами для нескольких красителей при использовании реальных импуль-сов лазерной и ламповой накач-КИ 32, 40, 109*, 110*

Если для данного красителя скорость синглет-триплетной конверсии мала или время жизни триплетного состояния коротко, так что в сочетании с данной мощностью накачки не образуется зна-

700 `*600* 1 500 2CH порога 400 достижения 300 Ro=80 200 100 П 25 50 75 Входная энергия, дж





чительной заселенности триплетного уровня и связанных с этим потерь на поглощение (т. е. $k_{ST}\tau_T \ll 1$), то для определения усиления и возможной частоты генерации необходимо знать только $N_S(t)$ в уравнении (7). Чтобы получить генерацию в такой среде, используя возбуждающий импульс, имеющий известную мощность накачки, необходимо только определить максимальное значение $N_S(t)$ путем решения скоростных уравнений, оценить максимум усиления и затем подобрать оптический резонатор, имеющий меньший коэффициент потерь.

Поскольку заселенности уровней меняются в течение накачки, максимум кривой усиления $G(\omega)$ также будет меняться. Как мы видели, частота генерации зависит от потерь или добротности Q лазерного резонатора. Для резонаторов и красителей, в которых потери не зависят от времени, частота генерации при достижении порога не будет зависеть от свойств импульса накачки; будет меняться только время, необходимое для достижения порога. Чем мощнее накачка, тем скорее будет достигнут порог. Предсказанная зависимость времени достижения порога от добротности резонатора и мощности накачки была качественно проверена для родамина 6G в этаноле при накачке импульсной лампой ³²; результаты приведены на рис. 8. Кривая усиления $G(\omega)$ может сильно изменяться во времени, если имеются потери, зависящие от времени, такие, как поглощение из возбужденного триплетного состояния. В то время как в рассмотренном выше простом случае требовалось знание только сечений поглощения или излучения между состояниями S_0 и S_1 , времени флуоресценции и квантового выхода, теперь дополнительно требуется знание сечения поглощения $T_1 - T_i$, времени жизни триплетного состояния и скорости синглет-триплетной конверсии. К сожалению, обычно таких данных не имеется. Однако для антрацена такие расчеты были проведены. Они показали, что трип-



Рис. 9. Зависимость от времени интенсивности лампы накачки P(t) и расчетных нормированных значений заселенностей возбужденных синглетного N_S/N и триплетного N_T/N состояний для различных значений скорости синглеттриплетной конверсии k_{ST} ³² ($\tau_S = 2,0$ исек, $\tau_T = \infty$).

лет-триплетные переходы могут значительно искажать кривые $G(\omega)^{32}$ и, если k_{ST} достаточно велико, могут сделать генерацию невозможной ³⁷.

Переход молекул на метастабильный триплетный уровень определяется скоростью k_{ST} . Если время жизни триплетного состояния велико (т. е. $k_{ST}\tau_T \gg 1$), заселенность триплета ко времени t после начала накачки из уравнения (96) будет

$$N_{T}(t) \approx k_{ST} \int_{0}^{T} N_{S}(t) dt. \quad (10)$$

Это — интегрирующий процесс, и при длительном импульсе накачки число молекул на уровне Т может составить значительную часть от полной заселенности. Существуют два метода, чтобы уменьшить потери, связанные с триплетной системой, и достичь генерации. Один состоит в том, чтобы достичь порога до того, как заметное число молекул соберется на уровне Т. Он может быть осуществлен при использовании для накачки очень короткого (длительность импульса меньше k_{ST}^{-1}), интенсивного импульса лазера. Второй метод состоит в том, чтобы уменьшить мгновенную заселенность триплета путем уменьшения времени жизни триплетного состоя-

ния τ_T . Если $\tau_T^{-1} \sim k_{ST}$, то (10) уже не будет решением (9б). Как обсуждалось ранее, τ_T может быть уменьшено при оксидировании растворов красителей, так как это увеличивает скорость перехода $T \rightarrow S_0$.

Чтобы проиллюстрировать действие триплетных потерь на изменение во времени контура усиления, рассмотрим опять спектры родамина В в этиловом спирте на рис. 1. Заметим, что триплетное поглощение перекрывает область флуоресценции, в которой может возникнуть генерация. Были! выполнены расчеты ³² для нескольких значений скорости k_{ST} . Время жизни синглетного состояния родамина В в метиловом спирте 2,0 нсек; время жизни триплетного состояния предполагалось значительно большим, чем τ_S или длительность импульса накачки. На рис. 9 приведены заселенности возбужденного синглетного и триплетного состояний в зависимости от времени и формы импульса накачки P(t), использованного при решении уравнения (9). Видно, что когда $k_{\rm ST}$ велико, максимум N_s (t) расположен раньше максимума P (t). Поэтому при длинных импульсах накачки, если большая часть молекул переходит в метаста-

бильную триплетную систему, максимум усиления не обязательно будет совпадать с максимумом интенсивности накачки.

Для родамина В в метаноле при концентрации 5.10-5 М была рассчитана кривая усиления G (ω) при использовании спектра на рис. 1, формы импульса лампы накачки на рис. 9 и максимальной интенсивности накачки (Рт_s)_{max}=10⁻². Для k_{st} т_s ≥ ≥ 0.4 триплет-триплетные потери настолько преобладают, что практически усиление всегда отрицательно. Кривые усиления для меньших значений k_{st} приведены на рис. 10. Поскольку поглощение из триплетного состояния дает больший относительный вклад в уменьшение усиления в низкочастотной части спектра флуоресценции с низким усилением, изменения из-за заселения триплетного состояния возникают первоначально в этой области. Эти рисунки демонстрируют чувствительность формы всей кривой усиления и области возможной генерации к скорости синглет-триплетной конверсии.

Для оценки скорости синглеттриплетной конверсии можно комбинировать измерения времени и частоты при пороге генерации с рассчитанными кривыми усиления. В экспериментах ³², использующих раствор родамина В, при накачке импульсной лампой генерация возникала на частоте ~16 250 см-1 приблизительно через 200 нсек после начала накачки. Коэффициент потерь в резонаторе был равен ~3.5 ·10-3 см-1 и мощность накачки по оценкам составляла $(P\tau_s)_{\rm max} \sim 10^{-2}$. Рис. 10 показывает, что при $k_{ST}\tau_S = 0.1$ максимум кривой усиления достигает необходи-



Рис. 10. Расчетные зависимости коэффициента усиления от частоты для родамина В в метаноле при различных значениях скорости синглет-триплетной конверсии k_{ST} ³².

Параметром является время, отсчитываемое от начала импульса накачки P(t), приведенного на рис. 9.

мого для генерации значения, а частота и время, при которых осуществляется пороговое усиление, приблизительно правильны (см. стрелку). Для $\tau_S = 2$ нсек это соответствует значению $k_{ST} = 5 \cdot 10^7$ сек⁻¹. Точность, достигаемая при таких измерениях, зависит, конечно, от того, насколько хорошо известны сечение триплет-триплетного поглощения, время жизни триплетного состояния и другие параметры. От изменений значений времени жизни триплетного состояния могут также возникнуть изменения в величине и форме кривых усиления. Когда поле фотонов в резонаторе достигает уровня, при котором скорости стимулированного и спонтанного излучения становятся сравнимыми и начинается генерация, предшествующий анализ и скоростные уравнения становятся неприменимыми. Чтобы провести расчеты для процессов стимулированного излучения, к скоростным уравнениям нужно добавить член $qB\Delta n$, где q(t) — число фотонов в резонаторе, B — коэффициент стимулированного излучения и Δn — разность заселенностей верхнего



Рис. 11. Расчетные временные зависимости плотности фотонов q, а также заселенностей возбужденного синглетного N_S и триплетного N_T состояний в предположении гауссовой формы возбуждающего импульса с полушириной 300 исек².

и нижнего лазерных уровней. Временная зависимость q определяется как

$$\frac{dq}{dt} = qB\Delta n + \frac{A\Delta n}{p} - \frac{q}{t_c}, \quad (11)$$

где p — число мод, связанных с линией флуоресценции, и A — вероятность спонтанного излучения. Параметр t_c — постоянная времени затухания в резонаторе лазера ⁴⁵; для широкополосного резонатора длины lс отражением зеркал R

$$t_c = \frac{nl}{c(1-R)} = \frac{Q}{\omega}$$

Система связанных нелинейных скоростных уравнений решалась на аналоговых ³⁵ и цифровых ^{2, 34} вычислительных машинах. При этом, однако, в расчеты не были включены точные частотные зависимости коэффициентов спонтанного и стимулированного излучения и фотонное поле.

В работах Сорокина с сотрудниками^{2,3,4} были получены машинные решения уравнений, тождественных с приведенными в (9) и (11). В первой работе рассматривалась накачка красителей коротким импульсом лазера и влиянием триплетного состояния пренебрегалось; во второй при накачке лазера на красителях импульслампой влияние триплетного ной состояния учитывалось. Задача была значительно упрощена путем рассмотрения одной пары колебательновращательных уровней в S₀ и S₁; предполагалось, что конечный уровень расположен высоко и существен-

но не заселен; следовательно, образуется четырехуровневая схема генерации. Частотные эффекты не рассчитывались. Рассматривалась генерация одиночной частоты ω' , которая возникала бы, если бы добротность резонатора имела вид $Q(\omega) = Q_0 \delta(\omega - \omega')$. Использовался импульс накачки гауссовой формы с полушириной 150 нсек. Другими параметрами были $t_c = 3 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_r = 6 \cdot 10^{-9}$ сек, $\tau_{nr} = \infty$, $k_{ST} = 2,22 \cdot 10^7$ сек⁻¹ и $\tau_T =$ $= \infty$. В результате были получены зависимости от времени для q, N_S и N_t (рис. 11). Кривые хорошо иллюстрируют крутое возрастание поля фотонов при пороге, изменение заселенности возбужденного состояния и непре-

лазеры на красителях

рывный рост заселенности триплетного состояния. Решения были получены при значительной вариации параметров. Тщательное изучение результатов двух указанных работ может быть очень полезным. В них наглядно показано изменение инверсии заселенности и поля фотонов в течение импульса накачки и зависимость их от таких факторов, как мощность накачки, потери в резонаторе, квантовый выход и скорость синглет-триплетной конверсии. Например, для генерации импульса с крутым передним фронтом рекомендуется использовать резонатор с низкой добротностью.

Расчеты временны́х зависимостей могут быть использованы также для исследования к. п. д. генерации. Сорокин и другие² определили к. п. д. для случая накачки, приложенной в момент t = 0:

$$E = \frac{t_{c}^{-1} \int_{0}^{\infty} q(t) dt}{N \int_{0}^{\infty} P(t) dt}.$$
 (12)

Эта величина была рассмотрена как функция квантового выхода Ф. Как и ожидалось, если k_{ST} большое и τ_T велико по сравнению с длительностью импульса накачки, то к. п. д. меняется благодаря накоплению заселенности в метастабильном триплетном состоянии. Для постоянной суммарной энергии накачки: 1) к. п. д. повышается при уменьшении длительности накачки из-за ослабления процессов, конкурирующих с затуханием, и 2) для длинных импульсов усиление может быть достаточным для генерации только в течение малой части импульса накачки вблизи максимума интенсивности, общий к. п. д. при этом уменьшается.

В. Оптическая накачка

Если известны форма импульса накачки, потери в резонаторе и спектральные свойства интересующего красителя, то можно решить скоростные уравнения для различных мощностей накачки P(t) и рассчитать характеристики усиления, как описано выше. Мощность накачки, необходимая для достижения генерации, время и частота при пороге генерации и минимальная энергия накачки, требуемая для генерации, могут быть получены таким образом одновременно. Наряду с такими расчетами, однако, существуют некоторые простые и полезные критерии для определения требований к оптической накачке.

Одним из таких критериев является критическая инверсия, необходимая для генерации. Для оптического резонатора длиной ~10 см с коэффициентом отражения зеркал $R \sim 0.95$ и для типичного красителя эта величина относительно мала, ~10¹⁴ молекул/см³. Чтобы получить такую заселенность в S_1 , мощность накачки должна быть достаточной, чтобы конкурировать с большой скоростью затухания из S_1 . Короткие, обладающие большой энергией световые импульсы, получаемые от лазеров с модулированной добротностью, хорошо обеспечивают необходимую высокую мощность накачки.

Если длительность накачки мала по сравнению с временем жизни синглетного состояния τ_s , то поглощенная энергия накачки $\sim 0,1 \ m\partial m/cm^3$ должна быть достаточной для получения генерации. Однако чтобы поддержать инверсию в красителе, имеющем время жизни синглетного состояния $5 \cdot 10^{-9}$ сек, требуется минимальная мощность накачки $\sim 20 \ \kappa em/cm^3$. Вообще, это — суммарная интенсивность накачки в пределах некоторого характеристического времени, которое важно для получения генерации. Это время зависит от свойств красителя и импульса накачки ³². Для красителей, в которых существенно поглощение с триплетного уровня, мощность накачки должна быть также достаточной, чтобы достигать порога генерации, прежде чем потери станут преобладающими. При накачке лазером с модулированной добротностью такие потери обычно не являются определяющими, но их нужно учитывать при накачке импульсной лампой, что широко обсуждается в литературе. Сорокин с сотрудниками показал, что для красителей, имеющих длительное время жизни триплетного состояния, критическая инверсия должна быть достигнута до того, как триплетные потери станут равными синглетному усилению. Критическое время, в предположении $\tau_T = \infty$, дается выражением

$$T_e = 2\sigma_S / k_{ST} \sigma_T.$$

В работе ² для ряда различных красителей при определении требований к переднему фронту импульса накачки было использовано условие, чтобы импульсная лампа достигала максимальной интенсивности за время меньше T_e . Это требование относится к эффективной накачке и к накачке импульсной лампой постоянной энергии. Ограниченность этого критерия для переднего фронта] импульса накачки и зависимость T_e от частоты генерации обсуждались в работе ³². Для получения генерации необходима определенная суммарная интенсивность накачки в течение некоторого характеристического времени. Обычно усиление повышается к максимальному значению за время, которое зависит от свойств среды и импульса накачки. Для получения генерации мощность накачки должна быть достаточной, чтобы достичь порогового усиления до этого времени.

Если триплет-триплетное поглощение происходит в области генерации красителя, то накопление молекул в метастабильном триплетном состоянии может препятствовать длительной импульсной или непрерывной генерации. Рассмотрим равновесное решение уравнения (96)

$$N_T(t) = k_{ST} \tau_T N_S(t). \tag{14}$$

Отсюда и из измеренных значений $\sigma_S(\omega)$ и $\sigma_T(\omega)$ можно предсказать по уравнениям (2) и (8), возможна ли непрерывная генерация. При таком рассмотрении Снэйвли получил выражение для верхнего предела времени жизни триплетного состояния, при котором возможна непрерывная генерация. Конечно, желательно свести $N_T(t)$ к минимуму и при этом уменьшить потери из триплетного состояния. Метод, рассмотренный Снэйвли и Шэфером ⁵⁰, состоит в том, чтобы ослабить влияние нижнего триплетного состояния T_1 оксидированием раствора. Следует заметить, что и k_{ST} и τ_T в выражении (14) связаны с синглет-триплетной конверсией, которая увеличивается от смешивания синглетных и триплетных состояний. Поэтому следует опасаться одновременного увеличения k_{ST} , которое могло бы нивелировать уменьшение τ_T .

IV. МЕТОДЫ НАКАЧКИ

Ранние работы показали, что мощность накачки, необходимая для генерации лазера на красителе, может быть достигнута при использовании или рубинового лазера с модулированной добротностью, или импульсной лампы, способной выдать несколько десятков джоулей за ~1 мксек. В 1966 г. Сорокин и другие получили генерацию на нескольких красителях, используя в качестве источника накачки рубиновый лазер с модулированной добротностью. Впоследствии были испльзованы также другие твердотельные лазеры с модулированной добротностью и в ряде случаев с умножением частоты ^{28, 51-58} и даже газовый лазер на N₂ ⁵⁹.

Вскоре после получения генерации при накачке рубиновым лазером с модулированной добротностью Сорокин и другие ⁶⁰ создали лазер на красителях, используя специально сконструированную импульсную лампу с коротким импульсом (длительность ~05, *мксек*). Позднее рядом исследователей было обнаружено, что генерация может быть получена при использовании прямых импульсных ламп в цепях, которые дают

более длительные импульсы и с меньшей мощностью *). При определенных условиях для получения генерации ⁵⁰ можно использовать импульсы накачки длительностью свыше 0,5 мсек. Таким образом, техника накачки продвинулась к уровню, когда по крайней мере некоторые органические красители могут генерировать при использовании относительно простых вариантов системы резонатор -импульсная лампа; предполагается возможность получения непрерывной генерации 50.

А. Лазерная накачка

При лазерном возбуждении использовались две различные схемы накачки: продольная, или накачка с торца, когда ось



Рис. 12. Схема продольной (a) и поперечной (б) накачки лазера на красителе.

резонатора с красителем совпадает с осью резонатора лазера накачки, и поперечная накачка, когда ось резонатора с красителем перпендикулярна оси резонатора лазера накачки¹. На рис. 12 изображены обе схемы. При



Рис. 13. Фотография дазера на красителе с поперечной накачкой. 1 — кювета с раствором красителя; 2 — зеркала лазера на красителе; 3 цилиндрическая линза; 4 — лазер накачки.

поперечной накачке генерация легче достигается при фокусировке излучения накачки цилиндрической линзой вдоль оси резонатора лазера на красителе ⁶¹; на рис. 13 изображено такое устройство. При лазерной накач-

) См. также работу Б. И. Степанова и других 111. (Прим. ред.)

ке коэффициенты усиления лазеров на красителях могут достигать значений, часто превышающих 2 см⁻¹. Благодаря такому высокому усилению лазер на красителе с продольной накачкой может генерировать даже без зеркальных покрытий, в этом случае в качестве зеркал резонатора работают окна кюветы. Если длина волны лазера накачки совпадает с полосой поглощения красителя, то преобразование частоты может быть очень эффективным; в работе ³⁴ был получен коэффициент преобразования в 25%. Соффер и Евтухов получили квазинепрерывный режим генерации лазера на красителе при использовании для накачки периодических импульсов рубинового лазера с модулированной добротностью с частотой 200 гц ⁶².

Недавно для возбуждения лазеров на красителях был применен импульсный азотный лазер, который генерирует при $\lambda = 3371$ Å с длительностью импульсов в несколько наносекунд ⁵⁹. Прямоугольное сечение выходного пучка азотного лазера оказалось очень удобным для поперечной накачки с фокусировкой.

Поскольку лазеры на красителях с лазерной накачкой довольно просто сконструировать при условии, если в распоряжении имеется лазер накачки, можно легко включиться в работу с использованием лазеров на красителях. Более компактные и практичные системы получаются при использовании в качестве источника накачки импульсных ламп.

Б. Накачка импульсными лампами

Сорокин с сотрудниками получил генерацию на ряде красителей, излучающих в видимой области спектра, используя специально сконструированную коаксиальную импульсную лампу. Разработке такой



Рис. 14. Конструкция малоиндуктивной импульсной лампы, применяемой для получения генерации на растворах органических красителей⁹.

импульсной лампы помогли исследования химиков, работающих в области скоростного фотолиза 83; некоторые работ включены из этих в обзор Портера 64. Чтобы высокой достичь энергии вспышки при короткой длительности, необходимо использовать цепи с низкой индуктивностью и конденсаторы с малой емкостью и высоким напряжением при малой внутренней индуктивности (<20 нгн). Лампа Сорокина, конструкция которой приведена на рис. 14, состоит из двух коаксиальных кварцевых трубок, проходящих через отверстие в центре дискового конденсатора емкостью 0,5 мкф и рабочим напряжением до 20 кв. Медные муфты вокруг внешней кварцевой трубки соединяют конденсатор с кольцевыми электротрубок; разряд происходит

дами из нержавеющей стали на концах трубок; разряд происходит в кольцевой области толщиной 1 мм между двумя кварцевыми трубками. Раствор красителя помещается во внутренней кварцевой трубке. Лампа Сорокина использовалась и в однократном, и в периодическом режиме. При однократной вспышке заряжался конденсатор, затем разрядная газовая среда (воздух) откачивалась из лампы, пока не наступал пробой. Для обеспечения периодического режима с частотой до 1 гц около выходного отверстия для газа устанавливался вентиль для регулирования скорости потока и давления так, чтобы лампа зажигалась при желаемом напряжении ³⁴. Такая лампа давала до 100 дж при длительности импульса 0,55 мксек, что соответствует средней электрической выходной мощности до 90 Mem, и вызывала генерацию в родамине 6G, акридине красном и флуоресцеине с порогом 12 дж ⁶⁰.

Импульсная коаксиальная лампа подобной конструкции хрупка. Сорокин с сотрудниками³⁴ установил, что для предотвращения разрушения при данных условиях толщина внешней трубки должна быть



Рис. 15. Схема кольцевой импульсной лампы накачки (крепится внутри цилиндрического малоиндуктивного конденсатора коаксиально при помощи кольцевых прокладок).

по крайней мере 3 мм. Были использованы внешние трубки из корунда, как более прочного материала, имеющего, кроме того, высокое диффузное отражение в видимой области спектра. Корундовая внешняя трубка отражает выходящий свет обратно в краситель, что увеличивает использование света накачки. К сожалению, после ряда вспышек корундовая трубка чернеет и ее надо вынимать для чистки.

Коаксиальные импульсные лампы можно сделать разборными при использовании сквозных кольцевых уплотнений. Коаксиальный дисковый конденсатор первоначального устройства может быть заменен другими более доступными низкоиндуктивными емкостями, соединенными короткими прямыми шинами с монтажными фланцами. При использовании промышленного малоиндуктивного цилиндрического конденсатора с разрядным отверстием в центре импульсную лампу можно поместить целиком внутрь конденсатора, как показано на рис. 15. Чтобы уменьшить возможность короткого замыкания импульсной лампы через раствор красителя, на высоковольтном конце внутренней трубки впаяно при помющи эпоксидной смолы окно. Фурумото изучал параметры, влияющие на действие кольцевых импульсных ламп⁶⁵. Было обнаружено, что когда в этих лампах наблюдался самопробой, в кольцевой области разряда образовывались нити, приводящие к нежелательным эффектам. Эти нити увеличивали разрядную индуктивность и вызывали увеличение длительности импульса. Локальные области высокого давления, возникающие в высокоэнергетических нитях, приводили к разрушению лампы. Наконец, нити приводили к неоднородной накачке красителя и невоспроизводимости величины выходной мощности излучения.

Чтобы исключить эти недостатки, Фурумото разработал лампу, показанную на рис. 16. Питание лампы осуществлялось цилиндрическим



Рис. 16. Лампа Фурумото в собранном виде (запускается при помощи разрядника). Показаны также зеркала лазера на красителе ⁴⁵.

конденсатором с индуктивностью 1,3 мкф и напряжением 2,5 кв, а поджиг — низкоиндуктивным искровым разрядником под давлением, как показано на рис. 17. Этот разрядник позволял независимо управлять наполнением газа и напряжением поджига. Образование нитей исключалось соответствующим выбором давления наполняющего газа для желаемого разрядного напряжения. Полная индуктивность узлов цепи составляла 27 нгн. Конструкция самой лампы была идентична описанной Сорокиным с сотрудниками, за исключением того, что в качестве материала для электродов была использована медь, насыщенная вольфрамом. Для внутренней и внешней стенок ламп был использован кварц. Фурумото подчеркивал, что необходимо тщательно поддерживать чистоту разрядного объема; кварцевые трубки перед сборкой погружались в азотную кислоту и промывались дистиллированной водой. Были проведены исследования ряда ламп с толщиной дугового канала от 0,25 до 1,0 мм и длиной 6 и 12 см. Некоторые из результатов приведены на рис. 18; наилучшие данные были получены при использовании ксенона в качестве наполняющего газа. Толщина кольцевого зазора размером в 0,3 мм была оптимальной для импульсной лампы длиной 6 см. Из кривых зависимости выходной энергии от энергии на входе, приведенных



Рис. 17. Схема высоковольтного питания и электрическая цепь для кольцевой лампы Фурумото, поджигаемой искровым разрядником ⁶⁵.



Рис. 18. Зависимость выходной энергии лазера от давления и величины разрядного промежутка лампы длиной 6 см при энергии накачки 50 дж ⁶⁵.

рис. 19, видно, что для раствора родамина 6G с концентрацией 5 · 10⁻⁵ М при накачке этой лампой достигнут полный к. п. д., несколько бо́льший 0,4%.

Работа Фурумото дает возможность судить о предельном к. п. д., который можно ожидать от лазера на красителе, действующего в видимой области спектра. Результаты измерения абсолютной интенсивности излучения импульсной лампы, приведенные на рис. 20, показывают, что



102030405060708090100 Электрическая энергия накачки, джс

Рис. 19. Зависимость выходной энергии лазера на красителе от величины энергии накачки.

Вертикальная линия показывает зависимость выходной энергии от давления газа, наполняющего лампу, при фиксированной накачке в 48 дж для лампы длиной 12 см. Эффективность этой лампы в оптимальных условиях составляет 0,51% ⁶⁵. в видимой области спектр импульсной лампы аналогичен спектру излучения черного тела при 21 000 °К. Поскольку только два процента излучения черного тела при 21 000 °К попадает в полосу накачки родамина 6G,



Рис. 20. Абсолютная и относительная спектральная яркость (*B*_λ) импульсной лампы накачки при разряде с энергией 50 *дж*⁶⁵.

это определяет верхний предел суммарной эффективности такой системы. Обычно поглощается малая часть выходной энергии лампы; очевидно, к. п. д. лазеров на красителях при накачке импульсными лампами мог бы возрасти при использовании смеси красителей (которые могут передавать энергию друг другу), чтобы увеличить ширину полной полосы поглощения и обеспечить лучшее совпадение ее со спектральным распределением интенсивности источника накачки.

Интересно оценить истинную мощность накачки, достигаемую в импульсных лампах. Импульсная лампа длиной 6 см с толщиной кольцевого зазора 0,3 мм имеет время нарастания переднего фронта 0,12 мксек, а длительность ~0,22 мксек; если бы лампа разряжалась равномерно, она могла бы выдерживать выходную энергию до 100 дж, соответствую-

ЛАЗЕРЫ НА КРАСИТЕЛЯХ



Рис. 21. Осциллограмма генерации лазера на красителе, возбуждаемого импульсной лампой (50 *нсек/см*).



Рис. 22. Лазер на красителе с накачкой прямыми импульсными лампами 67.



Рис. 23. Осциллограммы импульса лампы накачки и генерации лазера на родамине В ⁶⁷. а) Лазер работает вблизи порога (масштаб 0,5 мксек/см); б) накачка превышает порог (масштаб 1,0 мксек/см.).

11 УФН, том 105, вып. 3

щую средней электрической мощности 225 Mem *). Если предположить, что 50% электрической энергии преобразуется в оптическую и что 2% выходной оптической энергии попадает в полосу поглощения родамина 6G, то для накачки красителя используется средняя оптическая мощность ~2 Mem. Таким образом, тщательно выполненная импульсная лампа может давать мощность накачки, сравнимую с мощностью многих лазерных источников накачки.

В дальнейшем Фурумото разработал лампу с еще более короткой длительностью импульса для возбуждения генерации во многих красителях, излучающих в синей области спектра. Выходная энергия этой



Рис. 24. Лазер на красителе, возбуждаемый промышленной прямой импульсной лампой в сферическом резонаторе.

лампы составляла 60 дж при длительности 70 нсек, что соответствует средней электрической мощности 430 Mem; форма выходного импульса приведена на рис. 21.

Рис. 25. Лазер на красителе, накачиваемый промышленной спиральной импульсной лампой.

Для накачки лазеров на красителях используются специальные прямые импульсные лампы в сочетании с промышленными или специально сконструированными лабораторными схемами питания для работы короткими импульсами. Брэдли и О'Нил⁶⁷, используя наполненную воздухом прямую импульсную лампу в эллиптическом осветителе (рис. 22), получили генерацию на красителе, осциллограмма которой приведена на рис. 23.

Ряд исследователей использовал в качестве источников накачки обычные прямые импульсные лампы в малоиндуктивных цепях. Шмидт и Шэфер³⁵, используя малоиндуктивный конденсатор и промышленную прямую ксеноновую лампу, получили импульс в 30 дж с длительностью 1 жксек, что соответствует средней мощности лампы ~15 Mem. Помещая искровой разрядник последовательно с лампой, можно эксплуатировать ее при напряжениях, значительно превышающих потенциал разрушения лампы. Мы модифицировали промышленный эллиптический осветитель, рассчитанный на использование с неодимовым лазером, путем присоеди-

^{*)} Это значение, полученное при делении входной энергии на длительность импульса, отличается от входной мощности, полученной Фурумото перемножением измеренного тока и напряжения. Оно использовано для того, чтобы сравнивать различные импульсные лампы одинаковым способом.

нения малоиндуктивного цилиндрического конденсатора последовательно с искровым разрядником к ксеноновой импульсной лампе длиной 3 дюйма. Импульс накачки имел длительность 3 *мксек*. В такой схеме пороги генерации составляли 2—3 дж для родаминовых красителей в жидкой среде и в акриловом пластике. При прокачивании красителей и охлаждении импульсной лампы была достигнута частота повторения импульсов до 50 гц. Прямые импульсные лампы использовались и в других схемах накачки; например, на рис. 24 изображена прямая импульсная лампа, использованная в сферическом резонаторе.

Для накачки красителей были использованы также более длинные импульсы накачки. Аристов и сотрудники получили генерацию растворов родамина В экстра, охлажденных до 190° К, используя импульсы



 Рис. 26. Улучшенная конструкция прямой импульсной ламны (полужесткие крепления концов лампы смягчают сильный механический удар, возникающий во время разряда лампы)⁶⁵.
 1 — эластичные пластмассовые трубки; 2 — проводящая муфта; 3 проволочный электрод; 4 — кварцевая трубка.

накачки длительностью 150 *жсек* ⁶⁸. Для накачки применялись две прямые ксеноновые импульсные лампы длиной 12 см и диаметром 2 см, помещенные в эллиптический осветитель. Снэйвли и Шэфер использовали спиральную импульсную лампу длиной 7,6 см для получения генерации, продолжавшейся 140 *жсек* в метанольном оксидированном растворе родамина 6G ⁵⁰. Лампа давала трапециевидный импульс света длительностью 550 *жсек* с энергией 400 *дж* (средняя мощность ~3,5 *Mem*). На рис. 25 показана использованная аппаратура; кювета с красителем находится внутри спирали. Спиральная импульсная лампа увеличивает равномерность накачки и уменьшает действие тепловых неоднородностей, вызванных накачкой.

Феррар исследовал параметры усовершенствованной прямой импульсной лампы, изображенной на рис. 26 69. Для того чтобы ослабить очень сильный механический удар, возникающий в оболочке лампы во время разряда с высокой энергией и короткой длительностью, около концов лампы были вмонтированы куски гибкой трубки. Предельная энергия, приводящая к разрушению такой прямой лампы, значительно выше, чем для обычной лампы, при импульсах с длительностью меньше 10 мксек. Например, для лампы с внутренним диаметром 3 мм, длиной 70 мм и кварцевыми стенками толщиной 1 мм измеренный предел разрушения составлял 110 дж при длительности 1,7 мксек. Для обычной лампы тех же размеров этот предел составляет 30 дж. При использовании пяти параллельно включенных ламп с внутренним диаметром 3 мм и длиной 200 мм Феррар получил энергию генерации 1 дж на этанольных растворах родамина 6G и 7-диэтиламино-4-метилкумарина. Полная запасенная электрическая энергия была 700 дж, а длительность импульса накачки ~5 мксек, что соответствует полной средней мощности лампы ~70 Мет.

При накачке импульсной лампой может быть получена высокая частота повторения, если проведено соответствующее охлаждение красителя. Это обычно достигается прокачкой раствора красителя вдоль трубки и через теплообменник. Однако аксиальная прокачка не всегда удобна при большой частоте повторения импульсов, поскольку требуется высокая скорость потока, а конфигурация кюветы с красителем затрудняет движение жидкости между входным отверстием кюветы и окном. Буатье и де Витт ⁷⁰ сконструировали лазер с накачкой импульсной лампой, в котором краситель прокачивался перпендикулярно оптическому резонатору. Их система была использована в периодическом режиме для накачки родамина 6G с частотой повторения 50 гµ *). Частота повторения была ограничена искровым разрядником, который использовался для поджига лампы; жидкость в трубке полностью заменялась 200 раз в секунду.

V. СВОЙСТВА ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ

А. Известные лазеры на красителях и длины волн генерации

В табл. IV приведены красители, на которых наблюдалась генерация (включены данные до октября 1969 г.), и длины волн генерации. Поскольку длины волн генерации, полученные в отдельных экспериментах, зависят от имевшихся определенных потерь, в таблице приводятся длины волн центра полосы генерации или области перестройки. Очевидно, что при накачке импульсными лампами генерирует значительно меньше красителей, чем при лазерной накачке; этого и нужно было ожидать, поскольку высокая мощность при накачке лазером дает большую инверсию и сводит к минимуму действие триплет-триплетного поглощения.

Б. Спектральные свойства лазеров

1. Ширина полосы. Необычным свойством лазеров на органических красителях является большая ширина полосы генерации, в типичном широкополосном резонаторе она имеет порядок 10—100 Å. Более узкие ширины полос обычно наблюдаются у красителей, излучающих в синей и ультрафиолетовой области спектра. Ряд авторов обратили внимание на структуру спектра генерации, которая приписана действию дополнительных интерферометров Фабри — Перо, образованных различными поверхностями внутри резонатора^{18, 48}. Фурумото приписал провалы интенсивности, обнаруженные в спектре генерации родамина В⁷¹, присутствию малых (<1%) изменений в коэффициенте отражения стопроцентного зеркала⁷².

2. Перестройка частоты генерации. Одним из наиболее важных и полезных свойств лазеров на органических красителях является то, что частота генерации может быть перестроена в области порядка 400 Å, и обычно широкий спектр генерации может быть сужен различными методами без значительной потери выходной энергии.

а) Перестройка и сужение спектра селектором частоты. Методика заключается во введении в резонатор элементов, селектирующих частоту. Потери в резонаторе $L(\omega)$ могут быть при этом отрегулированы так, что генерация возникает только на желаемой частоте. Для этого достаточно поместить в резонатор стеклянный фильтр⁴⁰. Это дает селекцию частоты без существенного суже́ния спектра. Ямамака⁷³ получил перестройку частоты и сужение линии, используя интерференционный

^{*)} См. также работу ¹¹²*. (Прим. ped.)

Таблица IV

Лазеры	на	красителях,	длины	волн	генерации

Органические соединение	Растворитель	Длина волны генерации при лазерной накач- ке, Å	Длина волны генерации при ламповой накачке, Å
Пара-терфенил 58,66 2.5. лифония 4.3.4 скоряновол 66	Циклогексан Писксан	3410	3410
2,5-дифенил-1,5,4-оксадиазол об Изопропил-2-фенил-5(4-бифени-	Этанол		3698
2,5-дифенилфуран ⁶⁶ л-кватерфенил ⁶⁶	Диоксан ЛМФ		3710 3740
2,5-дифенилоксазол 66	Диоксан		3810
Дифенилбутадиен ⁵⁸ 2 бифонил-5 стирил-1 3 4-оксалиазол 58	Толуол	3830	
2-онфения-эстирия-1,3,4-оксадиазол αNND, или 2,5-ди(α-нафтил)-1,3,4-окса- диазол ⁵⁸	»	3910	
аNPO, или 2-фенил-5-а-нафтил-1,4-ок- сазол ²⁸	»	3995	4000
1,2-ди-4-бифенил-этилен 56	»	4080	
ВВО, или 2,5-дибифенилилоксазол ^{28,58}	Бензол	4085	4000
<i>р</i> , <i>р</i> -дифенилстильоен ^{20,50,50} 1.4-листирилбензол 56,58	Толуол	4000 4150	4090
1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]-бензол 56	»	4170	
Бис-MSB, или <i>р</i> -бис(о-метилстирил)-бен-	Этанол	4190	4200
4,4'-дихлор-1,4-дистирил-бензол 56	Толуол	4200	4190
Aquaflour 99	Этанол	1910	4200
РОРОР, или <i>р-</i> оис-[2-(5-фенилоксазо- лил)]-бензол ²⁸ ,59,99	этанол, толуол	4210	4190
Liquiflor 99	Этанол	1000	4220
Диметил РОРОР, или 1,4-вис-2-(4-ме-	циклогексан,	4230	
Бис-MSB, или <i>p</i> -бис-(о-метилстирил)- бензол ^{28,99}	ланол Толуол, бен- зол	4250	
2'-метокси-1,4-дистирилбензол 37	Толуол	4250	4240
1,2-ди-(α-нафтил)-этилен 56	»	4260	
2,2'-диметокси-1,4-дистирилбензол 36 1-стирил-4[@-винил-(и-бифенилил)]-	» »	4300 4320	
0ензол 55 9 10-лифенилантранен 59,61	Пиклогексан	4325	1
Акрилон 60,99	Этанол	4370	4350
2,5-бис-[5-третичный-бутилбензоксазо- лил(2)]тиофен ⁶⁶	Бензол		4370
3-этиламинопирин-5,8,10-трисульфо- кислота 100	Вода	4410	
9-аминоакридин гидрохлорид 102	Этанол		4585
4-метил умбеллиферон, или 4-ме-	Вода (<i>pH</i> ~ 9)	1500	1000
тил-1-гидроксикумарин 4,4,09,101 7-пиртиламино-4-метилкумарин 4,59.83	Этанол	4300 4500	~4600 4600
Эскулин 4,101	Вода ($pH \sim 9$)	4000	4600
7-гидроксикумарин или умбеллифе-	»»»»»»»»»»»»»»»»»»»		~ 4600
Бензил-β-метилумбеллиферон ¹⁰²	Этанол		4600
2,4,6-трифения-пирия фторборат 100 З-аминофталимид 106	Метанол Изоамиловый	4850 5000	
Трипафлавин 106	Этанол	5050	
Акрифлавин гидрохлорид 66,103	»	5100	5175
Флуоресцеин 56,59,100	Водный раст- вор щелочи	5180	
Nа-флуоресцеин ^{2,60} Эозин ⁶⁰	Вода, этанол Этанол	5270 5400	~ 5450
0.7 7			5450

Продолжение табл. IV

Органические соединения	Растворитель	Длина волны генерации при лазерной накач- ке. Å	Длина волны генерации при ламповой накачке, Å
Lachs ¹⁰⁶ Родамин	Глицерин Этанол, поли-	5400 5550	5950
6G 2,35,38,48,50,56,59,60,66,90,103,106	метилмета-		
Μομοδηοιοφηγιοηος μομη 106	крилат	5600	1
Уранин 34,106	Этанол	5600	
Пина (орто) 106	»	5650	l
Дибромофлуоресцеин 106	Глицерин	5680	
Родамин в 2 35.38.40.60.71.76.90.100.101.103.106	Этанол	5770	6200
Роламин С48,56	Глиперин	5700	6200
Пиронин В 35,56,102	Ацетон, поли-	5760	Желтый
	метилмета-		
Акритин красний 2.60	крилат Этонол	5800	6150
Роламин G 102,103	»	5850	0150
Родамин S 102	»		5860
Пиронин G 48,106	Изоамиловый	5900	6000
Люцегенин 106	спирт Вода и сер- ная кислота	6000	
Э _{ОЗИН} 106	Этанол	6000	
Сафранин-Т 56	»	6100	
Изохинолин красный 106 Repid filter colt 106	Вода Ироани торий	6200	
Rapid-Intel gen	СПИРТ	0200	
Фиолетовый красный ¹⁰⁶	То же	6200	
Родамин ЗВ 48,106	» »	6200	6150
3,3'-диэтилоксадикарооцианин иодид 100 3,3'-диэтил-2,2'-тиадикарбоцианин иолин 53	Метанол Ацетон	7110	
3,3'-диэтил-10-хлор-2,2'-(5,6,5',6'-ди-	»	7140	
3,3'-диэтил-2,2'-(5,5'-диметил)-тиазоли- нотрикарбоцианин иолил ⁵⁷	Глицерин	7170	
3,3'-диэтилокситрикарбоцианин ио- пип 55	Этанол	7285	
3,3'-диэтил-5,5'-диметокси-6,6'-бис(ме- тилмеркапто)-10-метилтиадикарбо- цианин бромит 55	*	7330	
3,3'-диэтил-2,2'-оксатрикарбоцианин иолиц 57	Ацетон	7440	
1,1'-диметил-11-бром-2,2'-хинодикарбо- пианин иодил ⁵⁷	Глицерин	7450	
1,1'-диэтил-4,4'-хинокарбоцианин ио- лил или криптоцианин 48,52,57	*	7450	
1,1'-диметил-4,4'-хинокарбоцианин ио- пип 57	»	7490	
1,1'-диэтил-2,2'-дикарбоцианин иодид 52	»	7500	1
	×	7530	}
ид 57	"	10-20	
Дицианин 106	×	7560	ł
Нафталин Зеленый 106	l	7560	ļ
Фталоцианин магния 106	Хинолин	7590	
Бриллиантовый зеленый или малахито- вый зеленый G 48	Изоамиловый спирт	7600	

Органические соединения	Растворитель	Длина волны генерации при лазерной накач- ке, Å	Длина волны генерации при ламповой накачке, Å
1,1'-диэтил-ү-циано-2,2'-дикарбоциа-	Пиридин	7600	
нинтетрафторборат, или DTCDCT ⁷⁴ Хлороалюминиевый фталоциании ³⁴	 Диметилсуль-	7615	
3-этил-3'-метилтиазолинотрикарбоциа-	фоксид Этанол	7700	
нин иодид 55 3,3'-диэтил-10-хлоро-2,2'-(4,5,4',5'-ди-	Ацетон	7740	
3,3'-диэтил-11-метокситиатрикарбоциа- нин иолил 55	Этанол	7855	
1,3,3,1',3',3'-гексаметилиндотрикарбо- цианин иодил 55	»	7935	
Rapid-filter grün 106 1,1'-диэтил-у-ацетокси-2,2'-дикарбоциа-	Глицерин Метанол	7950 7970	
нин-тетрафторборат ⁵³ 1,1'-диэтил-ү-нитро-4,4'-дикарбоцианин	Пиридин	8000	
Blatt grün 106	Серная кисло-	8000	
3,3'-диэтилтиатрикарбоцианин иодид ⁵⁵ Виктория голубая ¹⁰⁶ Виктория голубая R ¹⁰⁶	Этанол Глицерин »	8075 8090 8140	
1,1'-диэтил-11-бром-2,2'-хинодикарбо- цианин иодид ⁵⁷	*	8150	0000
1,3,3,1',3',3'-гексаметил-2,2'-индотри- карбоцианин иодид 57,66	Ацетон	8190	8000
5,5 -диэтилтиатрикарооцианин иодид, или DTTC ³⁴ Мотивнорий започий 106	фоксид	8230	
1 3 3 1' 3' З'-гексаметил-4 5 4' 5'-либен-	лота Этанол	8245	
зоиндотрикарбоцианин перхлорат 55 3,3'-диэтил-2,2'-селенатрикарбоцианин	Ацетон	8260	
иодид ⁵⁷ Метиленовый голубой ¹⁰⁶	Серная кис-	8290	
1,1'-диэтил-11-бром-4,4'-хинодикарбо-	лота Метанол	8300	
цианин иодид ⁵⁷ 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианин бро-	»	8350	
мид со Метиленовый голубой 106	Серная кис-	8350	
3,3'-диэтил-6,7,6',7'-дибензотиатрикар- бопианин иодид ⁵⁵	Этанол	8385	
Толуидин голубой 106	Серная кис- лота	8480	
Тионин 106	То же	8500	
3,3'-диэтил-2,2'-(5,6,5',6'-тетраметок- си)-тиатрикарбоцианин ⁵⁷	Ацетон	8530	
3,3'-диэтил-6,7,6',7'-дибензо-11-метил- тиатрикарбоцианин иодид 55	Этанол	8560	
3,3'-диэтил-2,2'-(4,5,4',5'-дибензо)-тиа- трикарбоцианин иодид ⁵⁷	Ацетон	0000	
	лота Апотон	8980	
1,1 -дизтил-2,2 -динотрикарооцианин иодид 55,57 4 4/-динатил-4 4/-хинотрикарбонианин	лцегон	10000	
иодид 57 Аналоги пентакарбоцианина 107	Нитробензол	10950-11750	

Продолжение табл. IV

фильтр внутри резонатора. Муракава с сотрудниками перестраивал лазер на красителе при накачке лазером в диапазоне 400 Å⁴⁹, спектральная ширина генерации была уменьшена до ~20 Å путем использования в качестве элемента, селектирующего частоту, призмы Литтрова.

О сужении спектра сообщили Соффер и Мак-Фарлэнд, которые использовали дифракционную решетку в схеме Литтрова в качестве одного из отражателей в резонаторе лазера на родамине 6G при накачке лазером ¹⁹. Полученная перестройка показана на рис. 27. Ширина спектра генерации была уменьшена от 60 до 0,6 Å, в то время как выходная энергия составляла ~60% значе-



Рис. 27. Зависимость от длины волны относительной эффективности преобразования излучения перестраиваемого лазера на родамине 6G ¹⁹. Верхняя кривая: оптическая плотность 1,3 (347 нм), решетка в резонаторе, диэлектрические зеркала. Стрелки показывают спектральную ширину полосы для этого случая. Нижняя кривая: оптическая плотность 0,35 (347 нм), решетка в резонаторе, диэлектрические зеркала.

гия составляла ~00 % значения, полученного при использовании широкополосных диэлектрических зеркал. Перестройка была осуществлена в области ~400 Å. Сорокин и другие использовали дифракционную решетку, чтобы перестраивать частоту лазера при накачке импульсной лампой, и получили такое же сужение².

Дальнейшее сужение спектра было получено Брэдли с сотрудниками при использовании оптической схемы, приведенной на рис. 28 74. При введении эталона Фабри — Перо в резонатор, образованный дифракционной решеткой и диэлектрическим зеркалом, они получали генерацию в одиночной продольной моде с шириной линии меньше 0,01 Å (рис. 29). Выходная мощность уменьприблизительно шилась

два раза, когда одно зеркало было заменено дифракционной решеткой, и приблизительно в четыре раза, когда был введен пропускающий фильтр Фабри — Перо. Таким образом, спектральное сужение примерно в 10 000 раз сопровождалось уменьшением выходной мощности только в 8 раз.

Сорокин с сотрудниками ⁷⁵ синхронизовал частоту лазера на родамине 6G при накачке импульсной лампой с частотой *D*-линий паров натрия.

6) Перестройка частоты путем изменения потерь. Для того чтобы перестраивать частоту генерации в лазерах на красителях, можно использовать изменение ряда параметров, таких, как концентрация красителя и температура, число невозбужденных молекул в резонаторе, добротность Q резонатора и время открытия внутреннего электрооптического затвора. Перед обсуждением этих эффектов следует указать, что все они относятся к одному и тому же физическому явлению. Благодаря тому, что длинноволновый край полосы синглет-синглетного поглощения обычно перекрывает полосу флуоресценции, в область генерации вводятся потери. Эти потери зависят от времени, поскольку они определяются заселенностью основного синглетного состояния, которая меняется в течение импульса накачки. Шэфер с сотрудниками наблюдал, что длины волн излучения лазера на красителе растут при увеличении добротности резонатора Q⁵³. Такое поведение предсказано зависимостью усиления от частоты, полученной в гл. III и показанной на рис. 4.

Благодаря тому, что в резонаторе с низкой добротностью генерация возникает в течение импульса накачки позднее, чем в высокодобротном



Рис. 28. Одномодовый лазер на красителе, накачиваемый лазером на рубине ⁷⁴. Излучение перестраиваемого лазера на красителе подается на спектрограф.





резонаторе, потери из-за длинноволнового края синглет-синглетного поглощения оказываются меньшими и усиление сдвигается в сторону более коротких длин волн. На рис. 30 приведена зависимость длины волны максимума усиления от времени. График получен из набора кривых зависимости усиления от длины волны со временем в качестве параметра, рассчитанных для родамина В при накачке импульсной лампой в предположении $k_{ST} = 0$ ⁴⁰. Из этого графика следует, что, помещая электрооптический затвор в резонатор лазера на красителе, как показано на рис. 31, и открывая его в достаточно позднее время после начала импульса накачки, можно изменять длину волны генерации. На рис. 32 приведены результаты этого эксперимента 76. Если задержка между началом импульса накачки и открытием электрооптического затвора увеличивалась, длина волны генерации сначала уменьшалась, а затем возрастала. Эффект вызван меняющимися во времени потерями на синглетсинглетное поглощение, которые в интервале до максимума импульса накачки падают, а затем вновь возрастают.

Если стоксов сдвиг в красителе невелик, так что полосы поглощения и флуоресценции значительно перекрываются, то невозбужденные моле-







Рис. 31. Экспериментальная установка для изучения характеристик излучения лазера с модуляцией добротности при помощи электрооптического затвора.



Рис. 32. Спектр выходного излучения пазера на родамине 6G в этаноле с модулированной добротностью, нолученный при помощи установки, показанной на рис. 31 ³³. а) Нет напряжения на ячейке Покельса; б) ячейка Покельса открывается через 1,04 мксек после начапа импульса накачки; е) ячейка Покельса открывается через 1,13 мксек. Так как ячейка Покельса не является идеальным затвором, возможно возникновение опережающих импульсов; излучение при ≈ 5780 Å в 6) вызвано генерацией в резонаторе с более низкой добротностью, когда затвор еще не полностью открыт. кулы красителя в резонаторе будут вносить потери с коротковолновой стороны кривой флуоресценции. Число невозбужденных молекул красителя в резонаторе может быть изменено варьированием числа молекул,



Рис. 33. Перестраиваемый лазер на красителе.

Длина волны выходного излучения такой установки плавно меняется в области 600 Å изменением длины оптического пути I в активной среде. Эта длина регулируется перемещением поршня с микрометрическим винтом. Для исключения излучения накачки в некоторых случаях используется фильтр ⁴¹.

не экспонированных светом накачки, или числа молекул в активной области. Если концентрация молекул в активной области увеличивается,

в то время как интенсивность накачки сохраняется постоянной, число невозбужденных (и следовательно, поглощающих) молекул красителя увеличивается. Фармер с сотрудниками создал лазер на ДТТС с лазерной накачкой, длина волны генерации которого могла быть перестроена в области 600 Å при изменении длины оптического пути от 1 до 20 см. Эта установка показана на рис. 33. В ряде работ было обнаружено также, что длина волны лазера на красителе увеличивается с увеличением концентрации красителя ^{34, 48, 53}. Рис. 34 иллюстрирует пример такой концентрационной перестройки.

Шэпперт и сотрудники осуществили перестройку частоты



Рис. 34. Длина волны генерации лазера на ДТТС-бромиде в зависимости от концентрации при накачке другим лазером на красителе ⁵³. 1 — высокая добротность; 2 — низкая добротность.

лазера на красителе при изменении температуры ⁴⁷. Они уменьшали длину волны генерации раствора ДТТС в этаноле ($C = 6 \cdot 10^{-5} M$) примерно на 200 Å при уменьшении температуры раствора от 78° С до —417° С. Как указывалось в гл. III, А, эффект может быть объяснен с точки зрения уменьшения перекрытия полос поглощения и флуоресценции при понижении температуры (см. рис. 5).

Если стоксов сдвиг настолько велик, что нет существенного перекрытия полос поглощения и флуоресценции, то не должно наблюдаться эффекта перестройки частоты за счет потерь. Это справедливо для 7-гидроксикумарина, в котором стоксов сдвиг составляет 5000 см⁻¹, и не наблюдается ни концентрационной перестройки, ни перестройки частоты изменением добротности резонатора.

3. Изменение частоты во времени. Басси Стейнфелд наблюдали изменение во времени интенсивности лазера на красителе при некоторых длинах волн и заметили, что наиболее интенсивная длина волны излучения ДТТС-иодида и криптоцианина смещается в течение генерации от коротких длин волн к длинным 77. Для объяснения этого явления они предположили, что если релаксация молекул в основном электронном состоянии медленна по сравнению с длительностью генерации 30 нсек, то прогенерировавшие молекулы будут поглощать свет на длине волны генерации. Усиление лазера становилось бы тогда больше при длинных волнах и центр длин волн смещался бы во времени. Дальнейшие исследования тех же красителей, проведенные Фармером и сотрудниками с использованием камеры с быстрой разверткой для получения спектров, разрешенных во времени, показали, что при относительно высоких концентрациях красителя ($\sim 5 \cdot 10^{-4} M$) получается «крюк» 105. Этот термин применен для обозначения того, что генерация сначала смещается от коротких длин волн к длинным, как наблюдали Басс и Стейнфелд, но потом происходит обратный сдвиг к более коротким длинам волн. Такие же эффекты наблюдали Гиббс и сотрудники в криптоцианине и хлор-алюминиевом фталоцианине при использовании лазерной накачки 78.

Явление «крюка» может быть качественно объяснено с точки зрения выводов Басса и Стейнфелда. Поскольку генерация сдвигается в сторону более длинных волн, усиление окончательно уменьшается из-за уменьшения $f(\omega)$ и временно́го увеличения поглощения, упомянутого выше. Тогда усиление лазера на красителе становится наибольшим при более коротких длинах волн, где $f(\omega)$ больше, и изменяющийся во времени спектр «поворачивает» назад к более коротким длинам волн.

Фурумото и Кеккон провели детальное исследование изменения частоты во времени в лазерах на красителях, накачиваемых импульсными лампами⁷². Они наблюдали генерацию растворов родамина 6G, родамина В, акридина красного, флуоресцеина и 4-метилумбеллиферона, используя камеру с быстрой разверткой, и обнаружили различное поведение для разных красителей. Например, у родаминов генерация смещается от длинных волн к коротким, в то время как спектр 4-умбеллиферона сначала сдвигается к коротким длинам волн, а потом перемещается обратно.

На изменение частоты во времени могут влиять и другие физические явления. Если триплет-триплетное поглощение перекрывает область генерации, то возрастание заселенности триплетного состояния со временем может вызывать сдвиг частоты от длинных волн к более коротким. Такое явление наблюдал Феррар²⁷ в лазере на натриевом флуоресцеине при накачке импульсной лампой. Доказательством того, что изменение частоты происходит из-за роста триплетного поглощения, является измеренный спектр триплетного поглощения и тот факт, что генерация прекращается в то время, как уровень накачки еще значительно превосходит. порог генерации.

Следует заметить, что в опубликованных до последнего времени лазеров на красителях не затрагивался вопрос обзорах свойств об изменении во времени частоты генерации. Он требует рассмотрения и временных, и частотных характеристик поля фотонов $q(\omega, t)$ после начала стимулированного излучения. Машинные решения скоростных уравнений, проведенные Сорокиным с сотрудниками, на которые мы ссылались в гл. III, показывают, что в зависимости от мощности накачки и потерь в резонаторе инверсия заселенности может или постоянно уменьшаться после начала генерации, или сначала уменьшиться, а затем увеличиться в течение импульса накачки. Направление смещения частоты определяется зависящим от времени и частоты вкладом синглетного поглощения и излучения в усиление. Поскольку возможной причиной изменения частоты во времени является медленная термализация заселенностей колебательных уровней в S₀, этот эффект необходимо включить в рассмотрение; в связи с этим скоростные уравнения требуют дальнейшей модификации. Более полные расчеты смещения частоты должны также включать возможное влияние триплетных потерь, изменяющихся со временем.

При накачке импульсными лампами с длинным импульсом нагревание раствора красителя может приводить к изменению показателя преломления и вносить температурные градиенты, изменяющие добротность Q резонатора и длину волны генерации ⁵⁰.

В. Временные свойства

В случае лазерной накачки порог генерации обычно достигается в начале импульса накачки из-за высокой мощности, при этом импульс накачки обычно заканчивается раньше, чем накопится значительная концентрация молекул в триплетном состоянии. Поэтому при накачке лазером генерация лазера на красителе обычно вплотную следует за импульсом накачки и имеет длительность, приблизительно равную длительности импульса лазера с модулированной добротностью ³⁴. При возбуждении генерации импульсной лампой мощность накачки обычно меньше, чем при лазерной накачке, в связи с чем порог достигается позже. В течение накачки импульсной лампой может увеличиться поглошение с триплетного состояния или возникнут тепловые неоднородности, тушащие генерацию. Поэтому, как показано на рис. 23, продолжительность генерации при накачке импульсной лампой обычно несколько меньше продолжительности импульса накачки. Сорокин и сотрудники продемонстрировали влияние триплет-триплетного поглощения на тушение генерации, используя лазер на родамине 6G при накачке импульсной лампой, чтобы возбудить генерацию в ДТТС². Тот факт, что генерация лазера на ДТТС не повторяет импульса накачки, был приписан триплетным потерям. Снэйвли показал, что действие триплета может быть ослаблено путем оксидирования растворов, т. е. уменьшением времени жизни триплетного состояния ⁵⁰. Было также сделано предположение, что термически наведенные оптические неоднородности могут быть ответственны в некоторых случаях за наблюдавшееся тушение генерации. Наблюдалось, что прохождение пучка газового лазера через кювету с красителем длиной 7,6 см в компактном резонаторе при возбуждении импульсной лампой нарушалось приблизительно за 30 *мксек* из-за тепловых эффектов ⁵⁰.

В лазерах на красителях была осуществлена синхронизация мод такими же методами, как и в других лазерах. Одним из простейших методов является использование в качестве источника накачки лазера с синхронизацией мод, как показано рядом авторов ^{74, 79, 80}. Гленн с сотрудниками использовали этот метод, чтобы синхронизовать моды в смеси родамина В и родамина 6G⁷⁹; они нашли, что необходимо, чтобы оптическая длина резонатора возбуждающего лазера была в целое число раз



Рис. 35. Лазер бегущей волны на красителе 81.

а) Экспериментальная установка; б) временная картина; е) пространственное распределение выходного излучения в дальнем поле при толщине входного окна 3 мм; г) пространственное распределение выходного излучения в дальнем поле при толщине входного окна 1,5 мм.

больше, чем длина резонатора лазера на красителе. Это требование можно обойти при использовании лазера на красителе в режиме бегущей волны сверхлюминесценции. Для таких экспериментов Мак⁸¹ использовал кювету с клиновидными окнами, показанную на рис. 35, *a*, чтобы избежать резонаторных эффектов; поскольку для получения сверхлюминесценции необходима высокая концентрация, оптическая плотность красителя в кювете длиной 2 см была равна 6,0. Временная и пространственная картина генерации этого лазера приведена на рис. 35, 6 - c. Шмидт и Шэфер⁸² и Брэдли и О'Нил⁶⁷ сообщили о получении синхронизации мод лазера на родамине 6G, накачиваемого импульсной лампой, при использовании органического красителя в качестве насыщающегося фильтра в резонаторе. Для синхронизации мод в лазере на кумарине при накачке импульсной лампой был использован акустический модулятор внутри резонатора⁸³. Соффер и Линн использовали метод двухфотонной флуоресценции для того, чтобы установить наличие пикосекундных импульсов в генерации перестраиваемого лазера на родамине 6G с синхронизацией мод⁸⁴. Для накачки использовался лазер на неодимовом стекле с синхронизацией мод и с удвоением частоты; частота лазера на красителе перестраивалась при помощи решетки внутри резонатора. Импульсы генерации на красителе с синхронизацией мод имели длительность ~10⁻¹¹ сек, даже когда ширина полосы генерации была сужена от 150 см⁻¹ до 6 см⁻¹.

Г. Пространственные свойства

1. Поляризация. Исследования Сорокина и сотрудников показали, что при поперечной накачке отношение между поляризациями луча лазера на красителе и излучения накачивающего лазера зависит от симметрии переходов, в которых происходит поглощение и излучение ³⁴. Для ДТТС-иодида при поперечной накачке поляризация генерируемого излучения аналогична поляризации рубинового лазера накачки, как и предсказывалось теорией. Мак-Фарлэнд нашел, что при поперечной накачке растворов родамина 6G в этаноле поляризация генерируемого излучения зависит от того, производится ли накачка ультрафиолетовой или видимой радиацией 54. Если в качестве источника накачки использовалась вторая гармоника рубинового лазера, то излучение красителя было поляризовано перпендикулярно электрическому полю накачки; если же этот краситель возбуждался второй гармоникой лазера на неодимовом стекле при 5300 Å, излучение красителя было поляризовано параллельно возбуждающему полю. Севченко и другие рассчитали поляризационную зависимость усиления красителя, возбужденного поляризованной накачкой ⁸⁵.

2. Расходимость пучка. В литературе сообщалось о некоторых измерениях расходимости пучка. Соффер и Мак-Фарлэнд наблюдали расходимость пучка в 5 мрад для родамина 6G при поперечной схеме накачки с дифракционной решеткой в резонаторе ¹⁹. Брэдли с сотрудниками получил расходимость пучка меньше 0,5 мрад, используя продольную накачку и резонатор с дифракционной решеткой и эталоном Фабри — Перо ⁷⁴. Фурумото измерил расходимость лазерного пучка от родамина 6G в резонаторе с широкополосными зеркалами при накачке импульсной лампой и получил расходимость пучка внутри угла между 1,7 и 2,6 мрад ⁶⁵. Он нашел, что расходимость пучка сильно зависит от неоднородности накачки и, следовательно, от устранения нитей в разряде импульсной лампы.

Наши наблюдения пространственного распределения излучения, генерируемого родамином 6G при продольной накачке лазером на неодимовом стекле с удвоенной частотой с периодом 1 имп/сек, показали неоднородную картину генерации с яркими флуктуационными областями, которые возникают, по нашему мнению, из-за локальных ярких пятен в лазерном источнике.

Д. Другие свойства

Басс и Дейч показали, что органические красители могут служить широкополосными усилителями света ¹⁸. Для того чтобы одновременно получить вынужденное комбинационное рассеяние в органическом растворе и возбудить усилитель на красителе, был использован рубиновый лазер с модулированной добротностью. Экспериментальная установка приведена на рис. 36. В глицериновом растворе криптоцианина усиление наблюдалось в линии на расстоянии 330 Å от центра области генерации лазера на красителе (рис. 37), что демонстрирует широкополосную природу усилителя света. Деркачева и Соколовская ⁸⁶ исследовали усилительные свойства ДТТС, используя комбинационное рассеяние в кальците.

Хаф и сотрудники получали генерацию ультрафиолетового излучения от лазера на родамине 6G при накачке импульсной лампой, удваивая



Рис. 36. Экспериментальная установка для исследования свойств растворов красителей, работающих в режиме усиления (клин 35')¹⁸.

частоты кристаллом KDP⁸⁷. Вторая гармоника имела пиковую мощность ~40 *вт* и область перестройки от 2900 до 3000 Å. При возбуждении генерации полиметинового красителя лазером на неодимовом стекле Деркачева и Крымова⁸⁸ наблюдали, что при определенной ориентации



Рис. 37. Усиление 1-й и 2-й стоксовых частот в CS₂ при помощи раствора криптоцианина в глицерине с концентрацией 2 ·10⁻⁶ M.

Для получения хорошей экспозиции производилось по 8 выстрелов на одну и ту же пленку. Реперными линиями служат линии неоновой лампы и аргоновая линия $\lambda = 7635,1$ Å. Верхний спектр на рисунке представляет излучение ВКР, средний спектр — генерацию красителя, а нижний спектр показывает усиленное излучение ВКР ¹⁸.

неодимового лазера относительно оси резонатора лазера на красителе в спектре генерации красителя появлялась узкая линия, частота которой зависела от угла между лазером на красителе и неодимовым лазером. Эта линия возникала наряду с обычной широкой генерацией красителя, и ее длина волны в зависимости от угла менялась от 1,07 до 1,09 мкм. Эффект интерпретировался с точки зрения четырехфотонного резонансного параметрического взаимодействия.

Для получения лазеров на красителях с большим к. п. д. при накачке импульсными лампами могут быть использованы смеси красителей. Если краситель с полосой поглощения в более коротковолновой области может эффективно передавать энергию к генерирующему красителю, то эффективная полоса поглощения комбинированной системы расширяется и полезно используется большая доля спектрального выхода импульсной лампы. Питерсон и Снэйвли ¹⁰⁴ обнаружили увеличение интенсивности генерации, полученной при использовании комбинации

Концентрация генерирук щего красителя, 10-5 М	Концентрация нажа вающего красителя 10-5 М	Увеличение интенсив- ности лазера I _{комб} /I _{чист}		
Родамин В Акридин красный Дихлорфлуоресцеин Флуоресцеин Дихлорфлуоресцеин	10 10 3 5 4	Родамин 6G Родамин 6G Флуоресцеин 7-гидроксикума- рин Флуоресцеин 7-гидроксикума- рин	$ \begin{array}{r} 10 \\ 10 \\ 2 \\ 40 \\ 3 \\ 40 \\ 40 \\ 3 \end{array} $	4 9 1,4 5 9

Комбинации красителей с различными концентрациями 104

красителей; их результаты суммированы в табл. V. Снэйвли показал, что важно выбирать химически совместимые красители³. В случае красителей, интенсивность флуоресценции которых зависит от кислотности



Рис. 38. Установка для очистки красителей. *а)* Фильтрация и рекристаллизация; *б*) кристаллизация из паров.

раствора, комбинации ограничены соединениями, флуоресцирующими при одинаковых значениях pH. Гленн и сотрудники ⁷⁹ варьировали частоту лазера в области ~300 Å, изменяя состав смеси органических красителей. Смеси красителей также использовались для расширения спектральной области, в которой возникала генерация ⁵⁷.

Большинство промышленных красителей пригодно для хорошей воспроизводимой генерации. Но это не означает, что не может быть полу-

12 уФН, том 5, вып. 3

Таблица V

чено улучшение параметров генерации при дальнейшей очистке красителей. Фармер и сотрудники сообщают, что после того, как родамин 6G был очищен рекристаллизацией, выход флуоресценции растворов красителя повысился приблизительно в три раза⁸⁹. На рис. 38 изображен аппарат для очистки красителей фильтрацией и рекристаллизацией или кристаллизацией из паров. Результаты Фармера указывают на необходимость некоторой осторожности при сравнении параметров генерации, полученных в различных лабораториях, из-за возможной вариации чистоты красителя.

Необходимо принимать меры, чтобы не загрязнять раствор красителя нежелательными примесями. Насосы, трубки и другие материалы, находящиеся в контакте с растворами, следует содержать в чистоте. Было обнаружено, что некоторые типы пластмассовых трубок, например тайгон, реагируют с молекулами красителя и препятствуют возникновению генерации. Поэтому аппаратура, соприкасающаяся с раствором, должна быть сделана из нереакционно-способных материалов; нейлон, тефлон, полипропилен и полиэтилен являются приемлемыми материалами для насосов и трубопроводов, предназначенных для растворов красителей.

Введенные в твердый раствор красители также могут генерировать, как и в жидкой среде. Ряд исследователей обнаружил, что промышленные флуоресцирующие пластмассы могут генерировать излучение при лазерной и ламповой накачке ^{19, 90}. Были изготовлены генерирующие стержни при растворении родамина 6G в полиметилметакрилате и эпоксидной смоле. Однако оптические качества пластмассовых или эпоксидных лазеров на красителях еще не так хороши, чтобы давать результаты, сравнимые с результатами, полученными при работе с жидкими растворами.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ

Лазеры на красителях отличаются от других источников когерентного излучения возможностью перестраивать длину волны генерации.



Рис. 39. Резонансное рассеяние излучения перестраиваемого лазера на красителе на атомах натрия ⁹¹.

Это свойство делает лазеры на красителях идеальным источником света для применений, в которых требуются специфические оптические длины

волн. Например, Ямагучи и сотрудники продемонстрировали резонансное рассеяние света, генерируемого красителем, на атомах натрия. Поскольку сечение резонансного рассеяния света атомными или молекулярными группами приблизительно на десять порядков величины больше, чем сечение нерезонансных процессов (таких, как рэлеевское рассеяние), резонансное рассеяние является одним из наиболее чувствительных средств определения этих групп. На рис. 39 показаны результаты использования лазера на красителе для измерения этого эффекта, крайне селективного по длине волны. Ямагучи и другие предложили использовать резонансное рассеяние излучения перестраиваемого лазера на красителе для определения компонент атмосферы и для измерения степени загрязненности при контроле чистоты воздуха. Боумэн и другие 92 использовали лазер на красителе 93 в оптической радарной системе, чтобы обнаружить присутствие натрия в атмосфере.

Лазеры на красителях также используются, чтобы изучать самоиндуцированную прозрачность в пара́х натрия 94, чтобы исследовать зависимость пробоя в газах, вызванного лазером, от длины волны ⁹⁵, в качестве источника накачки для спектроскопии возбужденных состояний ⁹⁶ и чтобы вызывать генерацию в пара́х Cs, Rb и Sr 97, 98. В дальнейшем лазеры на красителях могут также быть использованы для освещения индикаторов, подводного освещения и усиления оптических частот.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- P. P. Sorokin, J. R. Lankard, IBM J. Res. Develop. 10, 162 (1966).
 P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi, E. C. Hammond, J. Chem. Phys. 48, 4726 (1968).
 B. B. Snavely, Proc. IEEE 57, 1374 (1969).
 P. P. Sorokin, Sci. American 220 (2), 30 (1969).
 O. N. Witt, J. Chem. Soc. (London) (1876).
 L. B. P. and L. Soc. Hammondo Science Spectra of Arometic Molecular Acade

- I. B. B e r l m a n, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York, 1965.
- Organic Electronic Spectral Data, vol. 1, 1946–1952, Ed. M. J. Kamlet; vol. 2, 1953–1955, Ed. H. E. Ungnade; vol. 3, 1956–1957, Ed. L. A. Kaplan and O. H. Wheeler; vol. 4, 1958–1959, Ed. J. P. Phillips and F. C. Nachod, Wiley and Sons, Interscience Publishers, New York.
- 8. A. Schmillen, R. Legler, Luminescence of Organic Substances, vol. 3 of Landolt — Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series), Group II: Atomic and Molecular Physics (K.-H. Hellwege, Ed.) Springer-Verlag, Berlin, 1967. 9. Colour Index, 2nd Ed., British Soc. Dyers and Colourers and American Assoc. Tex-
- tile Chemists and Colorers, 1956-1958. 10. H. M. Hershenson, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra, Index for
- 1930-1954 (1956); Index for 1955-1959 (1961); Index for 1958-1962 (1964), Academic Press, New York.
- 11. J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen and Co., Ltd., London, 1963.
- 12. H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules,

- H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York, 1967.
 A. Jablonski, Zs. Phys. 94, 38 (1935).
 J. Franck, Trans. Farad. Soc. 21, 536 (1926).
 E. U. Condon, Phys. Rev. 32, 858 (1928).
 P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. 2, 117 (1968).
 M. Bass, T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett. 11, 89 (1967).
 B. H. Soffer, B. B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 10, 266 (1967).
 D. E astwood, L. Edwards, M. Gouterman, J. Steinfeld, J. Mol. Spectr. 20, 381 (1966).
 J. R. Novak, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. (London), 4209, 07 (1960).

- J. B. Novak, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. (London), A308, 95 (1968).
 B. H. Soffer, B. B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 8, 166 (1966).
 C. R. Giuliano, L. D. Hess, Appl. Phys. Lett. 9, 196 (1966).
 M. Hercher, W. Chu, D. L. Stockman, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 07 (1968). 954 (1968).
- 25. L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Phys. 14, 275 (1942).

- 26. Y. Miyazoe, M. Maeda, частные сообщения.
- 27. C. M. Ferrar, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 621 (1969).

- 28. Т. F. Deutsch, M. Bass, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 260 (1969). 29. А.С. Черкасов, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 593 (1960). 30. Н. Г. Бах шиев, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 587 (1960). 31. P. Pringsheim, Fluorescene and Phosphorescence, Wiley and Sons, Interscience Publishers, New York, 1949.
 32. M. J. W e b e r, M. B a s s, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 175 (1969).
 33. L. Li n d q v i s t, Arkiv Kemi 16, 79 (1960).

- 34. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond, V. L. Moruzzi, IBM J. Res. Develop. 11, 130 (1967). 35. W. S c h m i d t, F. P. S c h ä f e r, Zs. Naturforsch. 22a, 1563 (1967)
- 36. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1282 (1968) и ссылки в ней.
- 37. В. Д. Коцубанов, Л. Я. Малкес, Ю. В. Набойкин, Л. А. Огур-цова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, Изв. АН СССР 32, 1466 (1968).
- 38. B. B. Snavely, O. G. Peterson, IEEE, J. Quantum Electron. QE-4, 540 (1968)
- A. V. Buettner, B. B. Snavely, O. G. Peterson, Proc. Intern. Conf. Molecular Luminescence, Benjamin, New York, 1969, p. 403.
 M. Bass, T. F. Deutsch, M. J. Weber, Appl. Phys. Lett. 13, 120 (1968).
 G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan, Appl. Optics 8, 2000 (1990). 363 (1969).
- 42. O. G. Peterson, W. C. McColgin, J. H. Eberly, Phys. Lett. 29a, 399 (1969)
- 43. S. A. A h m e d, C. Y u, Proc. IEEE 57, 1686 (1969).
- 44. D. E. M c C u m b e r, Phys. Rev. 134, A299 (1964)
- 45. A. Yariv, J. P. Gordon Proc. IEEE 51, 4 (1963).
- 46. D. E. M c C u m b e r, Phys. Rev. 136, A954 (1964).
- 47. G. T. Schappert, K. W. Billman, D. C. Burnham, Appl. Phys. Lett. 13, 124 (1968)
- 48. А. Н. Рубинов, В. А. Мостовников, Изв. АН СССР, сер. физ. 32, 1456 (1968).
- 49. S. Murakawa, G. Yamuguchi, C. Yamanaka, Japan J. Appl. Phys. 7, 681 (1968).
- 50. B. B. Snavely, F. P. Schäfer, Phys. Lett. 28A, 728 (1969).
- 51. P. P. Sorokin, W. H. Culver, E. C. Hammond, J. R. Lankard,
- IBM J. Res. Develop. 10, 401 (1966). 52. M. L. Spaeth, D. P. Bortfeld, Appl. Phys. Lett. 9, 179 (1966). 53. F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, Appl. Phys. Lett. 9, 306 (1966). 54. B. B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 10, 208 (1967).
- 55. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, А. Ф. Вомпе, И. И. Левкоев, Оптика и спектроскопия 25, 723 (1968).
- 56. В. Д. Коцубанов, Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, Оптика и спектроскопия 25, 297 (1968). Y. Miyazoe, M. Maeda, Appl. Phys. Lett. 12, 206 (1969).
- 57.
- 58. Г. А. Абакумов, А. П. Симонов, В. В. Фадеев, Л. А. Харитонов, Р. В. Хохлов, Письма ЖЭТФ 9, 15 (1969).
- 59. J. A. Myer, C. L. Johnson, E. Kierstead, R. D. Sharma, I. Itzkan, Appl. Phys. Lett. 16, 3 (1970).
- 60. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, IBM J. Res. Develop. 11, 148 (1967)
- 64. B. G. Huth, G. I. Farmer, IEEE J. Quantum Electron QE-4, 427 (1968). 62. B. H. Soffer, V. Evtuhov, IEEE J. Quantum Electron QE-5, 386 (1969).
- 63. S. Claesson, L. Lindqvist, Arkiv Kemi 12, 1 (1958).
- 64. G. Porter, Flash Photolisis, в сборнике «Technique of Organic Chemistry», (S. L. Friess, E. S. Lewis and A. Weissbereger, Eds.), Wiley and Sons, Inter

- 67. D. J. Bradley, F. O'Neill, Opto-Electronis 1, 69 (1969).
- 68. А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков, Оптика и спектроскопия 24, 835 (1968). 69. С. М. Ferrar, Rev. Sci. Instr. 40, 1436 (1969).

- 70. M. Boiteux, O. de Witte, Optics 9, 514 (1970). 71. T. F. Deutsch, M. Bass, P. Meyer, S. Protopapa, Appl. Phys. Lett. 11, 379 (1967).
- 72. H. Furumoto, H. Ceccon, Appl. Phys. Lett. 13, 335 (1968).
- 73. С. Y a m a n a k a, частное сообщение.

- 74. D. J. Bradley, A. J. F. Durrant, G. M. Gale, M. Moore, P. D. Smith. IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 707 (1968).
 75. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi, A. Lurio, Appl. Phys.
- Lett. 15, 179 (1969).

- 76. M. J. Weber, M. Bass, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 175 (1969).
 77. M. Bass, J. I. Steinfeld, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 53 (1968).
 78. W. E. K. Gibbs, H. A. Kellock, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 293 (1968).
- 79. W. H. Glenn, M. J. Brienza, A. J. DeMaria, Appl. Phys. Lett. 12, 54 (1968).
- 80. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, В. И. Малышев, А. С. Маркин, Оптика и спектроскопия 26, 1051 (1969).

- M. E. Mack, Appl. Phys. Lett. 15, 166 (1969).
 W. Schmidt, F. P. Schäfer, Phys. Lett. 26A, 558 (1968).
 C. M. Ferrar, Mode-Locked Flashlamp Pumped Coumarin Dye Laser at 4600 Å. IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 550 (1969).
- 84. B. H. Soffer, J. W. Linn, J. Appl. Phys. 39, 5859 (1968).
- 85. А. Н. Севченко, А. А. Ковалев, В. А. Пилипович, Ю. В. Развин, ДАН СССР 179, 562 (1968).
- 86. Л. Д. Деркачева, А. И. Соколовская, Оптика и спектроскопия 25, 447 (1968).
- 87. B. G. Huth, G. I. Farmer, L. M. Taylor, M. R. Kagan, IBM Center for Exploratory Studies TM 48. 68.012.
- 88. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, Письма ЖЭТФ 9, 564 (1969)
- 89. G. I. Farmer, B. G. Huth, частное сообщение.
- 90. O. G. Peterson, B. B. Snavely, Appl. Phys. Lett. 12, 238 (1968).
 91. G. Yamaguchi, S. Murakawa, H. Tanaka, C. Yamanaka, Japan J. Appl. Phys. 8, 1265 (1969).
- 92. M. R. Bowman, A. J. Gibson, M. C. W. Sandford, Nature 221, 456 (1969)
- 93. A. J. G i b s o n, J. Sci. Instr. (J. Phys. E) (2) 2, 802 (1969).
- 94. D. J. Bradley, Belfast Conf. Dye Lasers and Nonlinear Optics, 1969. 95. A. J. Alcock, C. De Michelis, M. C. Richardson, Appl. Phys. Lett. 15, 72 (1969). 96. T. J. M c I l r a t h, Appl. Phys. Lett. 15, 41 (1969). 97. P. P. S o r o k i n, J. R. L a n k a r d, J. Chem. Phys. 51, 2969 (1969).

- 98. P. P. Sorokin, J. R. Lankard, Phys. Rev. 186, 342 (1969).
 99. H. Furumoto, H. Ceccon, J. Appl. Phys. 40, 4204 (1969).
 100. F. P. Schäfer, W. Schmidt, K. Marth, Phys. Lett. 24A, 280 (1967).
 101. B. B. Snavely, O. G. Peterson, R. F. Reithel, Appl. Phys. Lett. 11, 275 (1967).
- 102. D. W. Gregg, S. J. Thomas, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 302 (1969). 103. H. Samelson, Electronics 41 (23), 142 (1968).
- 104. O. G. Peterson, B. B. Snavely, Bull. Am. Phys. Soc. 13, 397 (1968).
- 105. G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, M. R. Kagan, Appl. Phys Lett. 12, 136 (1968).
- 106. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, УФН 95, 45 (1968). 107. Л. Д. Деркачева, А. И. Крымова, В. И. Малышев, А. С. Мар-кин, Письма ЖЭТФ 7, 468 (1968).
- 108* Б. И. Степанов, ДАН СССР 112, 839 (1957) *).
- 109*.Б.И.Степанов, А.Н.Рубинов, Ж. прикл. спектр. 7, 507 (1967). 110*.Б.И.Степанов, Методы расчета оптических квантовых генераторов на органических красителях при монохроматическом возбуждении, Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1968.
- 111*.Б. И. Степанов, А. Н Рубинов, В. А. Мостовников, Ж. прикл. спектр. 7, 116 (1967).
- 112*.А. Н. Рубинов, И. М. Корда, ПТЭ, № 6, 174 (1969).

*) Литература, отмеченная звездочкой, добавлена при переводе. (Прим ред)