

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.341:621.373.8

**ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ****Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	545
2. Спектрально-люминесцентные характеристики свободных сложных молекул	546
3. Генерационная способность	555
4. Активные газофазные среды	560
5. Свойства генерируемого излучения	563
Цитированная литература	569

1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые о лазерной генерации на сложных молекулах в газовой фазе было сообщено в 1973 г. в работе¹. Активной средой служили пары 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]-бензола (ПОПОП), стабилизированные посторонним газом, в качестве которого использовался пентан. Накачка осуществлялась излучением второй гармоники рубинового лазера. Возможность получения генерации излучения на сложных органических соединениях в газовой фазе обсуждалась ранее в².

В 1974 г. вышли из печати работы³⁻⁷, в которых сообщалось о генерации при оптической накачке на парах ПОПОП, 1,4-ди [2-(5-*n*-толилоксазолил)]-бензола (ТОПОТ) и диметил-ПОПОП и изучались некоторые свойства генерируемого излучения.

К настоящему времени появилось значительное число работ, посвященных теоретическому изучению генерационной способности паров сложных молекул, поиску новых классов сложных органических соединений, генерирующих в газовой фазе, исследованию свойств генерируемого излучения. Целью настоящей статьи является обзор накопленных в этой области результатов.

Пары сложных молекул как активная лазерная среда по своей природе ближе всего к растворам органических соединений (красителей), генерация на которых была получена Сорокиным, Ланкардом⁸ и Степановым, Рубиновым, Мостовниковым⁹.

Сложные молекулы в парах и растворах обладают широкими полосами люминесценции и поглощения. Поэтому обоим типам лазеров свойственна перестройка частоты генерируемого излучения в значительном интервале, использование для накачки различных источников оптического излучения. Благодаря широкому кругу активных органических соединений легко получить генерацию в различных областях спектра. Немаловажным преимуществом этих типов лазеров является низкая стоимость и доступность многих органических соединений.

Вместе с тем пары сложных молекул обладают рядом специфических свойств. Спектрально-люминесцентные характеристики сложных молекул

в газовой фазе (они будут рассмотрены в гл. 2) существенно отличаются от аналогичных характеристик конденсированных сред. Поэтому различаются и их генерационные характеристики.

Спектры паров обычно сдвинуты в ультрафиолетовую область по отношению к спектрам растворов, что позволяет получить генерацию излучения на других, более коротких длинах волн. С помощью лазеров на парах сложных молекул вообще можно продвинуться в более коротковолновую ультрафиолетовую область, в которой поглощают сами растворители. Немаловажной особенностью газовых лазеров является высокая оптическая однородность активной среды, благодаря чему генерируемый луч имеет сравнительно малую расходимость. Низкая плотность газофазной среды позволяет осуществлять ее прокачку через активную зону лазера с высокой скоростью.

Для перевода сложных органических соединений в газовую фазу необходимо их нагревание в условиях вакуума при температурах 450—650 К. При мощной накачке возникает дополнительный перегрев молекул, что ведет к росту безызлучательного ухода молекул из возбужденного электронного состояния, а в ряде случаев — к термическому и фотохимическому разложению активной среды. Для снижения этих отрицательных явлений уже в первом лазере на парах сложных молекул применялся посторонний газ¹.

До настоящего времени в лазерах на парах сложных молекул накачка осуществляется источниками оптического излучения. Газофазная среда позволяет осуществлять накачку в разряде и электронным пучком, т. е. реализовать прямое преобразование электрической энергии в световую. В настоящее время ведутся интенсивные поиски в этом направлении.

2. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОБОДНЫХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Характерной особенностью сложных молекул как многоатомных динамических структур является не только совокупность многих электронных и колебательных состояний, но и сильная связь колебаний между собой, их взаимодействие с электронными и вращательными движениями. Это приводит, с одной стороны, к высокой эффективности преобразования света сложными молекулами, а с другой — к размытию линейчатой структуры их электронно-колебательно-вращательных (электронных) спектров. Они становятся диффузными или сплошными. Поэтому использование методов, разработанных в спектроскопии простых молекул для анализа спектров испускания и поглощения сложных молекул, позволяет получить крайне ограниченную информацию об их энергетике и структуре.

В 20-х годах Вавилов¹⁰ начал развивать новые спектрально-люминесцентные методы изучения сложных молекул красителей в растворах. Впоследствии он предложил использовать для описания их свойств кроме спектров люминесценции и поглощения спектры квантового выхода, длительности и поляризации люминесценции. Эти представления, раскрытие Терениным¹¹ природы метастабильного состояния позволили установить ряд общих закономерностей преобразования световой энергии растворами сложных органических соединений, в частности, независимость спектров люминесценции, квантового выхода и длительности люминесценции конденсированных сред от длины волны возбуждающего излучения λ_b . Такие закономерности являются следствием сильного взаимодействия сложных молекул с молекулами среды. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям за время жизни сложных молекул в возбужденном электронном состоянии, независимо от энергии поглощенных ими квантов, устанавливается

вается равновесное распределение возбужденных молекул по колебательным уровням, определяемое температурой T среды. Спектрально-люминесцентные характеристики конденсированных сред усредняются и теряют многие индивидуальные особенности. Среда затрудняет разделение межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, она трансформирует систему электронных уровней.

Исследования люминесценции многоатомных молекул в газовой фазе, где они практически не взаимодействуют между собой, были начаты Терениным и Непорентом в 30-х годах. Состояние вопроса к 1936 г. отражено в работе Теренина¹². Роль колебательной энергии в люминесценции паров сложных молекул рассмотрена в обзоре Непорента и Степанова¹³. Спектроскопия свободных сложных молекул посвящена монография¹⁴.

В разреженных газах и парах (время свободного пробега молекул больше времени жизни возбужденного состояния) возбужденные молекулы находятся в свободном состоянии, не взаимодействуют с окружением, и избыток или дефицит колебательной энергии (относительно равновесного значения), возникающий у молекулы в процессе поглощения кванта света, сохраняется в ней в течение времени жизни в возбужденном состоянии. Это приводит к сильной зависимости спектров флуоресценции, квантового выхода, длительности возбужденного состояния и других характеристик молекул в газовой фазе от энергии поглощенного кванта $h\nu$.

Спектрально-люминесцентные характеристики свободных сложных молекул более индивидуальны и несут важную информацию о строении и энергетике этих молекул.

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции паров антрацена, ПОПОП и 3,6-диаминофталимида для различных длин волн возбуждающего излучения λ_B . С увеличением энергии возбуждающего кванта спектр с выра-

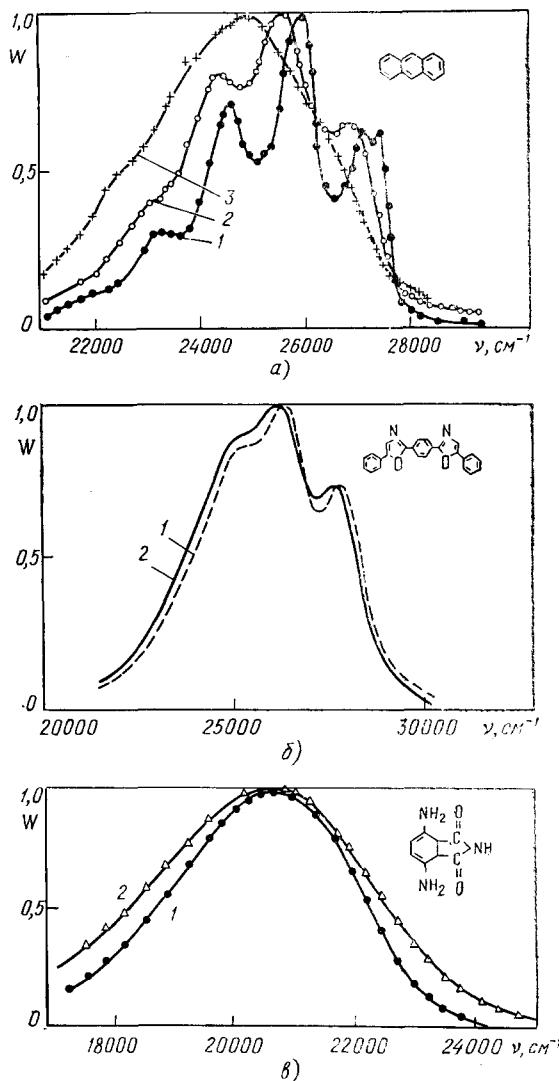


Рис. 1. Зависимость от длины волн возбуждающего излучения λ_B спектров флуоресценции паров.
 а) антрацен¹⁴ (1 — $\lambda_B = 365$, 2 — 313, 3 — 248 нм; $T = 503$ К, $p = 0,05$ мм рт. ст.); б) ПОПОП²¹ (1 — $\lambda_B = 334$, 2 — 296 нм; $T = 458$ К, $p = 0,02$ мм рт. ст.); в) 3,6-диаминофталимида¹⁴ (1 — $\lambda_B = 436$, 2 — 265 нм; $T = 538$ К, $p = 0,05$ мм рт. ст.).

женной колебательной структурой испытывает значительные изменения. Максимум спектра сдвигается в длинноволновую область, полуширина возрастает, колебательная структура размывается. Бесструктурные (сплошные) спектры флуоресценции при уменьшении λ_B лишь расширяются.

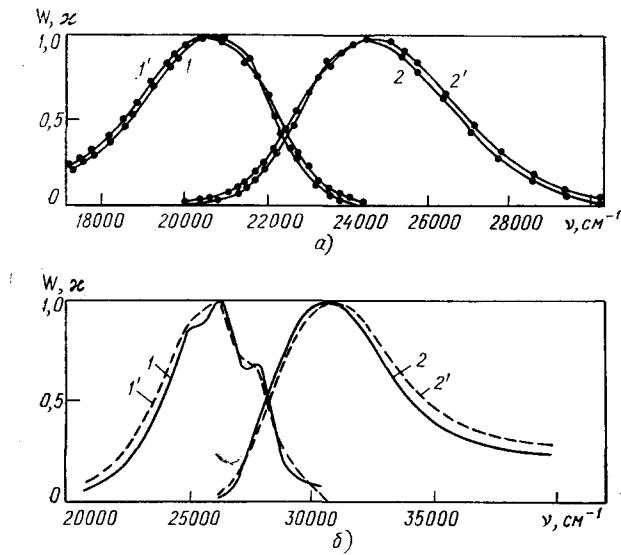


Рис. 2. Зависимость спектров флуоресценции (1 и 1') и поглощения (2 и 2') от температуры T паров.
 а) 3,6-дiamинофталимид¹⁴ (1 и 2 — $T = 563$, 1' и 2' — 653 К; 1 и 1' — $\lambda_B = 436$ нм); б) ПОПОП²¹ (1 — $T = 458$, 1' — 733 , 2 — 573 , 2' — 673 К; 1 и 1' — $\lambda_B = 334$ нм).

Аналогичные деформации спектров флуоресценции и поглощения паров наблюдаются при изменении температуры (рис. 2).

Зависимость квантового выхода флуоресценции γ паров от частоты возбуждающего излучения (спектр квантового выхода) иллюстрируется

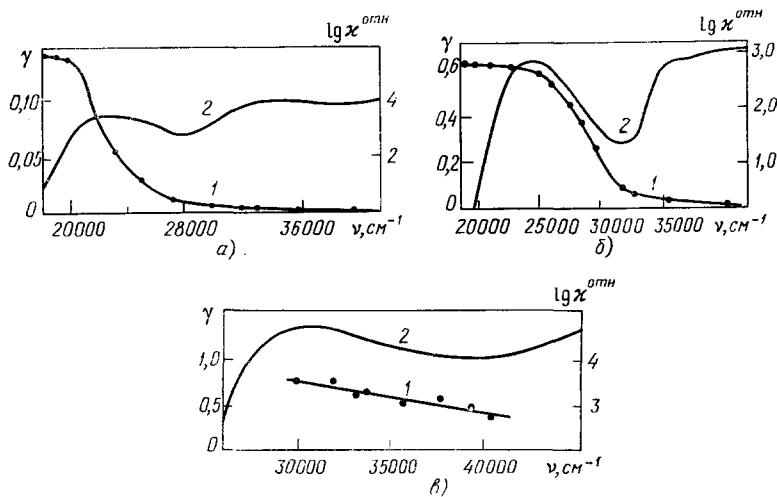


Рис. 3. Спектры квантового выхода (1) и поглощения (2) паров.
 а) 3,6-тетраметилдиаминофталимид ($T = 558$ К); б) 3,6-диаминофталимид¹⁴ ($T = 538$ К);
 в) ПОПОП²² (1 — $T = 543$, 2 — 573 К).

рис. 3. С ростом энергии поглощенного молекулами кванта выход флуоресценции падает. Примерно пропорционально γ изменяется и длительность люминесценции паров τ . Повышение температуры сопровождается анало-

гичным изменением этих спектрально-люминесцентных характеристик паров сложных молекул. Следует отметить, что в длинноволновой области возбуждения квантовый выход паров ряда соединений достигает высоких значений.

Оптическая сложность молекулы определяется в основном степенью взаимодействия собственных колебаний, принимающих участие в электронно-колебательном переходе, с остальными, составляющими внутренний «тепловой резервуар». В сложных молекулах за время жизни в электронно-возбужденном состоянии происходит полное перераспределение колебательной энергии¹⁵⁻¹⁷. Поэтому для свободных сложных молекул свойствен принцип эквивалентности оптического (частота возбуждающего света) и термического (температура) способов изменения запаса колебательной энергии¹⁸: спектры флуоресценции, квантовый выход, длительность возбужденного состояния сложных молекул зависят от общего запаса колебательной энергии возбужденных молекул, а не от способа ее поведения. Установление этого принципа позволило разработать оптические методы определения по спектрам квантового выхода¹⁸ и по спектрам флуоресценции^{19,20} — колебательной теплоемкости возбужденных молекул.

Падение квантового выхода и длительности флуоресценции паров при увеличении запаса колебательной энергии (увеличении v_b и T) возбужденных молекул связано с ростом вероятности безызлучательных переходов^{18, 23-26, 14}. Квантовый выход γ и длительность τ люминесценции определяются выражениями

$$\gamma = \frac{A}{A+d}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{A+d}, \quad (2)$$

где A и d — обобщенные вероятности излучательных и безызлучательных переходов соответственно. Обобщенная вероятность A практически не зависит от запаса колебательной энергии ΔE^* возбужденных молекул. Вероятность безызлучательных переходов d в большинстве случаев экспоненциально возрастает с увеличением ΔE^* ^{18, 23, 14}, причем эти зависимости различаются при возбуждении молекул в разных электронных полосах поглощения^{27, 28, 25, 14}.

Встречаются также сложные молекулы, для которых γ и τ при увеличении ΔE^* остаются постоянными²⁹⁻³¹ или даже возрастают³²⁻³⁵, что связано с постоянством или падением вероятности безызлучательных переходов^{34, 35}.

Для сложных молекул возможны два пути безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения: безызлучательный переход синглетно-возбужденных молекул в триплетное состояние (интеркомбинационная конверсия), прямой безызлучательный переход молекул из синглетно-возбужденного состояния в основное (внутренняя конверсия). Недавно удалось выяснить роль этих каналов в безызлучательной деградации поглощенной энергии в свободных сложных молекулах³⁶⁻³⁹. Для большинства молекул имеет место как интеркомбинационная, так и внутренняя конверсия. Например, у фталимидов (γ и τ уменьшаются с ростом ΔE^*) более быстро возрастают при увеличении запаса колебательной энергии вероятность интеркомбинационной конверсии. В случае паров антрацена (γ и τ не зависят от v_b и T) единственным путем деградации электронной энергии является интеркомбинационная конверсия, вероятность которой не зависит от запаса колебательной энергии возбужденных молекул. У 9,10-диметилянтрацена рост квантового выхода и длительности

Флуоресценции при увеличении запаса колебательной энергии синглетно-возбужденных молекул обусловлен более быстрым падением вероятности внутренней конверсии, чем рост интеркомбинационной конверсии. В общем для всех изученных свободных молекул, кроме антрацена, наблюдается возрастание вероятности интеркомбинационной конверсии с увеличением запаса ΔE^* возбужденных синглетных молекул. Вероятность же внутренней конверсии может как расти, так и падать.

Из изложенного выше видно, насколько важно знать запас колебательной энергии возбужденных молекул. Детальный анализ процесса поглощения показал⁴⁰⁻⁴², что возникающий у свободных молекул после поглощения кванта $h\nu$ средний избыток или дефицит колебательной энергии (по сравнению с равновесным) не равен разности $h\nu - h\nu_{\text{эл}}$ ($h\nu_{\text{эл}}$ — энергия чисто электронного перехода). Это связано с тем, что в процессе поглощения участвует статистическая совокупность (ансамбль) молекул, обладающих широким распределением по колебательным энергиям E основного состояния, и коэффициент Эйнштейна для поглощения $B(E, \nu)$ зависит от E , а также что в поглощении частот $\nu < \nu_{\text{эл}}$ не могут участвовать молекулы, энергия которых $E < h\nu_{\text{эл}} - h\nu$. Средняя электронно-колебательная энергия, действительно приобретаемая молекулами при поглощении квантов $h\nu$, была названа эффективной энергией возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$. Она равна разности средней электронно-колебательной энергии \bar{E}_1^* молекул, приходящих в возбужденное состояние после поглощения квантов $h\nu$, и средней колебательной энергии \bar{E} молекул в основном состоянии:

$$E_{\text{эфф}}^* = \bar{E}_1^* - \bar{E}. \quad (3)$$

Разность эффективной энергии возбуждения и энергии поглощенного кванта

$$\Delta E' = E_{\text{эфф}}^* - h\nu \quad (4)$$

названа селективной энергией, так как она возникает в результате избирательного (селективного) по энергии E в основном состоянии перевода молекул в возбужденное состояние при поглощении квантов $h\nu$. Теоретически найдено, что селективная энергия

$$\Delta E' = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln \kappa_{\nu}, \quad (5)$$

где κ_{ν} — коэффициент поглощения, k — постоянная Больцмана. Таким образом, зная зависимость спектров поглощения свободных молекул от температуры T , можно определить селективную энергию $\Delta E'$ и найти $E_{\text{эфф}}^*$.

Изучая зависимость от температуры интенсивности флуоресценции $W(\nu_{\text{л}})$ по спектру, можно получить сведения о зависимости средней энергии флуоресцирующих молекул $\bar{E}_a^*(\nu_{\text{л}})$ от частоты $\nu_{\text{л}}$ в спектре флуоресценции для разных частот поглощенного излучения ν ⁴³:

$$-\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \ln W(\nu_{\text{л}}) = \bar{E}_a^*(\nu_{\text{л}}) - \bar{E} - h\nu = \Delta E_a'(\nu_{\text{л}}), \quad (6)$$

где \bar{E} — средняя энергия молекул в основном состоянии, не зависящая от ν и $\nu_{\text{л}}$. Разность

$$\bar{E}_a^*(\nu_{\text{л}}) - \bar{E} = E_{\text{эфф}}^*(\nu_{\text{л}}) \quad (7)$$

по аналогии с (3) названа эффективной энергией возбуждения молекул, испускающих флуоресценцию частоты $\nu_{\text{л}}$.

На рис. 4 приведены спектры эффективной энергии возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$ и эффективной энергии возбуждения молекул, испускающих флуоресценцию $E_{a, \text{эфф}}^*(\nu_{\text{л}})$ для паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида и перилена. Различие эффективной энергии возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$ и эффективной энергии возбуждения флуоресцирующих молекул $E_{a, \text{эфф}}^*$ на заданной

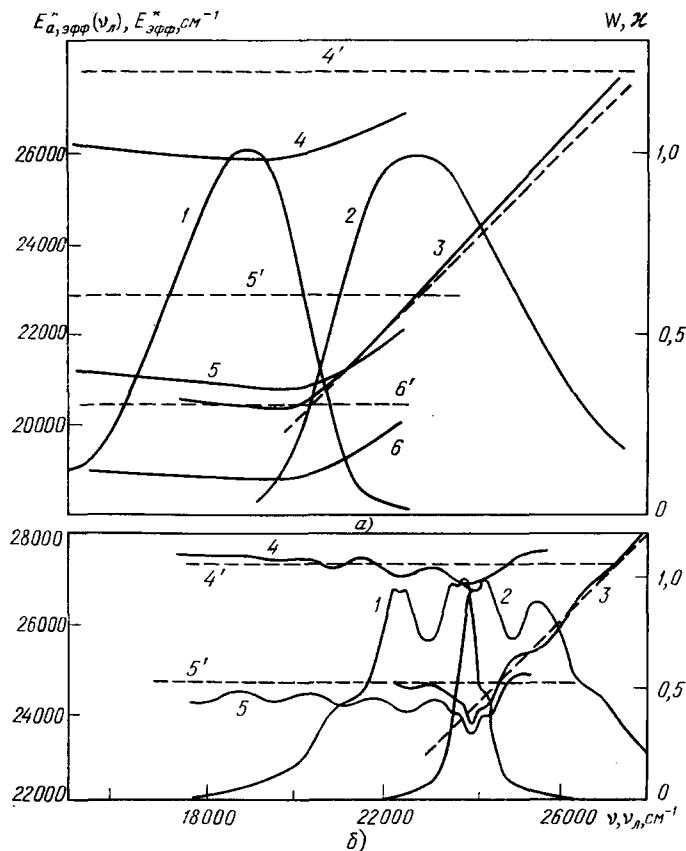


Рис. 4. Спектры эффективных энергий¹⁴.

а) 3,6-тетраметилдиаминофталимид (1 — спектр флуоресценции, 2 — спектр поглощения, 3 — эффективная энергия возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$, 4—6 — эффективная энергия возбуждения $E_{a, \text{эфф}}^*(\nu_{\text{л}})$ молекул, испускающих флуоресценцию, соответственно $\lambda_{\text{в}} = 365, 436$ и 546 нм); б) перилен (1 — спектр флуоресценции, 2 — спектр поглощения, 3 — эффективная энергия возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$, 4, 5 — эффективная энергия возбуждения $E_{a, \text{эфф}}^*(\nu_{\text{л}})$ молекул, испускающих флуоресценцию, соответственно $\lambda_{\text{в}} = 365$ и 436 нм). Штриховые линии 4', 5', 6' соответствуют значениям $E_{\text{эфф}}^*$ для выбранных $\lambda_{\text{в}}$.

частоте возбуждающего излучения обусловлено степенью зависимости излучательных и безызлучательных переходов возбужденной молекулы от ее запаса колебательной энергии.

Введенные в спектроскопию спектры селективной и эффективной энергии существенно дополняют спектры люминесценции и поглощения и позволяют извлечь важную информацию об энергетике сложных молекул. В частности, из анализа их следует, что в антистоксовой области возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$ практически постоянна и значительно отличается от энергии поглощенного кванта $h\nu$, что крылья электронных полос поглощения и флуоресценции образуются за счет оптических переходов преимуще-

ственнико высокозенергетических («горячих») молекул. Из анализа спектров селективной энергии можно сделать выводы о числе электронно-колебательных полос в сложном спектре поглощения и найти частоты чисто электронных переходов^{42, 43}. Для электронных уровней, более высоких, чем первый возбужденный, этот метод является единственным. Теоретически спектры селективной энергии рассчитаны в работах^{44, 45}.

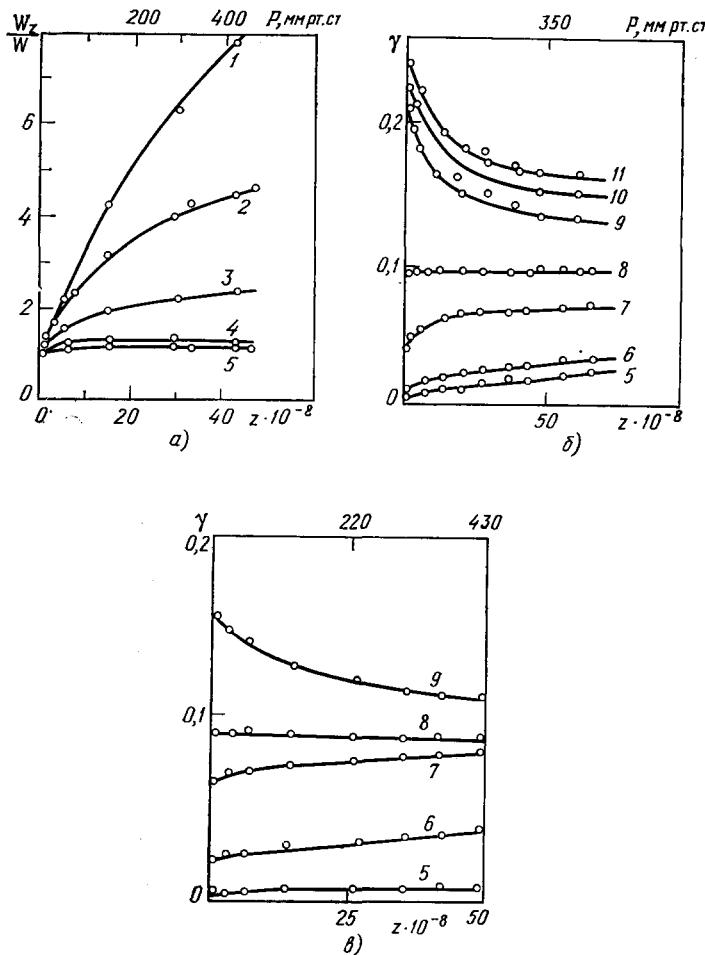


Рис. 5. Влияние пентана на флуоресценцию паров.

1 — $\lambda_B = 253$, 2 — 265, 3 — 280, 4 — 302, 5 — 313, 6 — 365, 7 — 405, 8 — 436, 9 — 492, 10 — 520, 11 — 546 нм. а) β -нафтиламин¹⁸ (упругость паров $p = 0,53$ мм рт. ст.; $T = 423$ К); б) 3,6-тетраметилдиаминофталимид¹⁴ ($p = 0,59$ мм рт. ст., $T = 516$ К); в) 3-диметиламино-6-аминофталимид¹⁴ ($p = 0,54$ мм рт. ст., $T = 503$ К). z — число столкновений в секунду возбужденных молекул с молекулами пентана, P — давление пентана, W — интенсивность флуоресценции без газа, W_z — в присутствии постороннего газа, γ — абсолютные значения квантового выхода.

До сих пор рассматривались спектрально-люминесцентные свойства разреженных паров (иногда употребляется термин «чистые пары»). Добавляя к парам сложных молекул различные химически не активные посторонние *) газы при различных давлениях, можно в широких пределах изменять характер и интенсивность воздействия на сложные молекулы,

*) Используется иногда термин «буферный газ» вместо «посторонний газ». Буферный газ в спектроскопии атомов и простых молекул играет другую роль. Поэтому правильнее в спектроскопии сложных молекул пользоваться специально введенным термином «посторонний газ».

т. е. моделировать влияние среды, изучать межмолекулярные взаимодействия. Исследования в этом направлении привели к открытию явления стабилизации-лабилизации электронно-возбужденных многоатомных молекул^{46, 15, 47, 48}.

Взаимодействие сложных молекул с посторонними газами приводит к усилению флуоресценции, возбуждаемой излучением большей частоты ν_b (на рис. 5 кривые 1—7), чем частота инверсии ν_{inv} , при обратном соотношении этих частот — к ослаблению флуоресценции (кривые 9—11). Если возбуждение осуществляется $\nu_b = \nu_{inv}$, посторонний газ не оказывает влияния на флуоресценцию паров (кривые 8). Доказано, что усиление флуоресценции связано со стабилизацией (повышением устойчивости) электронно-возбужденных молекул в результате передачи от них посторонним молекулам избыточного запаса колебательной энергии, приводящей к уменьшению вероятности d безызлучательной дезактивации электронно-возбужденных молекул. Ослабление флуоресценции обусловлено лабилизацией (уменьшением устойчивости) возбужденных молекул в результате обратной передачи энергии, приводящей к росту вероятности их безызлучательной дезактивации. Частотой инверсии названа частота, при возбуждении которой не происходит изменения запаса колебательной энергии молекул. Таким образом, открылась возможность управлять степенью устойчивости возбужденного состояния сложных молекул.

Анализ явления стабилизации-лабилизации позволил разработать способы определения таких важных характеристик молекул, как частота инверсии ν_{inv} , среднее количество колебательной энергии ΔE_1^* , передаваемой при единичном столкновении возбужденной молекулы с молекулой постороннего газа, и коэффициента аккомодации α , характеризующего степень приближения системы из сталкивающихся частиц к равновесному распределению колебательной энергии между ними.

В качестве примера в табл. I приведены результаты определения ΔE_1^* и α с учетом различий в длинноволновой области энергии возбуждающего кванта $h\nu$ и эффективной энергии возбуждения $E_{\text{эфф}}^*$. Для молекулы β -нафтиламина изучалась только область стабилизации, поэтому все ΔE^* положительны. В случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида ($\nu_{inv} = 22950 \text{ см}^{-1}$) отрицательные значения ΔE_1^* соответствуют области лабилизации и характеризуют передачу колебательной энергии электронно-возбужденной молекуле от молекулы постороннего газа. Таблица иллюстрирует зависимость количества передаваемой энергии ΔE_1^* и коэффициента аккомодации α от частоты возбуждающего флуоресценцию излучения, т. е. от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы, а также от рода молекулы постороннего газа. Оказалось, что передача избытка колебательной энергии ($\nu_b > \nu_{inv}$) электронно-возбужденной молекулой молекуле постороннего газа происходит с большей эффективностью, чем компенсация ее дефицита ($\nu_b < \nu_{inv}$). С увеличением $|\Delta E^*|$ и усложнением взаимодействующих молекул количество передаваемой энергии $|\Delta E_1^*|$ и коэффициент аккомодации α возрастают, причем по различным законам в каждой электронной полосе поглощения.

Очевидно, что при рассмотрении степени приближения сталкивающихся частиц к тепловому равновесию нужно учитывать вклад различных степеней свободы (колебательных, вращательных и поступательных). Этот вопрос обсуждался в работах^{15, 27, 48-51} и обзорах⁵²⁻⁵⁴. Зависимость эффективности столкновений от массы и степени сложности молекул постороннего газа изучены в^{49-51, 55-57}.

Правильность интерпретации явления стабилизации-лабилизации подтверждается исследованиями влияния посторонних газов на спектры^{48, 19, 58-60} и длительность⁶¹⁻⁶³ флуоресценции паров сложных молекул.

Таблица I

Среднее количество колебательной энергии ΔE_1^* (в см^{-1}), передаваемое при столкновении возбужденной молекулы с молекулами посторонних газов, и коэффициент аккомодации α

Посторонние газы	$\lambda_B = 312,9 \text{ нм}$		$302,2$		$280,4$		$265,2$		$253,7$			
	$\nu_B = 31930 \text{ см}^{-1}$	$\Delta E^* = 2730 \text{ см}^{-1}$	33090	3890	35600	6460	37660	8460	39400	10200		
	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α		
β-н а ф т и л а м и н												
He	($T = 423 \text{ K}$)	—	—	—	—	—	—	30	0,04	30	0,04	
H_2	($T = 423 \text{ K}$)	—	—	—	—	—	—	30	0,03	30	0,05	
D_2	($T = 459 \text{ K}$)	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	—	
N_2	($T = 423 \text{ K}$)	—	—	—	50	0,07	90	0,10	170	0,16	—	
CO_2	($T = 423 \text{ K}$)	—	—	—	120	0,12	430	0,35	630	0,43	—	
NH_3	($T = 423 \text{ K}$)	20	0,05	50	0,09	190	0,20	750	0,63	1100	0,80	
NH_3	($T = 463 \text{ K}$)	20	0,05	50	0,09	160	0,18	900	0,77	1250	0,90	
CHCl_3	($T = 423 \text{ K}$)	100	0,16	150	0,17	300	0,22	950	0,55	1600	0,80	
C_5H_{12}	($T = 423 \text{ K}$)	60	0,06	120	0,08	300	0,13	1150	0,37	1950	0,52	
C_5H_{12}	($T = 463 \text{ K}$)	50	0,05	100	0,07	330	0,14	1350	0,44	1900	0,47	
C_6H_6	($T = 423 \text{ K}$)	—	—	—	300	0,17	1150	0,52	3000	1,15	—	
$\lambda_B = 520 \text{ нм}$												
Посторонние газы	$\nu_B = 20400 \text{ см}^{-1}$		492		436		405		385			
	$\Delta E^* = -2550 \text{ см}^{-1}$		20500	—2450	22950	0	24690	1750	27400	4460		
	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α	ΔE_1^*	α		
3,6-т е р а м е т и л д и а м и н о ф т а л и м и д												
N_2	NH_3	($T = 516 \text{ K}$)	—16	0,10	—24	0,15	0	—	40	0,40	100	0,39
		—65	0,26	—75	0,29	0	—	80	0,50	360	0,84	
C_6H_{12}	C_6H_{12}	($T = 608 \text{ K}$)	—135	0,18	—100	0,13	0	—	350	0,74	1000	0,73
		—65	0,09	—160	0,24	0	—	400	0,85	950	0,70	

Таблица II

Соединение	Кривая на рис. 6 и 7	Агрегатное состояние	$T, \text{ K}$	Посторонняя среда	Концентрация посторонней среды $\text{C} \cdot 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$
3-метиламинофталимид	1	Пары	493	—	0
	2	»	493	Эфир	0,7
	3	»	493	»	19,5
	4	Жидкость	443	»	39,5
	5	»	293	»	58,0
Антрацен	1	Пары	453	—	0
	2	»	453	Пентан	0,4
	3	»	533	Гексан	3,0
	4	»	533	»	30,0
	5	Жидкость	293	»	46,0

В работах ^{64, 51, 65, 66} исследовано влияние на спектры флуоресценции синглетного и триплетного поглощения посторонних газов при изменении их давления в широких пределах (от газовой фазы через критическое состояние к жидкости). При малых давлениях постороннего газа характер

изменения спектров флуоресценции^{48, 14} и триплетного поглощения^{67, 68} соответствует направлению обмена энергией между сложными молекулами и молекулами постороннего газа. С ростом давления посторонний газ начинает действовать как постоянно включенный тепловой резервуар, усредняющий все свойства молекул, зависящие от их запаса колебательной энергии. Кроме того, оказывается влияние на сложные молекулы внутреннего поля среды, вызывающее смещение электронных уровней.

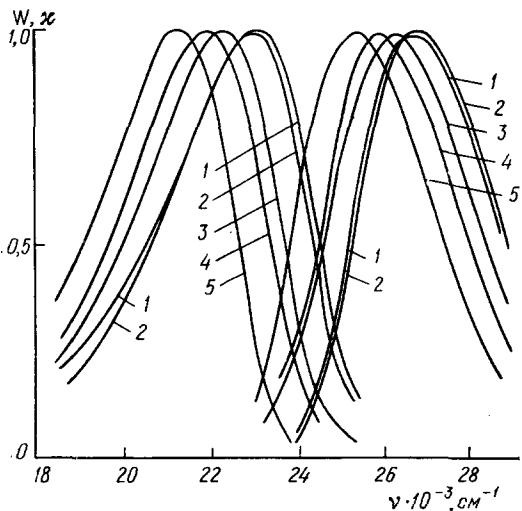


Рис. 6. Спектры флуоресценции и поглощения 3-метиламинофталимида при различных концентрациях эфира и температурах⁵¹ (условия, в которых получены спектры 1—5, приведены в табл. II).

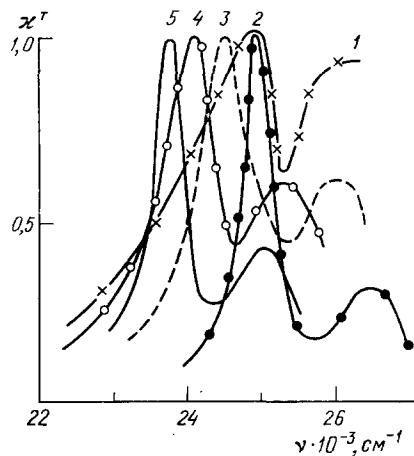


Рис. 7. Спектры триплетного поглощения антрацена при различных концентрациях посторонней среды⁶⁶ (условия, в которых получены спектры 1—5, приведены в табл. II).

В результате спектры флуоресценции^{51, 66}, синглетного^{51, 166} и триплетного^{65, 66} поглощения сдвигаются в длинноволновую область. Переход через критическое состояние постороннего вещества не сопровождается особенностями в изменении спектров (рис. 6 и 7; табл. II).

Важную информацию о свободных сложных молекулах несут спектры температур возбужденных молекул T^* (ν_b), полученные в работах^{69, 59, 70}. Наряду с подтверждением справедливости вывода о полном внутримолекулярном перераспределении колебательной энергии в этих работах предложены другие методы определения частоты инверсии и колебательной теплоемкости возбужденных молекул.

3. ГЕНЕРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Под генерационной способностью обычно понимается способность вещества при определенном соотношении концентраций (населенностей) электронных состояний усиливать свет в некотором интервале длин волн, а при создании соответствующих условий обеспечить генерацию стимулированного излучения.

Проблема генерационной способности разрабатывается уже более двух десятков лет. Она рассмотрена в обзорных работах⁷¹⁻⁷⁴. При накачке сложных молекул, схема уровней которых изображена на рис. 8, вследствие заселения возбужденного синглетного (n_3) и триплетного (n_2) состояний эффективное сечение поглощения света $\sigma_{\text{эфф}}$ выражается через сече-

ния переходов σ_{ij} между состояниями i и j соотношением ⁷⁵

$$n\sigma_{\text{эфф}} = n_1(\sigma_{13} + \sigma_{12}) - n_2(\sigma_{21} - \sigma_{24}) - n_3(\sigma_{31} - \sigma_{35}), \quad (7')$$

где $n = n_1 + n_2 + n_3$ — общая концентрация молекул активного вещества. Из выражения (7') непосредственно следует, что усиление $\sigma_{\text{эфф}} < 0$

будет отсутствовать у веществ, для которых $\sigma_{21} \leq \sigma_{24}$ и $\sigma_{31} \leq \sigma_{35}$. Поскольку сечения σ_{21} и σ_{12} характеризуют запрещенные интеркомбинационные оптические переходы, в обычных условиях они малы в сравнении с остальными, входящими в (7') сечениями разрешенных переходов. Таким образом, решающим в наличии генерационной способности вещества является соотношение величин σ_{31} и σ_{35} . Если $\sigma_{31} \leq \sigma_{35}$ во всей области вынужденного испускания (флуоресценции), то $\sigma_{\text{эфф}} > 0$ и вещество негенерационноспособно ⁷⁵.

Условие наличия усиления $\sigma_{\text{эфф}} < 0$ можно записать, используя (7'), в виде

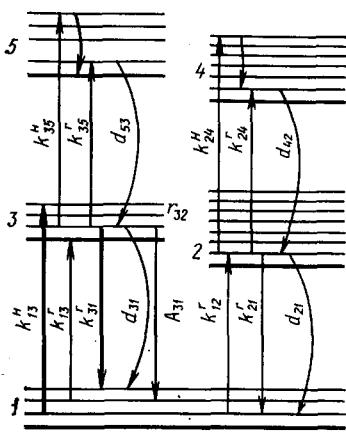
$$\frac{n_1}{n_3} \sigma_{13} + \frac{n_2}{n_3} \sigma_{24} < \sigma_{31} - \sigma_{35}. \quad (8)$$

Рис. 8. Схема переходов между электронно-колебательными уровнями сложной молекулы. 1, 3, 5 — синглетные состояния; 2, 4 — триплетные; $k_{ij}^l = \sigma_{ij}^l N^l$ — вероятности вынужденных переходов между состояниями i и j с сечением σ_{ij}^l под действием излучения накачки ($l = n$) или генерации ($l = g$) с плотностью потока фотонов N^l ; d_{ij} — безызлучательных и A_{ij} — излучательных спонтанных переходов.

также при больших сечениях поглощения из основного или триплетного состояний. В области спектра вынужденного испускания большие сечения σ_{13} соответствуют области коротковолнового крыла спектра флуоресценции. Интервал длин волн, в котором удовлетворяется (8), представляет собой область усиления.

На рис. 9 приведены результаты экспериментального определения области усиления для паров ПОПОП, накачиваемых лазером на азоте мощностью 0,4 МВт по усилинию собственной флуоресценции ⁷⁶. Как видно из рисунка, область усиления простирается от 380 до 450 нм. Из-за поглощения молекулами в основном состоянии усиление резко падает в коротковолновой части. Внешние потери, вносимые примесями, оптическими элементами или другим путем, сужают область усиления. Формально для учета внешних потерь в левую часть (8) добавляется слагаемое $\sigma_{\text{пот}} \cdot n/n_3$. Область усиления — верхний предел области перестройки частоты лазера.

Для определения области усиления активной среды лазера на парах разработан метод ненасыщенной генерации в высокоселективном резона-



Из (8) следует, что для получения усиления необходимо не только условие $\sigma_{31} - \sigma_{35} > 0$, но и определенное соотношение населенностей состояний и сечений поглощения излучения. Условию (8) трудно удовлетворить при малых n_3 , что кроме тривиальных условий слабой накачки может быть связано с высокой скоростью безызлучательного распада возбужденного состояния (низкий квантовый выход флуоресценции), при больших населенностях триплетного состояния (n_2), а

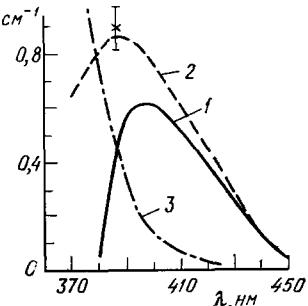


Рис. 9. Зависимость от длины волны полного усиления (1), усиления без потерь на поглощение из основного состояния (2) и поглощения из основного состояния (3) паров ПОПОП при 618 К.

торе с отражателями — стопами тонких кварцевых пластин. В нем низкоинтенсивная генерация практически не снижает усиления, но ее линейчатый спектр отмечает область усиления и облегчает тем самым ее четкое выделение ⁷⁷.

Быстрое увеличение колебательной энергии молекул газообразного рабочего вещества в ходе накачки и генерации лазера существенно изменяет во времени такие спектральные характеристики, как вероятности безызлучательной конверсии, сечения вынужденных переходов, вероятности фотораспада, эффективность обмена энергией при столкновениях и т. п. Роль каждой из перечисленных величин вследствие этого в процессе генерации изменяется. Существенные особенности газовой фазы потребовали для изучения процессов, протекающих в активной среде, и для прогнозирования свойств и особенностей генерации развития соответствующих теоретических моделей. В разреженных парах, когда время между столкновениями молекул активного вещества превышает длительность импульса накачки, и молекулы в течение этого времени сохраняют запас колебательной энергии, уравнения баланса населенностей должны отражать последовательное накопление колебательной энергии из-за внутримолекулярной безызлучательной деградации энергии поглощаемых квантов накачки $h\nu_{\text{н}}$ и генерации $h\nu_{\text{г}}$ и различия в их величинах. Учет этого позволяет производить расчет не только динамики генерации, но и раздельно динамики заселения синглетного возбужденного и триплетного состояний и зависимости во времени среднего запаса колебательной энергии в каждом из состояний ⁷⁸:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1^{k, m}}{dt} &= (A_{31} + \sigma_{31}^{\text{r}} N^{\text{r}}) n_3^{k, m-1} - \sigma_{13}^{\text{H}} N^{\text{H}} n_1^{k, m}, \\ \frac{dn_3^{k, m}}{dt} &= \sigma_{13}^{\text{H}} N^{\text{H}} n_1^{k, m} - (\sigma_{35}^{\text{r}} N^{\text{r}} + \sigma_{34}^{\text{r}} N^{\text{r}} + A_{31} + r^{k, m}) n_3^{k, m} + \sigma_{35}^{\text{r}} N^{\text{r}} n_3^{k-1, m}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \sum_{h, m} r^{h, m} n_3^{h, m}, \quad n_1 = \sum_{h, m} n_1^{h, m}, \quad n_3 = \sum_{h, m} n_3^{h, m}, \\ n_1 + n_2 + n_3 &= n, \quad k, m = 0, 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где $r^{k, m}$ — вероятность S^* — T -конверсии молекулы, в которой безызлучательно рассеяны k фотонов накачки и которая совершила m циклов «поглощение — испускание», что увеличило ее запас колебательной энергии на $E^{k, m} = kh\nu_{\text{н}} + mh(\nu_{\text{н}} - \nu_{\text{г}})$. В отсутствие внутренней конверсии вероятность интерконверсии $r^{k, m}$ можно найти из зависимости квантового выхода от запаса колебательной энергии (температуры возбужденных молекул $T^* = T + E^{k, m}/C_{\text{кол}}$, $C_{\text{кол}}$ — теплоемкость):

$$r^{k, m} = \frac{A_{31} (1 - \gamma(T^*))}{\gamma(T^*)}.$$

Уравнения (9), дополненные известными уравнениями баланса фотонов генерации, позволили показать ⁷⁸, например, резкое возрастание вероятности интеркомбинационной конверсии возбужденных синглетных молекул при генерации на активной среде со спектральными параметрами паров ПОПОП (рис. 10). Скорость накопления триплетных молекул при этом, однако, изменяется слабо из-за конкурирующего возрастания стимулированных излучательных переходов. Характерно, что в отсутствие генерации вероятность интерконверсии синглетного возбужденного состояния почти не изменяется. Такая специфичность механизма генерации на разреженных парах объясняется резким увеличением запаса колебательной энергии синглетных возбужденных молекул.

Если рассмотренную модель⁷⁸ дополнить учетом зависимости сечений перехода, теплоемкости и внутренней конверсии от запаса колебательной энергии, а также наведенного поглощения накачки и светового тушения, то можно будет наиболее полно описать процесс усиления и генерации в разреженных парах сложных органических соединений.

В более простых моделях генерации лазера на парах учитывается лишь основная особенность активной среды — рост в процессе генерации запаса колебательной энергии рабочих молекул и, соответственно, увеличение вероятности безызлучательных переходов^{79, 80} либо разложение активной среды под воздействием излучения накачки и генерации^{74, 81, 82}. Действие постороннего стабилизирующего газа в простой модели активной

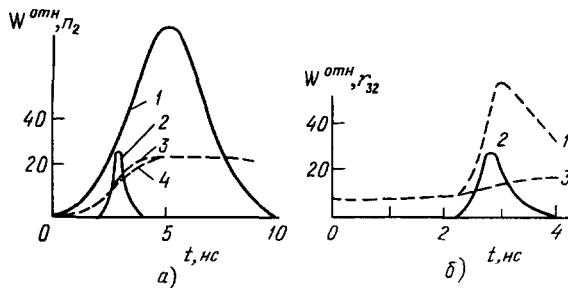


Рис. 10. Зависимость от времени при заданном импульсе накачки (a, 1): а) мощности генерации (2), населенности триплетного состояния при генерации (3) и без нее (4); б) мощности генерации (2) и вероятности интеркомбинационной конверсии синглетных возбужденных молекул при генерации (1) и без нее (3).

среды лазера вводится, как увеличение теплоемкости активной среды^{78, 80} или как более сложный процесс столкновительного обмена колебательной энергией⁸³. Несмотря на неполноту предложенных моделей, они позволили выяснить ряд характерных особенностей лазеров на парах сложных молекул.

Для правильной оценки генерационной способности и свойств генерации важно знать характер уширения спектра.

Уширение спектра — динамическая характеристика, зависящая от соотношения постоянной времени оптического процесса τ_v , например длительности флуоресценции или интервала времени между последовательными вынужденными переходами молекулы и временами ее межмолекулярной τ'' и внутримолекулярной τ' колебательной релаксации. При $\tau' < \tau'' < \tau_v$ спектр в парах уширен однородно. Поскольку в газовой фазе τ'' определяется числом столкновений в единицу времени z , область однородности спектра задается условием $\tau_v z \gg 1$ (плотные пары).

Оценку неоднородности уширения спектров сложных молекул в газовой фазе для условий $\tau' < \tau_v < \tau''$ (разреженные пары) можно сделать, анализируя спектры селективной энергии (см. гл. 2).

Однако селективная энергия характеризует лишь среднее энергетическое смешение отселектированного в процессе оптического перехода ансамбля относительно начального. Дополнительной характеристикой неоднородности уширения является отношение дисперсий по энергиям в исходном $\overline{\Delta E^2}$ и отселектированном оптическим процессом $\overline{\Delta E_{\text{фл}}^2}$ ансамблях, которое вытекает из (5):

$$\theta = \sqrt{\frac{\overline{\Delta E_{\text{фл}}^2}}{\overline{\Delta E^2}}} = \sqrt{1 + \frac{1}{C_{\text{кол}}} \frac{\partial (\Delta E')}{\partial T}} = \sqrt{\frac{\overline{\Delta E_{\text{фл}}^{*2}}}{\overline{\Delta E^{*2}}}} \sqrt{\frac{C_{\text{кол}}^*}{C_{\text{кол}}}} = \theta^* \sqrt{\frac{C_{\text{кол}}^*}{C_{\text{кол}}}}, \quad (10)$$

где $C_{\text{кол}}$ и $C_{\text{кол}}^*$ — колебательная теплоемкость молекул в основном и возбужденном состояниях, $\overline{\Delta E_{\text{фл}}^2}$, $\overline{\Delta E^{*2}}$ и $\overline{\Delta E_{\text{фл}}^{*2}}$ — дисперсии энергий возбуждаемых, находящихся в возбужденном синглетном состоянии и уходя-

щих из него с испусканием флуоресценции молекул соответственно. Соотношение (10) связывает отношения дисперсий исходного и оптически отсепарированного распределений при переходе с поглощением (θ) и с флуоресценцией или вынужденным испусканием (θ^*) в предположении выполнения универсального соотношения между спектрами поглощения и испускания¹⁴. Поскольку теплоемкости сложных многоатомных молекул в основном и возбужденном состояниях практически одинаковы, то $\theta = \theta^*$. По экспериментальным данным получено для перилена $\theta = 0,99$ в области спектра, где $\Delta E'/E \leq 6\%$; у 3,6-тетраметилдиаминофталимида в области, где $\Delta E'/E \leq 2,5\%$, $\theta = 0,99$. Для ПОПОП в максимуме полосы поглощения $\theta = 0,87$.

Таким образом, неоднородность уширения спектров сложных молекул в газовой фазе проявляется отчетливо, однако степень ее невысока. Достаточно высокая однородность спектра вынужденного испускания паров ПОПОП доказана и прямым экспериментом⁷⁶ (см. гл. 5).

Для сверхкоротких оптических процессов, например пикосекундной и субпикосекундной накачки или стимулированного испускания, могут сложиться условия, когда время внутримолекулярной релаксации окажется больше времени τ_v ($\tau_v < \tau' < \tau$). В этих условиях, когда внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии не успевает завершиться, спектры сложных молекул по характеру уширения должны во многом приближаться к простым молекулам, т. е. быть сильнее неоднородно уширенными.

В парах между соударениями молекулы врачаются по законам свободного вращения, при котором сохраняются энергия и полный вращательный момент количества движения молекул. При взаимодействии ансамбля свободных молекул с анизотропным оптическим возбуждением в нем будет возникать ориентационная оптически наведенная анизотропия. Такая анизотропия может проявляться в анизотропии испускания (поляризация излучения) и поглощения (дихроизм) паров сложных молекул⁸⁴⁻⁸⁸.

Теоретический анализ релаксации наведенной анизотропии, выполненный в приближении жесткого молекулярного волчка, показал, что у свободных возбужденных молекул наведенная анизотропия за время порядка нескольких периодов вращения снижается до стационарного значения, сохраняющегося вплоть до столкновительной переориентации⁸⁴⁻⁸⁶. Быстрая фаза ориентационной релаксации имеет значение лишь на пикосекундных интервалах времени, поэтому в условиях наносекундных времен жизни возбужденного состояния анизотропия определяется ее стационарной, бесстолкновительной частью. Обусловленный такой бесстолкновительной частью дихроизм сечения вынужденного перехода возбужденной молекулы D_0 в наиболее простом случае жесткого симметрического волчка связан с параметром анизотропии тензора инерции $\kappa = 1 - (I_z/I_x)$ (I_z и I_x — компоненты тензора инерции параллельно и перпендикулярно оси волчка) соотношением⁸⁴

$$D_0^{-1} = \frac{1}{3} + \frac{40\kappa^2}{3 \left[(\kappa - 3)(8\kappa - 9) - 3(9 - 5\kappa)(1 - \kappa) \frac{\operatorname{arcth} \sqrt{\kappa}}{\sqrt{\kappa}} \right]} \times \times \frac{1}{\left[(d_{00}^2(\beta))^2 + \delta(\kappa) \sum_{h_z=\pm 1, \pm 2} (d_{0h_z}^2(\beta))^2 \right]}, \quad (11)$$

где $d_{ij}^2(\beta)$ — вещественные части функции Вигнера, $\delta(\kappa)$ — дельта-функция, β — угол между осью волчка и направлением дипольного момента перехода. Величина стационарной части дихроизма сечений перехода для

иесткого асимметричного волчка лежит в пределах $-9 \div 14\%$ и зависит от формы эллипсоида инерции молекулы и ориентации дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием между собой и в эллипсоиде инерции^{86, 87}. Таким образом, во-первых, коэффициент усиления в разреженных парах дихроичен и, во-вторых, из-за различия в общем внутримолекулярных ориентаций дипольных моментов переходов с возбуждением, испусканием и наведенным поглощением характер и величина анизотропии усиления должны изменяться во времени соответственно изменению дихроизма сечений, входящих в условие (7'). Столкновительные возмущения разрушают оптически наведенную анизотропию и тем самым наведенный дихроизм усиления. Дихроизм сечения перехода при z столкновениях в секунду D_z и без них D_0 связаны соотношением⁸⁸

$$D_z = \frac{D_0}{1 + \left(1 - \frac{D_0}{3}\right) \tau_{zs}}, \quad (12)$$

где s — вероятность столкновительного разрушения анизотропии, близкая к единице для больших молекул.

Таким образом, для паров сложных молекул должно иметь место неоднородное уширение за счет ориентационной оптически наведенной анизотропии. Результаты исследования поляризационных свойств генерируемого излучения рассмотрены в гл. 5.

4. АКТИВНЫЕ ГАЗОФАЗНЫЕ СРЕДЫ

При выборе сложных органических веществ с целью получения генерации в газовой фазе кроме выполнения условий, изложенных в гл. 3, необходимо удовлетворение ряда очевидных требований. Вещества должны быть достаточно летучими, чтобы при температурах, не превышающих границу термостабильности (600—800 К), концентрация паров составляла $10^{16}—10^{18} \text{ см}^{-3}$. Низкая летучесть у соединений, образующих в твердом или жидком состоянии специфические межмолекулярные связи типа водородной. Летучесть органических соединений уменьшается с возрастанием молекулярного веса. Поэтому поиск веществ, имеющих молекулярный вес выше 400 и дающих необходимую для генерации концентрацию чистых паров, является трудной задачей. Использование посторонних газов облегчает решение этой задачи. Они не только снижают запас колебательной энергии возбужденных молекул благодаря стабилизации (см. гл. 2), т. е. уменьшают перегрев возбужденных молекул, но и при очень высоких давлениях (десятка атмосфер) повышают концентрацию активных паров⁸⁹. Разумеется, посторонние газы не должны поглощать излучения накачки и генерации. Необходимо стремиться к понижению температуры паров не только для того, чтобы избежать терморазложения молекул, но и чтобы повысить квантовый выход, так как в большинстве случаев γ падает с повышением T (см. гл. 2). Использование посторонних газов позволяет получить генерацию на парах при температурах на 50—100° ниже, а также генерацию тех веществ в газовой фазе, чистые пары которых не генерируют.

Поскольку для получения генерации необходимы значительные плотности мощности излучения накачки, молекулы в парах, как и в растворах, должны быть стойкими фотохимически.

Наличие генерации данного соединения в растворе далеко не означает его способность генерировать в газовой фазе. При переходе в газообразное состояние теряется генерационная способность всех веществ, обусловленная специфическими взаимодействиями с растворителем (ионные формы, комплексы, сольваты и т. д.). Перевод в газовую фазу даже веществ, наиболее эффективно генерирующих в нейтральных растворите-

лях, может приводить к исчезновению генерационной способности. Справедливо и обратное. Это происходит из-за различия спектральных характеристик (спектров вынужденного испускания, синглетного и триплетного поглощения) в двух агрегатных состояниях.

При выполнении перечисленных выше требований для получения генерации спектральные характеристики паров должны удовлетворять генерационному условию (8).

По литературным данным на наличие генерации в газовой фазе обследовано свыше 200 органических соединений. Генерационноспособными в парах оказалось более 50 веществ. Накачка осуществлялась излучением второй гармоники рубинового лазера ($\lambda_n = 347$ нм), азотного лазера ($\lambda_n = 337$ нм), третьей и четвертой гармоник неодимового лазера ($\lambda_n = 357$ нм и 266 нм), излучением ($\lambda_n = 308$ нм) эксимерного лазера. Использовалось также для накачки паров перестраиваемое излучение лазеров на растворах сложных органических соединений. Недавно получена генерация паров при ламповой накачке ⁹⁰.

В табл. III приведены названия веществ, генерирующих в газовой фазе, указаны длины волн максимумов генерируемых полос λ_g^{\max} и литературные источники, в которых сообщено о генерации. Иногда наблюдается двухполосная генерация. Соединения расположены в порядке возрастания λ_g^{\max} коротковолновой полосы. В ряде случаев генерация получена при добавлении к парам постороннего газа.

Рассматривая структурные особенности приведенных в табл. III соединений, следует отметить отсутствие полиенов и полиметинов и родственных им цепной структурой молекул вследствие нежесткости структуры. Генерирующие в газовой фазе вещества представляют собой или полициклические конденсированные ядра с заместителями и без них (перилены, кумарины, нафтоиленбензимидазолы, фталимида, имидазотриазины и др.), или чаще всего цепочки изmono- или бициклов типа бензола, оксазола, оксадиазола, фурана, бензоксазола, бензимидазола, тиофена и т. д.

Из табл. III видно, что область длин волн, перекрываемая сейчас лазерами на парах, простирается от 333 до 570 нм, причем большее число соединений дает генерацию в ультрафиолетовой части спектра.

Область генерации по сравнению с растворами ограничена с длинноволновой стороны. Это обусловлено тем, что смещение спектра в длинноволновую сторону, как известно, связано с увеличением системы сопряженных π -электронов, усложнением молекулы, увеличением ее молекулярного веса. Часть таких соединений, наиболее легких по молекулярному весу (при заданной цепи сопряженных π -электронов), имеет нежесткую структуру и флуоресцирует в парах с низким квантовым выходом. Возможны также поворотные изомеры, не обладающие генерационной способностью. Соединения с жесткой структурой, флуоресцирующие в длинноволновой области, имеют обычно весьма высокий молекулярный вес, если их флуоресцентная способность не обусловлена специфическими межмолекулярными взаимодействиями.

В отношении продвижения в более коротковолновую область спектра с помощью лазеров на парах высказываются различные точки зрения. Так, на основе анализа теоретически рассчитанных для группы простейших диарилов и конденсированных бициклических соединений: дифенила, дипиридилов, бензимидазола, индазола и др. сил осцилляторов переходов с поглощением с основного и первого возбужденного синглетных состояний сделано заключение ¹⁰³ о невозможности получения генерации на сложных молекулах в области длин волн короче 300 нм. Из теоретических расчетов спектрально-люминесцентных характеристик бензоксазолов следует противоположный вывод ¹⁰⁴.

Таблица IV

Активные вещества лазеров на парах

Соединение	λ_{max} , нм	Лите-рату-ра
1. 2-(<i>n</i> -метоксифенил)-бензоксазол(<i>n</i> -метокси-ПБО)	333,5; 344	91
2. Пара-терфенил	335; 345	91
3. 1,4-ди[1-(4-этил)-фенил]-бензол(<i>n</i> -диэтилпаратерфенил)	335,5; 342,5	92
4. 2-(<i>n</i> -бутоксифенил)-бензоксазол(<i>n</i> -бутокси-ПБО)	337,5; 351,5	92
5. 2-фенилбензоксазол(ПБО)	338; 340	91
6. 2-(<i>n</i> -гексадецилоксифенил)-бензоксазол(<i>n</i> -гексадецилокси-ПБО)	339; 355	92
7. 2-(<i>n</i> -толил)-бензоксазол(<i>n</i> -метил-ПБО)	340	91
8. 1,4-ди(<i>n</i> -фенилэтинил)-бензол(ПЭБЭП)	349,5	92
9. 2-дифенилилбензоксазол(<i>n</i> -фенил-ПБО)	350,2; 351,4	91
10. 2,5-дифенилфуран(ППФ)	356	93
11. 2-(<i>n</i> -диметиламинофенил)-бензоксазол(<i>n</i> -диметиламино-ПБО)	357,6	91
12. 2-(α -нафтил)-бензоксазол(α -НБО)	362,4	91
13. Пара-кватерфенил	364	94
14. 2-(<i>n</i> -метоксифенил)-5-(<i>n</i> -карбетоксифенил)-1,3,4-оксадиазол	367	95
15. 2-фенил-5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол	369	95
16. β -динафтиленоксид	370	94
17. 2,5-дифенилоксазол(ППО)	370	94
18. 2-(<i>n</i> -метоксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол	371; 383	95
19. 2-дифенилил-5-(<i>n</i> -диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол	376; 388	95
20. 1,4-ди(2-бензоксазолил)-бензол (БОПОБ)	378	98
21. 2-(<i>n</i> -дифенилил)-5-фенилоксазол (БПО)	382	98
22. 2,5-ди(<i>n</i> -диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол	382; 394	95
23. 2,5-ди(<i>n</i> -аминофенил)-1,3,4-оксадиазол	383; 397	95
24. 2-(<i>n</i> -метоксифенил)-5-(фталангидридо)-оксадиазол	385; 409	95
25. 1,4-ди[(<i>n</i> -метил)-бензоксазол-2'-ил]-бензол(диметил-БОПОБ)	386	94
26. 2,5-дифенилилоксазол (ББО)	390	97
27. 2-(α -нафтил)-5-фенилоксазол(α -НПО)	391	97
28. 2-(<i>n</i> -диметиламинофенил)-5-(<i>n</i> -карбетоксифенил)-1,3,4-оксадиазол	393	95
29. 1,4-ди[2-(5- <i>n</i> -толилоксазолил)]-бензол (ТОПОТ)	393	4
30. 2-дифенилил-5-(<i>n</i> -нафтил)-оксазол (БНО)	395	94
31. 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)]-бензол (ПОПОП)	398	1
32. 2,5-ди[5-(третбутил)-2-бензоксазолил]-тиофен (ББОТ)	407	94
33. 1,4-ди[2-(4-метил-5-фенилоксазолил)]-бензол(диметил-ПОПОП)	410	5
34. 1,2-ди[2-(5-фенилоксазолил)-этилен] (БОЭОБ)	423	94
35. 1,4-ди[2-(5- <i>n</i> -аминофенилоксазолил)]-бензол(диамино-ПОПОП)	425	94
36. Перилен	430	98
37. 9,9'-диантрил-4,4'-ди(ксилил-3", 4")	441	94
38. 1,4-ди(1'-фенил-5'-(2,4-диметоксифенил)- Δ^2 '-пиразолинил-3')-бензол	457	94
39. 1,2-диметил-3-фенилимидаотриазин(имитрин 3)	471	99
40. Кумарин 153	481	100
41. 7-дизтиламино-3-(2'-бензоксазолил)-кумарин	506	100
42. Диизобутиловый эфир 3,9-периленди карбоновой кислоты (дефектоль)	518	94
43. 3-(2'-бензатиазолил)-7-диэтиламинокумарин (кумарин 6)	520	100
44. 3-(2'-бензимидазолил)-7-диэтиламинокумарин (кумарин 7)	520	100
45. 1,2-диметил-3,4-дифенилимидаотриазин(имитрин 9)	526	99
46. 3-[2'-(<i>N</i> -метил)-бензимидазолил]-7-диэтиламинокумарин (кумарин 30)	526	101
47. 1,8-нафтоилен-1', 2'-бензимидазол	540	93
48. Бенз[<i>J</i>]флуорантеноксид	542	94
49. 3,6-диамино- <i>N</i> -метилфталимид		
50. 3,6-диаминофталимид	520—570	102
51. 3,6-димонометиламино- <i>N</i> -метилфталимид		
52. 3,6-тетраметилдиамино- <i>N</i> -метилфталимид		
53. 1,2-ди(5-метил-2-бензоксазолил)-этилен	—	97
54. 1,2-ди(2-бензоксазолил)-этилен	—	97

5. СВОЙСТВА ГЕНЕРИРУЕМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Важным свойством лазеров на сложных молекулах является перестройка в широких пределах частоты генерируемого излучения. Например, длина волны излучения λ , генерируемого лазерами на парах ПОПОП⁷⁶ и ТОПОТ⁷⁷ перестраивается с помощью дифракционной решетки, служащей одним из зеркал резонатора, в области 25 и 40 нм соответственно (рис. 11, 12). Выходная мощность лазера падает на краях области перестройки. В максимуме кривой выходная мощность лазера на парах ПОПОП

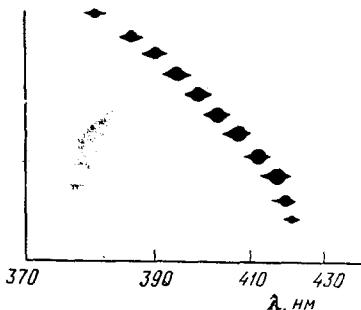


Рис. 11. Перестройка длины волны генерируемого лазером на парах ТОПОТ излучения с помощью дифракционной решетки.

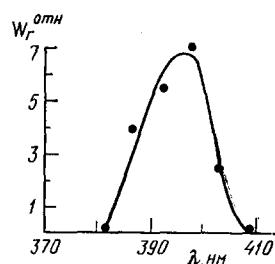


Рис. 12. Зависимость мощности генерации лазера на парах ПОПОП от длины волны при перестройке дифракционной решеткой⁷⁶.

в полосе 1 нм составляет 90 % по отношению к широкополосной генерации, полученной при замене дифракционной решетки на неселективное зеркало. Такая высокая степень спектральной концентрации подтверждает вывод, вытекающий из анализа спектров селективной энергии, о том, что неоднородность уширения спектров свободных сложных молекул незначительна (см. гл. 3).

Получена генерация на парах ПОПОП с посторонним газом пентаном ($C = 10^{19} - 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) при использовании распределенной обратной связи (РОС)¹⁰⁶. Пространственно-периодическая решетка в этом случае имела резонансную фазово-амплитудную природу¹⁰⁶. РОС-лазер позволил перестраивать длину волны генерируемого излучения за счет изменения угла падения луча накачки на призму, служившую одной из стенок кюветы, в интервале около 50 нм. Изменение концентрации постороннего газа сопровождается сдвигом области перестройки. Спектральная ширина излучения лазера близка к ширине линии накачки.

Перестраивать частоту излучения лазера на парах сложных молекул можно, изменяя давление постороннего газа^{4, 6, 107}. На рис. 13 представлены спектры генерации паров ПОПОП и ТОПОТ. Накачка осуществлялась второй гармоникой рубинового лазера в продольном варианте. Пары этих веществ без постороннего газа при температурах 513–573 К генерируют полосы с длиной волны максимума λ_g^{\max} соответственно 383 и 393 нм, полушириной примерно 4 нм. По мере увеличения концентрации (давления) постороннего газа происходит длинноволновое смещение полос. Когда давление пентана равно 7 атм, наблюдается (рис. 13 a, спектр 2) двухполосная генерация ПОПОП ($\lambda_g^{\max} = 383$ и 403 нм). Длинноволновое смещение полос связано с тем, что при повышении давления постороннего газа спектры поглощения и флуоресценции, а следовательно, и спектры сти-

мулированного испускания смещаются в длинноволновую область (см. гл. 2, рис. 6). В ⁴ прослежено смещение λ_g^{\max} в длинноволновую область при постепенном переходе активной среды от разреженных паров через критическое состояние к раствору.

Смещение максимумов полос генерации паров ПОПОП и ТОПОТ и полосы 0—1 спектра флуоресценции ПОПОП от концентрации пентана иллюстрирует рис. 14. С увеличением концентрации постороннего газа

происходит параллельное длинноволновое смещение этих полос. Для разреженных паров максимумы полос не совпадают, по-видимому, из-за различия температур паров, при которых получены спектры генерации и флуоресценции.

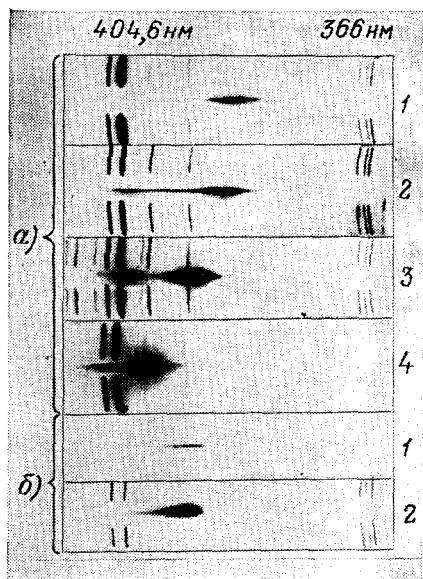


Рис. 13. Спектры излучения, генерируемого парами ⁴.

а) ПОПОП (1 — разреженные пары, $T = 543$ К, $p = 0,5$ мм рт. ст.; 2—4 — пары с пентаном, $T = 513$ К, 2 — $C = 1,3 \cdot 10^{20}$, 3 — $6 \cdot 10^{20}$, 4 — $4 \cdot 10^{21}$ см⁻³); б) ТОПОТ (1 — разреженные пары, $T = 573$ К, $p = 1,0$ мм рт. ст., 2 — пары с пентаном, $T = 553$ К, $C = 6 \cdot 10^{19}$ см⁻³).

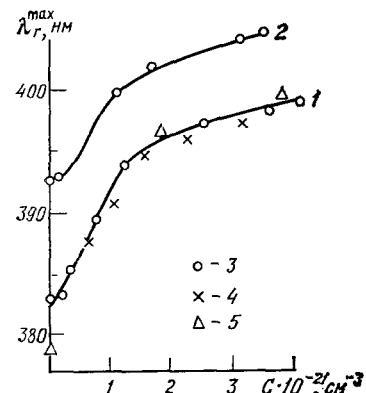


Рис. 14. Зависимость длины волны максимума полосы генерации от концентрации пентана C для паров ПОПОП (кривая 1, $T = 513$ К) и ТОПОТ (кривая 2, $T = 528$ К). 3) — возбуждение импульсами наносекундной длительности; 4 — пикосекундной длительности; 5 — длина волны максимума 0—1-полосы спектра флуоресценции (ПОПОП).

Данные, обсуждавшиеся выше, относятся к генерации наносекундной длительности. В работе ¹⁰⁸ впервые получена пикосекундная генерация излучения на парах сложных молекул. Исследования показали ^{109, 110}, что при увеличении концентрации постороннего газа спектры пикосекундной генерации испытывают аналогичное длинноволновое смещение (см. рис. 14). В случае флуоресценции или генерации наносекундной длительности уже при давлениях постороннего газа 10 атм возбужденные молекулы за время жизни испытывают порядка сотни столкновений. Если длинноволновое смещение спектров генерации наносекундной длительности связано со столкновительным воздействием постороннего газа на активные молекулы, то оно не должно было бы наблюдаться для спектров генерации пикосекундной длительности. Отсюда следует, что при высоких давлениях постороннего газа за время менее 20 пс успевают реализоваться межмолекулярные взаимодействия, связанные с возмущением электронного состояния активных молекул, т. е. начиная от давлений постороннего газа порядка нескольких атмосфер активные молекулы находятся под квазистатическим воздействием среды.

На положение и вид спектра генерируемого излучения значительное влияние оказывает спектр тройного поглощения, создающий селективные по частоте потери. Взаимосвязь этих спектров изучена в ^{65, 66}.

Длительность импульсов генерации на парах ПОПОП и накачки наносекундной длительности близки ³, тогда как при длительностях накачки в десятки наносекунд импульс генерации оказывается значительно короче импульса накачки ^{5, 112}. Это же подтверждается и теоретическими расчетами ^{78, 79} (см. рис. 10). В основном это связано с ростом внутренних

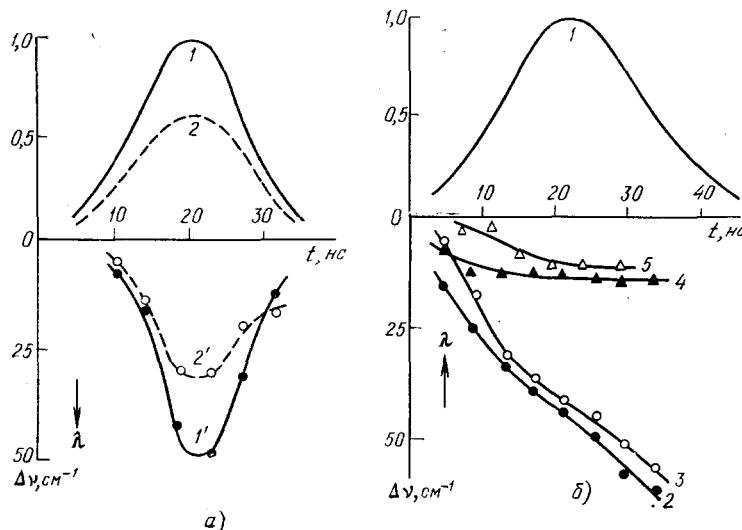


Рис. 15. Зависимость от времени: а) мощности генерации (1, 2) и смещения частоты максимума спектра генерации (1', 2') паров ПОПОП при максимальной плотности мощности накачки ~ 30 (1, 1') и ~ 17 МВт/см 2 (2, 2'); б) мощности генерации (1) и смещения частоты максимума спектра генерации растворов ПОПОП в гексане (2), пентане (3), толуоле (4) и диметилформамиде (5) ¹¹².

потерь за счет тройного поглощения, с падением концентрации синглетных молекул из-за увеличения интерконверсии, вызываемой накоплением избытка колебательной энергии в молекулах ^{74, 78, 79, 112}. Стабилизация посторонним газом существенно удлиняет продолжительность генерации ^{79, 111}. Верхний предел длительности генерации, например, на парах ПОПОП — 93 нс, на парах ТОПОТ — 105 нс ⁷⁴.

Развитие импульса во времени изучено в ¹¹². В отличие от лазера на растворах ПОПОП, частота излучения которого в ходе генерации монотонно растет за счет релаксационных эффектов ¹¹³⁻¹¹⁵ (рис. 15, б), в лазере на парах ПОПОП наблюдается практически обратимое за импульс генерации смещение частоты (рис. 15, а). Амплитуда обратимого смещения зависит от мощности накачки, а момент максимального смещения с точностью до 2 нс совпадает с максимумом импульса генерации. При достигнутых уровнях плотности поля генерации в резонаторе наблюдаемая спектральная кинетика в парах ПОПОП объясняется зависимостью контура усиления от избыточной колебательной энергии излучающих молекул и изменением концентрации активных центров.

Мощность генерации на парах существенно возрастает с ростом P постороннего газа, снижается порог (рис. 16) ¹¹⁶. Данные, приведенные на рисунке, получены для продольной накачки паров второй гармоникой лазера на рубине. Из рис. 16, а видно, что стабилизирующее действие постороннего газа насыщается при давлении пентана около 20 атм, что

соответствует времени между столкновениями в десятки пикосекунд. При этом давлении активная среда еще почти в 20 раз менее плотная, чем раствор. Это позволяет на порядок снизить термооптические потери при высокой эффективности генерации. Снижение порога генерации добавле-

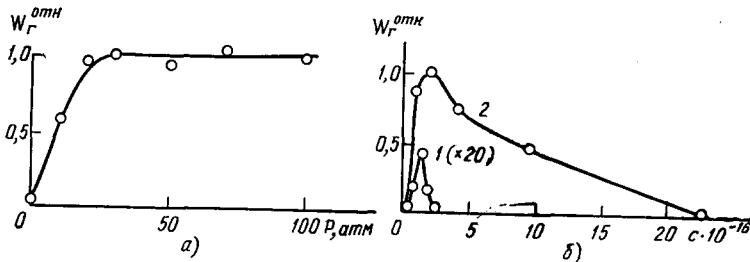


Рис. 16. Зависимость мощности генерируемого парами ТОПОТ излучения: от давления пентана P (а), собственной концентрации паров (б) при концентрации пентана $C = 0$ (1) и $C = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (2).
 $T = 573 \text{ К}$ (а и б, 2), 623 К (б, 1) ¹¹⁶.

нием пентана при 50 атм (рис. 16, б) значительно расширяет диапазон концентраций ТОПОТ, при которых возможно получение генерации.

Вызываемое быстрым накоплением избытка колебательной энергии синглетными молекулами сокращение длительности генерации и умень-

шение мощности являются причиной того, что к. п. д. на чистых парах невысок, как правило, не превышает 10% ^{76, 81}. Для повышения к. п. д. генерации на чистых парах можно сократить длительность импульса накачки до интервала времени, в котором избыток колебательной энергии в молекулах еще не настолько велик, чтобы повлиять на характеристики генерации. Однако при этом падает энергия генерируемого излучения ⁸⁰. Использование для стабилизации эффективно действующих посторонних газов, оптимизация длины волны накачки, параметров резонатора и плотности накачки позволили достичь энергетического к. п. д. лазера на парах ПОПОП, равного 22,8% ¹¹⁷, ТОПОТ — 21,8% и кумарина-6 — 12% ¹¹⁸.

Табл. IV ¹¹⁷ позволяет сравнить параметры лазера на парах ПОПОП с добавлением 35 атм диэтилового эфира и на растворе ПОПОП в диэтиловом эфире и диоксане при накачке третьей и четвертой гармониками неодимового лазера. Видно, что к. п. д. растворов выше, пороги генера-

Рис. 17. Зависимость энергии генерации E_g паров ПОПОП от энергии накачки E_h ¹¹⁷.

Числа у кривых 1—3, 5—номера опытов в табл. IV; кривая 4 получена для условий опыта 3 табл. IV, но плотность мощности увеличена в 2 раза.

ции на парах не превышают для газовой фазы наблюдается более быстрый рост потерь в течение импульса генерации. Для паров к. п. д. по мощности в начале импульса генерации на 14—90% превышает средний, в то время как для растворов это превышение — не более 5%. Энергетические пороги генерации лазера на парах ПОПОП не коррелируют с к. п. д. (рис. 17). При возбуждении $\lambda_h = 266 \text{ нм}$, несмотря на низкий к. п. д., порог генерации близок к порогу

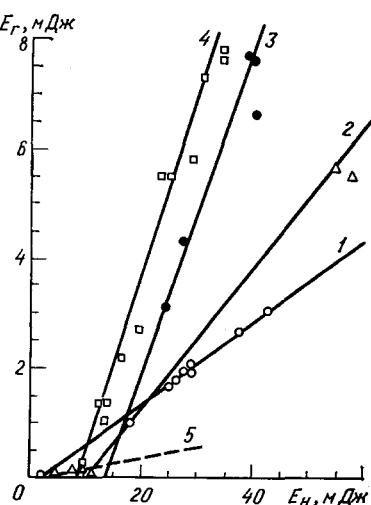


Таблица IV
К.п.д. генерации на ПОПОП *)

Рабочая среда	T, K	$\sigma_{13}^H N^H, \text{см}^{-1}$	$R_1, R_2, \%$	$\lambda_H, \text{нм}$	$W_{\text{пор}}/(\text{МВт}/\text{см}^2)$	$\Delta\lambda_T, \text{нм}$	$\lambda_T, \text{нм}$	$W_{\text{H}}^{\text{max}}, \text{МВт}/\text{см}^2$	К.п.д. нач, %	К.п.д.ср, %	К.п.д.диф, %	К.п.д.кв, %
1.	488	3,4	94; 94	355	0,18	389—408	394	3	8,2	7,2	7,6	8,4
2.	483	3,3	96; 30	355	0,65	384—405	388	5,4	12	10,4	12,5	13,7
3.	477	5,0	93; 7	355	0,5	391—403	396	6,7	28	22,8	30	33,4
4.	471	2,0	93; 7	266	1,8	394—399	396	5,6	0,5	0,26	1,3	2
5.	483	3,7	94; 94	266	0,3	—	—	5,6	2,5	1,7	2,8	3,5
6. Раствор в диоксане	—	5,0	68; 4	355	1,0	415—421	418	10	40	38	41	47
7. Раствор в эфире	—	5,0	84; 4	355	0,5	408—416	412	5	51	50	53	61

*) Здесь R_1, R_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора, $W_{\text{пор}}$ — поровая плотность мощности накачки, $\Delta\lambda_T$ — ширина полосы генерируемого излучения, $W_{\text{H}}^{\text{max}}$ — максимальная плотность мощности накачки, к.п.д. нач — к.п.д. по мощности в начале импульса накачки, к.п.д.ср — отношение энергии генерации к энергии накачки, к.п.д.диф — к.п.д. по наклону прямых рис. 17, к.п.д.кв — интегральный КПД преобразования числа поглощенных фотонов накачки в фотоны генерации.

при длинноволновой накачке. Это объясняется одинаково низким уровнем внутренних потерь в начальный момент генерации, когда избыток колебательной энергии еще не успел накопиться.

Кроме энергетического или квантового среднего к.п.д. различают к.п.д. по мощности, внутренний к.п.д., дифференциальный к.п.д. (к.п.д. по наклону), различные предельные к.п.д.^{74, 117}. Верхним пределом к.п.д. лазера является квантовый выход стимулированного излучения. Учет всех каналов ухода молекул из возбужденного синглетного состояния, квантовых выходов светового тушения при поглощении синглетно-возбужденными молекулами излучения накачки γ_T^H и генерации γ_T^G дает

$$\text{к.п.д.кв} = \frac{\sigma_{31}^G - \sigma_{35}^G}{\sigma_{31}^G + \sigma_{35}^G \gamma_T^G + \sigma_{35}^H \frac{N^H}{N^G} \gamma_T^H + \sigma_{31}^H \frac{N^H}{N^G} + \frac{1}{\tau_3 N^G}}. \quad (13)$$

При $\frac{1}{\tau_3 N^G}$, $\sigma_{31}^H \frac{N^H}{N^G}$, $\sigma_{35}^H \gamma_T^H \frac{N^H}{N^G} \ll \sigma_{31}^G$,

$$\text{к.п.д.кв} = \frac{\sigma_{31}^G - \sigma_{35}^G}{\sigma_{31}^G + \sigma_{35}^G \gamma_T^G}. \quad (14)$$

Это выражение при $\gamma_T^G = 0$ переходит в известное⁷⁴.

Пары ПОПОП обнаруживают интенсивное световое тушение, которое снижается добавлением постороннего газа^{119, 120}. Поскольку отношение $\sigma_{35}^G/\sigma_{31}^G$ для паров ПОПОП составляет 0,8^{111, 121, 80}, то согласно (14) к.п.д.кв при $\gamma_T^G = 0$ равен 0,2, а энергетический к.п.д. для $\lambda_H = 337 \text{ нм}$, $\lambda_T = 383 \text{ нм} = 0,17$. Если $\gamma_T^G = 1$, то к.п.д.кв = 0,11, а к.п.д. = 0,1, что и наблюдалось для чистых паров или низких давлений постороннего газа. Высокие давления посторонних газов, кроме стабилизации,

оказывают заметное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики вещества. Так, пары эфира при 35 атм в два раза увеличивают предельное сечение усиления ($\sigma_{31} - \sigma_{35}$), что дает по соотношению (14) при $\gamma_t^r = 0$ к. п. д.кв., равный 0,47¹¹⁷.

Активная среда лазеров на парах обладает важным достоинством — более высокой, чем раствор, однородностью, низкими потерями. Однородность активной среды существенно снижает расходимость луча лазера на парах.

На рис. 18 приведены данные зависимости расходимости лазерного луча от плотности накачки для лазера на парах ПОПОП и его растворе

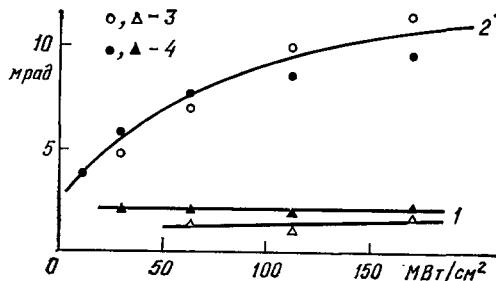


Рис. 18. Расходимость излучения лазера на ПОПОП как функция плотности мощности накачки¹²². 1 — пары, 2 — раствор в толуоле. Длина резонатора 20 (3) и 8 мм (4).

в толуоле при накачке азотным лазером с энергией 50 мДж в импульсе¹²². Расходимость излучения лазера на растворе для обеих баз резонатора выше и растет с увеличением плотности мощности накачки, в то время как у лазера на парах она постоянна. Даже у порога расходимость у лазера на растворе в 2—3, а при плотности накачки 170 МВт/см² в 4—6 раз выше, чем у лазера на парах. При равной мощности лазер на парах имеет в 10—30 раз более высокую плотность излучения.

Разработана модель лазера, в котором активная среда (смесь паров ПОПОП и эйкозана) самопрокачивается по циклу «испарение — конден-

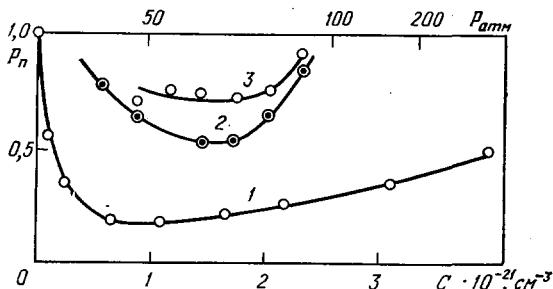


Рис. 19. Зависимость степени поляризации излучения наносекундной (1) и пикосекундной (2, 3) длительности, генерируемого парами ПОПОП, от концентрации постороннего газа пентана
1, 2 — концентрация ПОПОП $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 — $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T = 513 \text{ К}$.

сация — испарение»¹²². Давление эйкозана в оптической части лазера достигало 600 мм рт. ст. Накачка осуществлялась лазером на азоте ($\lambda_n = 337 \text{ нм}$) мощностью 1 МВт. При частоте повторения импульсов 10—30 Гц мощность генерации такого лазера снижалась наполовину за $3 \cdot 10^6$ импульсов.

Анизотропия ансамбля свободных возбужденных молекул проявляется (см. гл. 3) в дихроизме коэффициента усиления. Пороговые свойства процесса генерации стимулированного излучения, связанные при дихроизме усиления с различным выживанием мод, обладающих различной поляризацией, приводят к увеличению селектирующего действия дихроизма коэффициента усиления, и степень поляризации стимулированного излучения газофазных активных сред может достигать больших значений^{84, 87, 110}. На рис. 19 представлена зависимость степени поляризации

$P_{\text{п}}$ генерируемого парами ПОПОП излучения наносекундной (кривая 1) и пикосекундной (кривые 2 и 3) длительности от концентрации постороннего газа пентана. Пикосекундная генерация возбуждалась одиничным импульсом линейно поляризованного излучения второй гармоники рубинового лазера длительности примерно 20 пс, наносекундная — импульсом 2,5 нс линейно поляризованного излучения азотного лазера. Концентрация активных центров при изменении давления пентана P оставалась постоянной. Степень поляризации $P_{\text{п}}^*$ пико- и наносекундной генерации сильно зависит от концентрации пентана C . Излучение наносекундной генерации разреженных паров имеет максимальное значение $P_{\text{п}} = 1$ (см. кривую 1). Добавление к парам ПОПОП пентана при сравнительно небольших давлениях вызывает сильную деполяризацию генерируемого излучения, которая связывается с ударной разориентацией активных молекул. При больших C степень поляризации начинает расти, что может быть обусловлено ростом вязкости среды. Превышение $P_{\text{п}}$ пикосекундной генерации над $P_{\text{п}}$ наносекундной объясняется тем, что в случае генерации с пикосекундной длительностью возбужденные молекулы меньшее время взаимодействуют с окружающей средой. Повышение концентрации ПОПОП вызывает увеличение степени поляризации пикосекундной генерации (кривая 3), что связано с возрастанием дихроизма коэффициента усиления активной среды.

Таким образом, изучение поляризации генерируемого парами излучения позволило проследить непрерывный переход от деполяризации за счет ударной переориентации активных молекул к росту степени поляризации при очень больших давлениях постороннего газа за счет нарастания вязкости среды.

Из приведенного обзора следует, что лазеры на сложных молекулах в газовой фазе обладают рядом ценных свойств. Получение генерации на парах сложных органических соединений открыло широкие возможности для исследования свойств свободных сложных молекул и межмолекулярных взаимодействий. Интерес к этим лазерам не ослабевает. Есть основания ожидать генерации на сложных молекулах и при электрическом возбуждении.

Институт физики АН БССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А. — ЖПС, 1973, т. 19, с. 1108.
2. Борисевич Н. А., Толкачев В. А. — В кн. Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. — Минск: ИФ АН БССР, 1971. С. 158.
3. Steueg B., Schäfer F. — Optics Comm., 1974, v. 10, p. 219.
4. Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А., Тугбажев В. А. — ЖПС, 1974, т. 21, с. 92.
5. Smith P. W., Liao P. F., Shank C. V., Gustafson T. K., Lin C., Maloney P. I., Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 144.
6. Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А. — ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 74.
7. Басов Н. Г., Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю., Трусов К. К. — Квант. электрон., 1974, т. 1, с. 2099.
8. Sogokin P. P., Lankard J. R. — IBM J. Res. and Dev., 1966, v. 10, p. 162.
9. Степанов Б. И., Рубинов А. Н., Мостовников В. А. — Письма ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 144.
10. Бавилов С. И. — Собрание сочинений. — М.: Изд-во АН СССР, 1954, т. 1; 1952, т. 2.
11. Теренин А. Н. — Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. — Л.: Наука, 1967.
12. Теренин А. Н. Acta Phys. Pol., 1936, v. 5, p. 229.

13. Непорент Б. С., Степанов Б. И.—УФН, 1951, т. 43, с. 380.
14. Борисевич Н. А.—Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе.—Минск: Наука и техника, 1967.
15. Непорент Б. С.—ЖФХ, 1950, т. 24, с. 1219.
16. Непорент Б. С.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, т. 15, с. 533.
17. Непорент Б. С.—Опт. и спектр., 1972, т. 32, с. 38, 252, 458, 670, 880.
18. Непорент Б. С.—ЖФХ, 1947, т. 21, с. 1111.
19. Борисевич Н. А., Грузинский В. В.—ДАН БССР, 1963, т. 7, с. 309.
20. Клочков В. П., Макушенко А. М.—Опт. и спектр., 1963, т. 15, с. 52.
21. Borisevich N. A., Vagkova L. A., Gruzinsky V. V. Acta Phys. et Chem. (Hungaria), 1974, v. 20, p. 251.
22. Райченок Т. Ф.—В кн. Тезисы V Республикаской конференции молодых ученых по физике.—Минск, 1978.—Ч. II, с. 29.
23. Непорент Б. С., Борисевич Н. А.—Опт. и спектр., 1956, т. 1, с. 143.
24. Борисевич Н. А.—Тр. Ин-та физ. и математики АН БССР, 1956, вып. 1, с. 94.
25. Борисевич Н. А., Толкачев В. А.—Опт. и спектр., 1966, т. 21, с. 36.
26. Толкачев В. А., Борисевич Н. А.—Ibid., Сб. «Люминесценция», 1963, т. 1, с. 16.
27. Boudart M., Dubois J. T.—J. Chem. Phys. 1955, v. 23, p. 223.
28. Stevens B. J.—Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 1272.
29. Кундзич Г. А., Шишловский А. А.—ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 429.
30. Бахшиев Н. Г., Клочков В. П., Непорент Б. С., Черкасов А. С.—Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 582.
31. Грузинский В. В.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 580.
32. Клочков В. П.—Ibid., с. 570.
33. Клочков В. П., Макушенко А. М.—Опт. и спектр., 1963, т. 15, с. 52.
34. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б.—ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 308.
35. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, с. 654.
36. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Райченок Т. Ф.—ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 590.
37. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Райченок Т. Ф.—Опт. и спектр., 1981, т. 50, с. 137.
38. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Калоша И. И., Райченок Т. Ф.—ДАН БССР, 1981, т. 25, с. 402.
39. Borisevich N. A., Bolot'ko L. M., Raichuonok T. F.—Spectr. Lett., 1982, v. 15, p. 125.
40. Толкачев В. А., Борисевич Н. А.—Цит. в ²⁸ сб.—С. 22.
41. Толкачев В. А.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 584.
42. Толкачев В. А., Борисевич Н. А.—Опт. и спектр., 1965, т. 18, с. 388.
43. Толкачев В. А., Борисевич Н. А.—Ibid., 1963, т. 15, с. 306.
44. Богданов В. Л.—Ibid., 1977, т. 43, с. 650.
45. Файнберг Б. Д.—Ibid., 1981, т. 51, с. 453.
46. Непорент Б. С., Борисевич Н. А. Диплом на открытие СССР от 14 июня 1977 г. за № 186 с приоритетом 18 мая 1955 г.
47. Борисевич Н. А.—ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 695.
48. Борисевич Н. А., Непорент Б. С.—Опт. и спектр., 1956, т. 1, с. 536.
49. Непорент Б. С., Мирумянц С. О.—Ibid., 1960, т. 8, с. 635.
50. Мирумянц С. О., Непорент Б. С.—Ibid., с. 787.
51. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Лавров В. А., Коротков С. М.—Ibid., 1962, т. 13, с. 32.
52. Porteg G.—Ann. Phys. Chem., 1956, v. 7, p. 207.
53. Stevens B., Boudart M.—Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1957, v. 67, p. 570.
54. Stevens B.—Chem. Rev., 1957, v. 57, p. 439.
55. Bowen E. L., Velikovich S.—Proc. Roy. Soc., 1956, v. A236, p. 1.
56. Stevens B.—Mol. Phys., 1961, v. 3, p. 589.
57. Archer A. S., Cundall R. B., Evans G. B., Palmer T. F.—Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1973, v. 333, p. 385.
58. Клочков В. П., Макушенко А. М.—Опт. и спектр., 1963, т. 15, с. 273.
59. Грузинский В. В., Борисевич Н. А.—Ibid., с. 457.
60. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б.—ДАН БССР, 1970, т. 14, с. 885.
61. Curne H. G., Rollefson G. K.—J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 28.

62. Яковенко В. А., Пикулик Л. Г., Костко М. Я.— ЖПС, 1969, т. 10, с. 933.
63. Пикулик Л. Г., Севченко А. Н., Яковенко В. А., Костко М. Я.— ЖПС, 1970, т. 12, с. 682.
64. Непорент Б. С., Клочков В. П., Мотовилов О. А.— ЖФХ, 1955, т. 29, с. 305.
65. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Толкачев В. А.— ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 1361.
66. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Калоша И. И., Толкачев В. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, с. 1812.
67. Formosinho S. J., Porter G., West M. A.— Proc. Roy Soc., 1973, v. 333, p. 289.
68. Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Толкачев В. А.— ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 320.
69. Борисевич Н. А., Грузинский В. В.— Опт. и спектр., 1963, т. 14, с. 39.
70. Борисевич Н. А., Грузинский В. В.— ДАН БССР, 1960, т. 4, с. 380.
71. Степанов Б. И., Рубинов А. Н.— УФН, 1968, т. 95, с. 45.
72. Борисевич Н. А., Грузинский В. В., Толкачев В. А.— Весн АН БССР. Сер. физ.-мат., 1972, № 5, с. 79.
73. Лазеры на красителях.— М.: Мир, 1976.
74. Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю., Трусов К. К.— Тр. ФИАН СССР, 1980, т. 125, с. 20.
75. Борисевич Н. А., Толкачев В. А.— Исследование особенностей генерации на сложных молекулах: Отчет ИФ АН БССР.— 1965.— С. 78.
76. Smith P. W., Liao P. F., Shank C. V., Lin C., Malone P. J.— IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. 11, p. 84.
77. Борисевич Н. А., Поведайло В. А., Толкачев В. А.— Optics Comm., 1980, v. 33, p. 203.
78. Тугбаев В. А.— Опт. и спектр., 1980, т. 48, с. 1164.
79. Поведайло В. А., Толкачев В. А.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 66.
80. Поведайло В. А.— ЖПС, 1982, т. 37, с. 217.
81. Sakigai T., Ogishima A.— IEEE J. Quantum Electron., 1979, v. 15, p. 506.
82. Грузинский В. В., Давыдов С. В.— ЖПС, 1978, т. 29, с. 232.
83. Абакумов Г. А., Воробьев С. А., Ладеман Ю., Симонов А. П.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 383.
84. Блохин А. П., Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А.— ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 123.
85. Блохин А. П.— ДАН БССР, 1979, т. 23, с. 983.
86. Борисевич Н. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, с. 368.
87. Блохин А. П., Толкачев В. А.— Опт. и спектр., 1981, т. 51, с. 278.
88. Борисевич Н. А., Плиска С. П., Толкачев В. А.— ДАН СССР, 1981, т. 264, с. 1109.
89. Жузе Т. П.— Сжатые газы как растворители.— М.: Наука, 1974.
90. Басов Н. Г., Логунов О. А., Нурлигариев Д. Х., Трусов К. К.— Квант. электрон., 1981, т. 8, с. 2283.
91. Баркова Л. А., Грузинский В. В., Данилова В. Н., Дегтяренко К. М., Копылова Т. Н., Кузнецова А. Л.— Ibid., с. 1728.
92. Борисевич Н. А., Гореленко А. Я., Казак Н. С., Калоша И. И., Моргун Ю. Ю., Агашков А. О., Толкачев В. А., Тугбаев В. А.— ЖПС, 1980, т. 32, с. 357.
93. Абакумов Г. А., Anisimov Yu. M., Polyakov B. I., Simopov A. P.— Appl. Phys., 1980, v. 23, p. 83.
94. Борисевич Н. А., Гореленко А. Я., Калоша И. И., Поведайло В. А., Толкачев В. А.— ЖПС, 1978, т. 28, с. 906.
95. Толкачев В. А., Тулач В. Я., Алексеева В. И., Красовицкий Б. М., Попова Н. А.— ЖПС, 1980, т. 33, с. 565.
96. Борисевич Н. А., Гореленко А. Я., Поведайло В. А., Толкачев В. А.— ЖПС, 1976, т. 25, с. 332.
97. Steueg B., Schäfer F. P.— Appl. Phys., 1975, v. 7, p. 113.
98. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б., Халимович Д. М.— ДАН БССР, 1978, т. 22, с. 694.
99. Зуев В. С., Кругленко В. П., Логунов О. А., Повстянов М. В., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю.— Квант. электрон., 1981, т. 8, с. 1567.

100. Басов Н. Г., Денисов Л. К., Зуев В. С., Логунов О. А., Никитченко В. М., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю.— *Ibid.*, с. 1306.
101. Логунов О. А., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю.— *Ibid.*, с. 1307.
102. Пикулик Л. Г., Яковенко В. А., Дасько А. Д.— *ЖПС*, 1975, т. 23, с. 493.
103. Абакумов Г. А., Местечкин М. М., Полтавец В. Н., Симонов А. П.— *Квант. электрон.*, 1978, т. 5, с. 1975.
104. Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Майер Г. В.— *ЖПС*, 1980, т. 33, с. 931.
105. Борисевич Н. А., Поведайло В. А., Толкачев В. А.— *Квант. электрон.*, 1981, т. 8, с. 1369.
106. Борисевич Н. А., Ивакин Е. В., Поведайло В. А., Рубанов А. С., Толкачев В. А.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1978, т. 42, с. 2571.
107. Borigeovich N. A.— *Spectr. Lett.*, 1975, v. 8, p. 607.
108. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б., Тугбаев В. А., Халимович Д. М.— *ЖПС*, 1975, т. 23, с. 1098.
109. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б., Халимович Д. М.— *ЖПС*, 1978, т. 29, с. 998.
110. Борисевич Н. А., Толсторожев Г. Б., Халимович Д. М.— В кн. Пикосекундные методы в спектроскопии молекул, кристаллов и биологических систем.— Таллин, 1979.— С. 8.
111. Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю., Трусов К. К.— *Квант. электрон.*, 1977, т. 4, с. 443.
112. Борисевич Н. А., Непорент Б. С., Шилов В. Б., Спиро А. Г., Тугбаев В. А., Лукомский Г. В., Антоневич Г. Н., Субботенко Е. В.— *ЖПС*, 1980, т. 32, с. 445.
113. Непорент Б. С., Шилов В. Б., Лукомский Г. В.— *Опт. и спектр.*, 1973, т. 35, с. 531.
114. Непорент Б. С., Shilov V. B., Lukomsky G. V., Spiro A. G.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, v. 27, p. 425.
115. Шилов В. Б., Непорент Б. С., Лукомский Г. В., Спиро А. Г., Антоневич Г. Н.— *Квант. электрон.*, 1975, т. 2, с. 1885.
116. Борисевич Н. А., Толкачев В. А., Тугбаев В. А.— *ЖПС*, 1977, т. 26, с. 254.
117. Логунов О. А., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю.— *Квант. электрон.*, 1981, т. 8, с. 1558.
118. Basov N. G., Logunov O. A., Startsev A. V., Stoilov Yu. Yu., Zuev V. S.— *J. Mol. Structure*, 1982, v. 79, p. 119.
119. Богданов В. Л., Непорент Б. С., Клочков В. П.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т. 39, с. 2295, 2304.
120. Богданов В. Л., Клочков В. П.— *Опт. и спектр.*, 1975, т. 39, с. 666; 1978, т. 44, с. 707; 1981, т. 50, с. 1100.
121. Magovsky G., Schomburg H.— *J. Photochemistry*, 1980, v. 14, p. 1.
122. Борисевич Н. А., Толкачев В. А., Тулач В. Я., Хитрун М. К.— *ЖПС*, 1982, т. 37, с. 201.