

А.В. Кухто, В.В. Галькин

Влияние фотораспада на эффективность генерации в лазерах на растворах красителей

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, г. Минск

Поступила в редакцию 2.02.2000 г.

Приведены результаты теоретической оценки зависимости КПД от плотности накачки и длины волны возбуждения, а также длительности импульса генерации для этанольного раствора ПОПОП. Получено согласие экспериментальных и расчетных значений.

Применение мощных твердотельных и газовых лазеров в качестве источников накачки лазеров на растворах красителей приводит к существенному уменьшению эффективности их генерации. Было обнаружено, что эффективность генерации в этих лазерах зависит от длины волны накачки, причем ее наибольшее значение достигается на длинноволновом крыле спектра поглощения [1–3].

Подобное поведение эффективности генерации наблюдалось и при различных интенсивностях накачки [4]. Предполагалось, что это связано с перепоглощением излучения накачки в системе возбужденных синглетных и триплетных уровней. Однако теоретический анализ показал, что наблюдаемая зависимость имеет место и без учета наведенного перепоглощения [5, 6]. Это может быть обусловлено несколькими причинами. Одной из наиболее важных причин является фотораспад молекул. Поэтому в данной работе исследуется влияние фотораспада методом математического моделирования на примере 1,4-ди [2-(5-фенилоксазолил)] бензола (ПОПОП) в этаноле. Основные положения модели изложены в [5]. Предполагается, что в условиях мощной накачки происходит дезактивация возбужденных состояний красителя с высоким квантовым выходом и сопровождается образованием обратимого фотопродукта [7].

Прежде всего, рассмотрим влияние фотораспада молекул на характеристики генерации в приближении тонкого слоя. Расчеты проведены при условии, что для непрерывной накачки поглощение распавшихся молекул отсутствует.

Уравнение при наличии распада активных частиц имеет вид (принятые обозначения соответствуют работе [5]):

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 [p_{31} + I_p (\sigma_{31}^p + \sigma_{35}^p) + I_g (\sigma_{31}^g + \sigma_{35}^g)] + n_1 (I_p \sigma_{13}^p + I_g \sigma_{13}^g) + n_d p_r. \quad (1)$$

Полагая $I_g \sigma_{13}^g \ll I_p \sigma_{13}^p$, а также не рассматривая влияние триплетных уровней ($n = n_1 + n_2 + n_d$), получим

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 [p_{31} + I_p (\sigma_{31}^p + \sigma_{13}^p + \sigma_{35}^p) + I_g (\sigma_{31}^g + \sigma_{35}^g)] + n_d (p_r - I_p \sigma_{13}^p) + n I_p \sigma_{13}^g. \quad (2)$$

Это уравнение вместе с уравнением для концентрации распавшихся частиц

$$\frac{dn_d}{dt} = n_3 (I_p \sigma_{35}^p + I_g \sigma_{35}^g) \gamma - n_d p_r, \quad (3)$$

а также условием квазистационарности

$$k_r \equiv \frac{1}{2L} \ln \frac{1}{r_1 r_2} = n_3 (\sigma_{31}^g - \sigma_{35}^g), \quad (4)$$

где L , r_1 и r_2 – характеристики резонатора, составляют полную систему уравнений, описывающую поведение системы.

Из (2)–(4) для $I_g(t)$ и $n_d(t)$ соответственно имеем

$$I_g(t) = c_1 c_4 / c_3 [\exp(c_3 t) - 1] + c_2; \quad (5)$$

$$n_d(t) = c_4 / c_3 [\exp(c_3 t) - 1], \quad (6)$$

где

$$c_1 = \frac{p_r - I_p \sigma_{13}^p}{(\sigma_{31}^g + \sigma_{35}^g)}, \quad c_2 = \frac{n I_p \sigma_{13}^p - n_3 (p_{31} + I_p [\sigma_{31}^p + \sigma_{35}^p + \sigma_{13}^p])}{n_3 (\sigma_{31}^g + \sigma_{35}^g)},$$

$$c_3 = n_3 \sigma_{35}^g c_1 \gamma - p_r, \quad c_4 = n_3 (I_p \sigma_{35}^p + \gamma c_2 \sigma_{35}^g).$$

В (5) и (6) принято $n_d(0) = 0$. Момент окончания генерации находится из условия $I_g(t_k) = 0$, что дает

$$t_k = \frac{1}{c_3} \ln \left(1 - \frac{c_2 c_3}{c_1 c_4} \right). \quad (7)$$

В импульсном режиме дифференциальный КПД можно оценить по формуле

$$\varepsilon = \frac{\lambda_p}{\lambda_g} \frac{\Theta}{I_p \lambda_p} \frac{c_2}{c_3} \left[\left(1 - \frac{c_1 c_4}{c_2 c_3} \right) \ln \left(1 - \frac{c_2 c_3}{c_1 c_4} \right) \right],$$

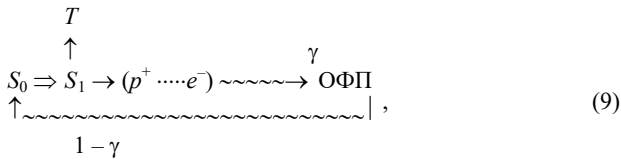
где

$$\Theta = \frac{k_r \exp(k_r L) (r_2 (1 - r_1) \exp(k_r L) + 1 - r_2)}{[\exp(k_r L) - 1] [r_2 \exp(k_r L) + 1]}. \quad (8)$$

На рис. 1 в графическом виде представлены величины t_k для различных длин волн накачки при изменении плотности мощности излучения накачки. Как видно из рис. 1, для большинства длин волн существуют два участка, где генерация возможна только в импульсном режиме. Напри-

мер, для $\lambda = 360$ нм при данных параметрах генерация возможна уже при интенсивности накачки $I_p = 0,5$ МВт/см². При дальнейшем увеличении интенсивности накачки продолжительность генерации резко возрастает и в диапазоне интенсивностей примерно от 0,55 до 3,50 МВт/см² возможна стационарная генерация. В области значений $I_p > 3,50$ МВт/см² может быть только импульсная генерация, причем ее продолжительность уменьшается по мере увеличения I_p . Сравнивая интервалы интенсивностей, при которых продолжительность генерации была бы больше, чем, например, 5 нс, можно заметить, что он – наибольший для $\lambda = 380$ нм.

Рассмотрим случай импульсной накачки (длительностью 20 нс), когда распавшиеся молекулы поглощают фотоны накачки и генерации, а при поглощении излучения накачки образуются обратимые и необратимые фотопродукты. Для записи нестационарных уравнений относительно населенностей энергетических состояний и световых потоков будем руководствоваться схемой, описанной авторами [7] (такой процесс генерации наблюдается в полярных растворах органических соединений):



$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3[p_{31} + p_{32} + I_p(\sigma_{31}^p + \sigma_{13}^p + \sigma_{3n}^p) + (I^+ + \bar{I})(\sigma_{31}^g + \sigma_{13}^g + \sigma_{3n}^g)] + (n - n_2 - n_d)[I_p \sigma_{13}^p + (I^+ + \bar{I}) \sigma_{13}^g] + n_d p_r; \quad (10)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 p_{21} + n_3 p_{32}; \quad (11)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = -n_d p_r + n_3 [I_p \sigma_{3n}^p + (I^+ + \bar{I}) \sigma_{3n}^g] \gamma; \quad (12)$$

$$\pm \frac{dI^\pm(z,x,t)}{dx} = \hat{I}^\pm(z,x,t) [n_3 \{\sigma_{31}^g + \sigma_{13}^g - \sigma_{3n}^g\} + n_2 \{\sigma_{13}^g - \sigma_{2n}^g\} +$$

$$+ n_d \{\sigma_{13}^g - \sigma_d^g\} - n \sigma_{13}^g] + p_{31} n_3 E(\lambda_g) g^\pm(x) \Delta\lambda_g; \quad (13)$$

$$\frac{dI_p(z,x,t)}{dz} = I_p(z,x,t) [n_3 \{\sigma_{31}^p + \sigma_{13}^p - \sigma_{3n}^p\} + n_2 \{\sigma_{13}^p - \sigma_{2n}^p\} + n_d \{\sigma_{13}^p - \sigma_d^p\} - n \sigma_{13}^p], \quad (14)$$

где

$$\pm \frac{dI^\pm(z,x,t)}{dx} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t} \right) I^\pm(z,x,t); \quad (15)$$

$$\frac{dI_p(z,x,t)}{dz} = \left(\frac{\partial}{\partial z} \pm \frac{1}{J} \frac{\partial}{\partial t} \right) I_p(z,x,t) \quad (16)$$

(ϑ – скорость света в лазерной среде, определяется сортом растровителя).

В уравнениях (10) – (13) p_{31} , p_{32} – вероятности спонтанных переходов с уровня S_1 в основное S_0 и триплетное T_1 состояния соответственно; p_{21} – вероятность перехода с уровня T_1 в основное состояние; γ , p_r – условная вероятность фотораспада состояния S_1 при поглощении света и вероятность обратного самопроизвольного процесса соответственно; σ_{31}^p , σ_{13}^p , σ_{31}^g , σ_{13}^g – сечения вынужденного излучения и поглощения на частоте накачки p и генерации g соответственно; σ_{2n}^p , σ_{3n}^p , σ_{2n}^g , σ_{3n}^g – сечения поглощения в триплетном состоянии и сечения наведенного синглет-синглетного поглощения на частоте накачки p и генерации g соответственно; σ_d^p , σ_d^g – сечения поглощения частиц в распавшемся состоянии; I_p , I^+ и \bar{I} – плотность потока фотонов на частоте накачки и плотности потоков фотонов на частоте генерации соответственно; n – концентрация частиц активного вещества, а n_3 , n_2 и n_d – населенности уровней S_1 , T_1 и концентрация молекул, подвергшихся обратимому фотораспаду соответственно; $\Delta\lambda_g$ – полуширина линии генерации.

Функция $E(\lambda)$ нормирована условием $\int E(\lambda) d\lambda = \phi_f$, где ϕ_f – квантовый выход флуоресценции.

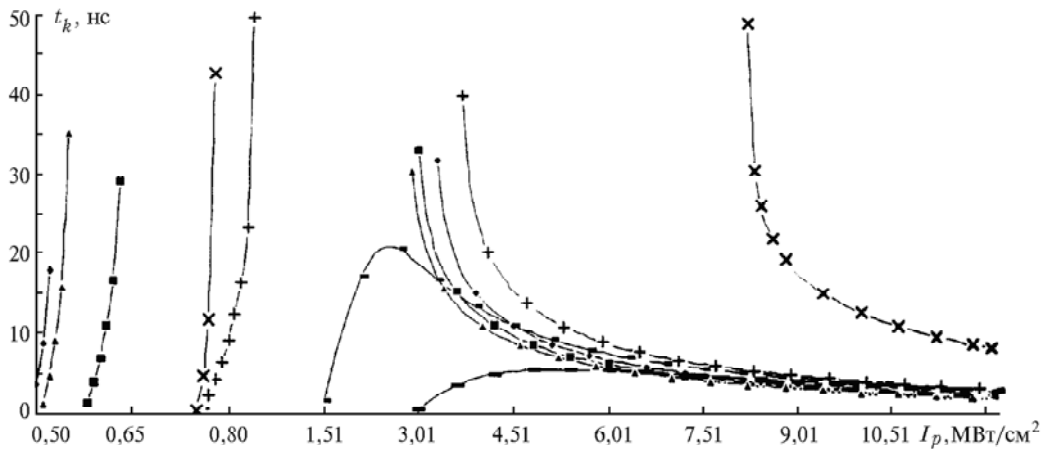


Рис. 1. Зависимость продолжительности квазистационарной генерации t_k раствора ПОПОП в этаноле от мощности для различных длин волн накачки при $L = 0,2$ см, $r_1 = r_2 = 0,8$, $n = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³. —■— 350, —◆— 360, —▲— 365, —+— 375, —×— 380, —■— 385, —■— 390 нм

Геометрический фактор $g^{\pm}(x)$, введенный для учета анизотропии генерации, оценивался посредством выражения [8]:

$$g^+(x) = 0,5 \{1 - (L-x)/\sqrt{(L-x)^2 + \varepsilon^2}\}, \quad g^-(x) = 0,5 \{1 - x/\sqrt{x^2 + \varepsilon^2}\}, \quad (17)$$

где L – длина активной области; ε – радиус пучка генерации на выходе из активной среды.

Граничные условия для системы (10)–(14) задавались в следующем виде:

$$I_p(0, x, t) = I_p^0 \alpha t \exp(-\beta t^2), \quad 0 \leq x \leq L, \quad 0 \leq t \leq t_0; \quad (18)$$

$$\bar{I}^+(z, 0, t) = r_1 \bar{I}(z, 0, t - 2d/v); \quad (19)$$

$$\bar{I}^-(z, L, t) = r_2 \bar{I}(z, L, t - 2d/v), \quad (20)$$

где t_0 – продолжительность накачки; r_1, r_2 – коэффициенты отражения зеркал; d – расстояние от каждого из зеркал до ближайшего края активной среды (рассматривался симметричный случай); I_p^0 – максимальная мгновенная плотность мощности излучения накачки. Форма импульса накачки аппроксимировалась формулой $I_p(t) = I_0 \alpha t \exp(-\beta t^2)$, где $\alpha = 0,32354 \text{ нс}^{-1}$. Расчеты проведены для раствора ПОПОП в этаноле.

На рис. 2 представлены значения эффективности генерации для поперечной накачки раствора ($n = 1,0 \cdot 10^{+17} \text{ см}^{-3}$) при различных плотностях мощности накачки и коэффициентах отражения выходных зеркал резонатора. Основные спектроскопические параметры были взяты из работы [9], и дополнительно для параметров, относящихся к фотораспаду, использовались оценки [7]. Так, например, полагалось: $\gamma = 0,3$; $\sigma_d^p = 0,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $p_r = 0,1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Расчеты были выполнены для резонатора с $L = 0,3 \text{ см}$, $d = 1 \text{ см}$. Коэффициенты отражения выходных зеркал принимались равными 0,7; 0,8 и 0,9 (они соответствуют кривым 1–3 на рис. 2). При еще большем их увеличении наблюдались некоторый рост кпд, а при $r \approx 0,95$ – его резкое падение. Показано, что при интенсивности $\sim 5\text{--}10 \text{ МВт/см}^2$ значение эффективности генерации макси-

мально, а затем происходит его уменьшение. Подобная зависимость была обнаружена авторами [4] экспериментально.

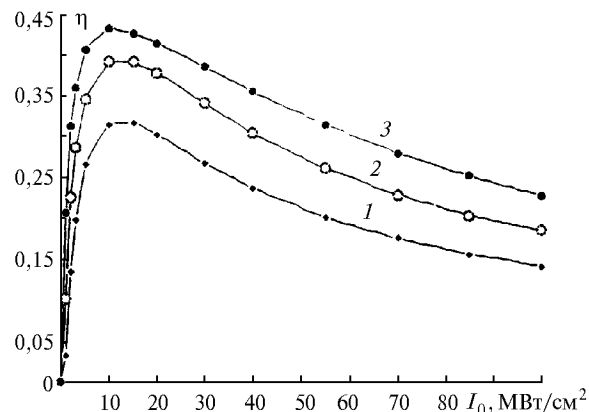


Рис. 2. Зависимость кпд генерации η ПОПОП в этаноле от интенсивности накачки при различных значениях коэффициентов r

В рамках рассматриваемой модели эффект насыщения [4] объясняется наличием синглет-синглетного поглощения и обратимым фотораспадом молекул активного вещества. Действительно, из приведенных выше уравнений видно, что поглощение фотона накачки молекулой в состоянии S_1 приводит либо к релаксации в состояние S_0 – при этом теряются два кванта энергии накачки, либо к образованию ОФП, что, в свою очередь, также ведет к дополнительным потерям и, особенно при больших интенсивностях накачки, к общему уменьшению концентрации активных частиц.

Исследование зависимости кпд генерации от длины волны накачки на основе учета всех описанных механизмов несколько затруднительно ввиду отсутствия надежных сведений относительно величин γ и σ_d^p . Представляется, однако, интересным выяснить, как сама возможность ухода активных частиц влияет на такую зависимость. В таблице представлены значения кпд генерации того же раствора для продольного возбуждения (влияние поглощения распавшихся частиц не учитывалось и дополнительно принималось $\gamma = 0,3$ для всех длин волн).

Расчетные значения кпд генерации ПОПОП в этаноле при продольной накачке: 1 – с учетом и 2 – без учета наведенного синглет-синглетного поглощения. $L = 0,43 \text{ см}$, $n = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

$\lambda_p, \text{ нм}$	$r_1 = r_2 = 0,9$								$r_1 = r_2 = 0,7$							
	5 МВт/см ²		10 МВт/см ²		30 МВт/см ²		50 МВт/см ²		5 МВт/см ²		10 МВт/см ²		30 МВт/см ²		50 МВт/см ²	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
360	0,37	0,49	0,44	0,56	0,48	0,61	0,48	0,62	0,16	0,31	0,29	0,46	0,39	0,59	0,33	0,62
365	0,38	0,50	0,44	0,57	0,48	0,62	0,48	0,63	0,16	0,32	0,29	0,47	0,39	0,60	0,29	0,62
370	0,39	0,50	0,45	0,57	0,49	0,62	0,48	0,63	0,18	0,32	0,32	0,48	0,41	0,60	0,35	0,63
375	0,39	0,51	0,46	0,58	0,49	0,63	0,48	0,64	0,19	0,33	0,32	0,48	0,41	0,61	0,34	0,64
380	0,41	0,52	0,48	0,58	0,51	0,63	0,50	0,64	0,22	0,33	0,36	0,49	0,46	0,62	0,44	0,65
385	0,38	0,49	0,45	0,56	0,47	0,61	0,45	0,62	0,17	0,29	0,30	0,45	0,36	0,57	0,28	0,60
390	0,33	0,43	0,39	0,49	0,42	0,54	0,39	0,56	0,10	0,20	0,22	0,34	0,27	0,46	0,23	0,49

Из таблицы видно, что для всех рассмотренных параметров максимальное значение эффективности генерации достигается на длинноволновом крыле спектра поглощения. Эти данные качественно коррелируют с экспериментальными.

Таким образом, фотораспад активных молекул в лазерах на растворах органических соединений оказывает

существенное влияние на зависимость эффективности генерации от длины волны и интенсивности накачки.

1. Грузинский В.В., Кухто А.В., Бен И.Хон. // ЖПС. 1993. Т. 58. В. 1–2. С. 162–165.
2. Грузинский В.В., Кухто А.В., Бен И.Хон. // Вестник БГУ. Сер. 1. 1993. № 2. С. 17–21.

3. Грузинский В.В., Кухто А.В., Шакках Г.Х. // ЖПС. 1998. Т. 65. В. 3. С. 444–447.
4. Сергеев А.К., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. № 11. С. 1381–1384.
5. Грузинский В.В., Галькин В.В., Кухто А.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. 1998. № 3. С. 30–35.
6. Грузинский В.В., Галькин В.В., Кухто А.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. 1998. № 2. С. 6–11.
7. Аристов А.В., Шевандин В.С. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. В. 4. С. 610–614.
8. Ganiel U., Hardy A., Traves D. // IEEE J. Quantum Electron. 1976. V. QE12. № 11. P. 704–716.
9. Marowsky C., Schomburg H. // J. Of Photochem. 1980. V. 14. № 1. P. 1–10.

A.V. Kuhnko, V.V. Gal'kin. **Effect of photodisintegration on efficiency of dye laser generation.**

Theoretical estimates of dependence of dye laser generation efficiency on pumping density and excitation wavelength, as well as duration of generation pulse for standard solution POPOP. An agreement between experimental and calculated data is obtained.