

ВЛИЯНИЕ НАВЕДЕННЫХ ПОТЕРЬ НА СПЕКТРАЛЬНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В. В. ТАРКОВСКИЙ¹⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Исследована эффективность генерации ряда этанольных растворов красителей в зависимости от длины волны когерентной накачки микросекундной длительности. Показано, что максимальная эффективность генерации достигается при накачке не в максимум основной полосы спектра поглощения красителей. В определенных для каждого красителя спектральных диапазонах наблюдается падение КПД генерации. Проанализированы причины указанного явления – триплет-триплетное и синглет-синглетное поглощение. В рассматриваемом случае основную роль играет поглощение излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней с образованием долго- и короткоживущих фотопродуктов, которые поглощают в области усиления, но в генерации не участвуют. Исследование кинетики люминесценции красителя DCM показало, что еще одной причиной появления наведенных потерь выступает нелинейное рассеяние излучения в растворе красителя, которое возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся в результате тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя. Эксперименты по зондированию наведенных потерь и пикосекундная спектроскопия подтвердили появление в определенных спектральных интервалах микросекундной когерентной накачки термооптических искажений активной среды.

Ключевые слова: лазерные красители; спектральная эффективность генерации; микросекундная когерентная накачка; триплет-триплетное поглощение; синглет-синглетное поглощение; нелинейное рассеяние излучения; нестационарная самодифракция излучения; термооптические искажения резонатора.

INFLUENCE ON THE GENERATING LOSSES ON THE SPECTRAL EFFICIENCY OF ETHANOL SOLUTIONS OF DYES OF VARIOUS CLASSES

V. V. TARKOVSKY^a

^aYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažeska Street, Hrodna 230023, Belarus

The generation efficiency of a number of ethanol dye solutions is studied as a function of the coherent microsecond pump wavelength. It is shown that the maximum lasing efficiency is achieved by pumping not to the maximum of the main band of the absorption spectrum of dyes. In the spectral ranges determined for each dye, a decrease in the generation efficiency is observed. The reasons for this phenomenon – triplet-triplet and singlet-singlet absorption – are analysed. The main role in the case under consideration is played by the absorption of pump radiation in the system of excited

Образец цитирования:

Тарковский ВВ. Влияние наведенных потерь на спектральную эффективность генерации этанольных растворов красителей различных классов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:26–38.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-26-38>

For citation:

Tarkovsky VV. Influence on the generating losses on the spectral efficiency of ethanol solutions of dyes of various classes. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2: 26–38. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-26-38>

Автор:

Викентий Викентьевич Тарковский – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.

Author:

Vikentiy V. Tarkovsky, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of theoretical physics and heat engineering, physico-technical faculty.
tarkovsky@grsu.by

singlet levels with the formation of long- and short-lived photoproducts that absorb in the amplification region but do not participate in generation. A study of the luminescence kinetics of the DCM dye showed that another reason for the appearance of induced losses is the non-linear scattering of radiation in a dye solution, which occurs because of non-stationary self-diffraction of pump radiation on phase noise gratings formed as a result of heat release when light is absorbed in the channel of excited singlet levels in a bleaching dye solution. Experiments on probing induced losses, as well as picosecond spectroscopy, confirmed the appearance of thermo-optical distortions of the active medium in certain spectral intervals of microsecond coherent pumping.

Keywords: laser dyes; spectral lasing efficiency; microsecond coherent pumping; triplet-triplet absorption; singlet-singlet absorption; non-linear radiation scattering; non-stationary self-diffraction of radiation; thermo-optical distortions of the cavity.

Введение

В работах [1–3] был предложен двухкаскадный лазер, в котором возбуждение лазера-преобразователя на растворах красителей производится излучением лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительности. Эффективность преобразования для родамина 6Ж в этом случае приближается к 40 %. При использовании соответствующих пар красителей перекрывается спектральный диапазон 495–835 нм. Данная лазерная система имеет преимущество перед традиционным микросекундным лазером на красителях с ламповой накачкой. Благодаря минимальным стоксовым потерям, отсутствию в спектре накачки УФ- и ИК-составляющих обеспечивается генерация излучения с угловой расходимостью ~ 1 мрад, в результате чего яркость излучения увеличивается в 140–700 раз. Кроме того, в такой системе существенно возрастает ресурс работы красителя, находящегося в лазере второй ступени. В работе [3] отмечено, что использование задающего генератора с двухступенчатым возбуждением и построенных по двухступенчатой схеме возбуждения усилителей позволяет получать перестраиваемые по спектру импульсы излучения с длительностью ~ 1 мкс, расходимостью $\sim 10^{-3}$ рад, спектральной шириной $\sim 10^{-3}$ нм, энергией $\sim 0,5$ Дж.

Сравнение экспериментальных данных, полученных при микросекундном возбуждении, с результатами для наносекундного возбуждения показывает, что при оптимальных плотностях энергии накачки при возбуждении импульсами длительностью ~ 1 мкс реализуются практически такие же КПД, как в случае наносекундного возбуждения при соответствующих плотностях мощности накачки [4]. Эти данные, а также равенство порогов начала и окончания генерации в лазере-преобразователе на родамине 6Ж при оптимальных условиях накачки свидетельствуют о том, что в ходе генерации не появляются дополнительные, зависящие от времени потери. Следовательно, можно предположить, что в оптимальных условиях возбуждения генерации импульсами длительностью ~ 1 мкс потери, связанные с поглощением молекулами в канале возбужденных триплетных уровней, играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней. В случае превышения оптимальных интенсивностей накачки (например, при увеличении длительности накачки от единиц до десятков микросекунд) существенную роль начинают играть потери в канале возбужденных триплетных уровней, а также потери, связанные с термооптическими и термоакустическими искажениями активной среды и приводящие к падению КПД.

Как было отмечено ранее в работах [5; 6], при изменении длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения для этанольного раствора родамина 6Ж и других красителей различных классов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки. Она выражается в том, что по мере изменения длины волны возбуждающего излучения КПД генерации вначале возрастает, затем снижается вблизи максимума полосы поглощения с последующим ростом на длинноволновом склоне. Эта закономерность наблюдается не только в жидких средах, но и красителях, внедренных в твердотельные матрицы.

Таким образом, данная статья посвящена рассмотрению причин падения КПД генерации красителей при изменении спектрального состава микросекундной когерентной накачки, а также путей повышения эффективности преобразования излучения.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Для исследования генерационных характеристик красителей использовались оптическая схема лазера на красителях с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, показанные на рис. 1.

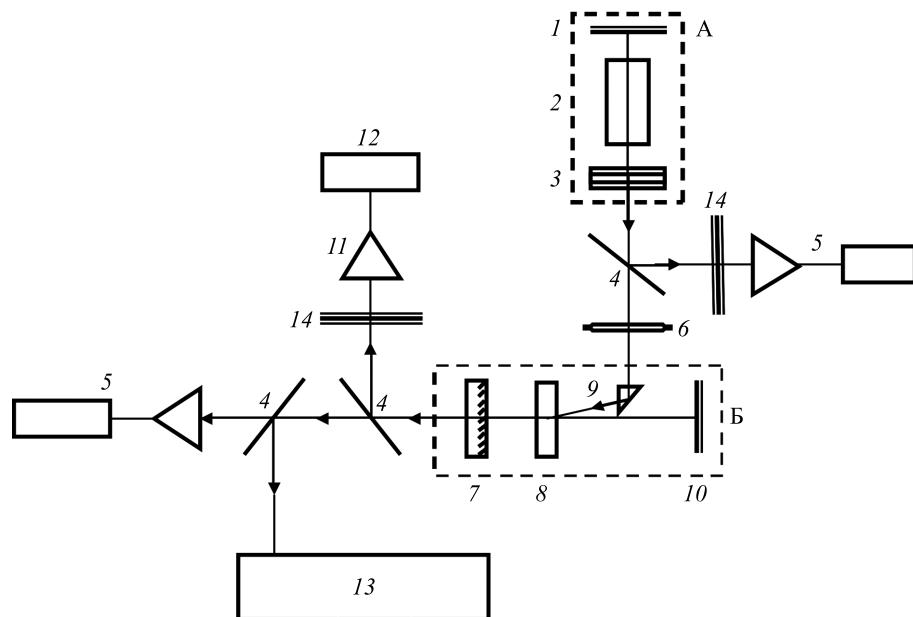


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: А – лазер на красителях с ламповой накачкой; Б – твердотельный лазер на основе композита микропористое стекло – полимер с внедренным красителем; 1 – глухое зеркало резонатора лазера А; 2 – коаксиальная лампа-кувета; 3 – стопа (выходное зеркало резонатора лазера А); 4 – поворотная стеклянная пластина; 5 – измеритель ИМО-2Н; 6 – фокусирующая линза; 7 – выходное зеркало резонатора лазера Б; 8 – твердотельный активный элемент; 9 – призма полного внутреннего отражения; 10 – глухое зеркало резонатора лазера Б; 11 – измеритель ФК-22; 12 – двухлучевой запоминающий осциллограф С8-14; 13 – дифракционный спектрограф; 14 – нейтральный светофильтр

Fig. 1. Schematic of the experimental setup: A – lamp-pumped dye laser; B – solid-state laser based on a microporous glass – polymer composite with an embedded dye; 1 – opaque mirror of the laser A resonator; 2 – coaxial lamp-cuvette; 3 – stop (output mirror of the laser A resonator); 4 – rotary glass plate; 5 – IMO-2N meter; 6 – focusing lens; 7 – output mirror of the laser B resonator; 8 – solid-state active element; 9 – total internal reflection prism; 10 – opaque mirror of the laser B resonator; 11 – FK-22 meter; 12 – S8-14 double-beam storage oscilloscope; 13 – diffraction spectrograph; 14 – neutral light filter

В качестве источника микросекундной когерентной накачки применялся лазер на красителях на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-куветы, представленной в работе [7]. Резонатор лазера на красителях с ламповой накачкой был образован плоским диэлектрическим зеркалом ($R = 100\%$) и стопой из трех плоскопараллельных пластин из стекла марки К8, которая в данном случае являлась оптимальным выходным зеркалом.

Длительность светового импульса накачки по уровню 0,5 составляла 2 мкс при фронте нарастания 0,8 мкс. Электрическая энергия импульса накачки равнялась 300 Дж. Резонатор лазера-преобразователя на основе композита НПС-П был образован плоским глухим зеркалом, а в качестве выходного использовалось зеркало с коэффициентом отражения $\sim 60\%$. Возбуждение генерации производилось по почти продольной схеме под углом 5–7° к оси резонатора. В качестве активных сред в лазере первой ступени (см. рис. 1, А) для перекрытия широкого спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения внедренных в композит НПС-П красителей) использовались этанольные растворы наиболее эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Изменение длины волны накачки осуществлялось путем замены красителя в лазере первой ступени. Это позволило обеспечить одинаковый уровень накачки на каждой длине волны. Во всех случаях оптимальная плотность энергии возбуждения составляла $\sim 2\text{--}4$ Дж/см² [5; 6]. Концентрация исследуемых красителей в лазере второй ступени (см. рис. 1, Б) выбиралась так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения $\sim 15\text{--}25$ см⁻¹. Такое поглощение в типичных красителях соответствует концентрации $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (10^{-4} моль/л) [8]. Излучение накачки фокусировалось на кювету в пятно размером ~ 4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров. Энергия накачки в лазере первой ступени и энергия генерации в лазере второй ступени регистрировались измерителями ИМО-2Н. На основе полученных данных рассчитывался КПД генерации лазера второй ступени. Временные характеристики импульсов накачки и генерации регистрировались измерителем ФК-22, сигнал с которого подавался на двухлучевой универсальный запоминающий осциллограф С8-14.

Для защиты измерителя ФК-22 от воздействия мощного лазерного излучения на его пути устанавливались нейтральные светофильтры, а излучение к измерителю подводилось через кварцевый световод. Спектры генерации регистрировались с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8. Здесь также использовалась световодная транспортировка излучения. Спектры поглощения растворов красителей измерялись спектрофотометром Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) или СФ-26.

Необходимо отметить, что проявление указанного выше аномального поведения КПД генерации при изменении длины волны накачки не зависело от концентрации красителя. Провал в ходе кривой наблюдался при различных концентрациях, но для корректности измерений на каждой длине волны накачки концентрация должна быть одинаковой.

Для зондирования наведенных потерь использовались оптическая схема лазера на красителях с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, представленные на рис. 2.

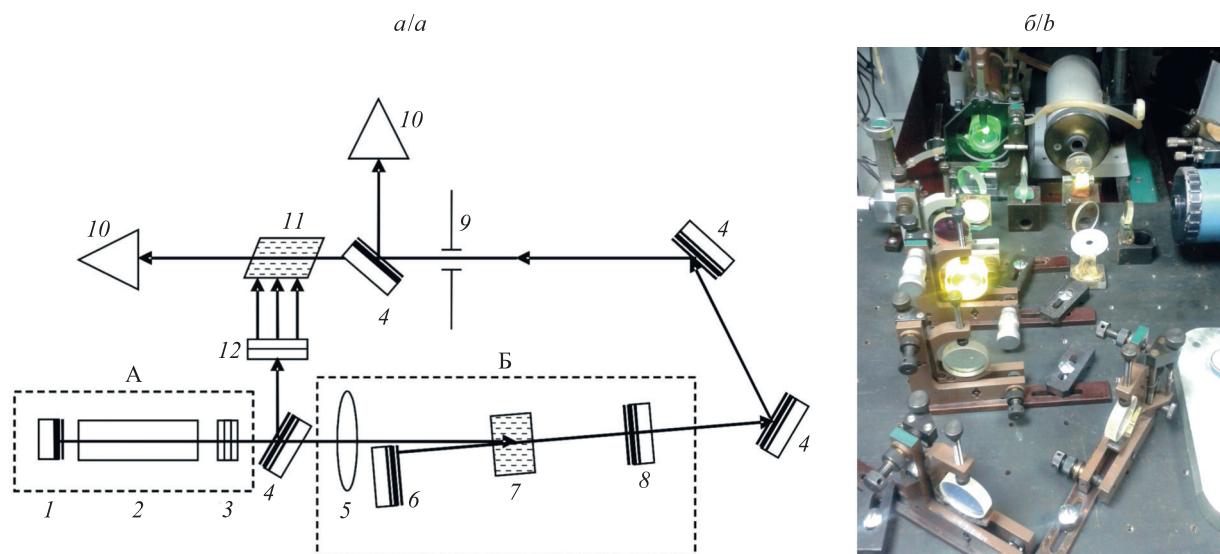


Рис. 2. Схема (а) и внешний вид (б) экспериментальной установки для зондирования наведенных потерь в этанольном растворе родамина 6Ж:

А – лазер на красителях первой ступени с ламповыми накачкой;
Б – лазер на красителях второй ступени; 1 – глухое зеркало лазера А; 2 – коаксиальная лампа-кувета;
3 – стопа (выходное зеркало лазера А); 4 – поворотное зеркало; 5 – фокусирующая линза;
6 – глухое зеркало лазера Б; 7 – активная среда (этанольный раствор родамина 6Ж);
8 – выходное зеркало резонатора лазера Б; 9 – диафрагма; 10 – измеритель ИМО-2Н;
11 – кювета с исследуемым этанольным раствором родамина 6Ж; 12 – цилиндрическая линза

Fig. 2. Scheme (a) and appearance (b) of the experimental setup for probing induced losses in an ethanol solution of rhodamine 6G:
A – lamp-pumped dye laser of the first stage; Б – dye laser of the second stage;
1 – opaque mirror of the laser A; 2 – coaxial lamp-cell; 3 – stop (output mirror of the laser A);
4 – turn mirror; 5 – focusing lens; 6 – opaque mirror of the laser Б;
7 – active medium (ethanolic solution of rhodamine 6G);
8 – output mirror of the laser Б resonator; 9 – diaphragm; 10 – IMO-2N meter;
11 – cell with the investigated ethanol solution of rhodamine 6G; 12 – cylindrical lens

В качестве активных сред в лазере первой ступени (см. рис. 2, А) использовались этанольные растворы красителей кумарина 30 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 505$ нм), кумарина 7 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 525$ нм) и кумарина 6 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 540$ нм) при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Излучение с указанными длинами волн использовалось для накачки лазера второй ступени и для возбуждения раствора родамина 6Ж в кювете 11 (см. рис. 2) как в области минимального КПД преобразования (провал), так и в области максимального КПД преобразования указанной активной среды.

В свою очередь, излучение лазера на красителях второй ступени использовалось для зондирования этанольного раствора родамина 6Ж в кювете 11 в области усиления. Зондирование осуществлялось с накачкой и без накачки на указанных длинах волн. Для согласования апертур зондирующего пучка и кюветы с образцом 11 применялась диафрагма 9 из фторопласта диаметром 7 мм. В целях точного измерения падающего на образец зондирующего излучения предварительно выполнялась взаимная калибровка измерителей ИМО-2Н.

Для измерения длительности затухания флуоресценции использовалась лабораторная установка, работающая в режиме времязадержанного счета одиночных фотонов. Измерение проводилось на двух длинах волн возбуждающего излучения – 408 и 500 нм.

В качестве источников возбуждения применялись пикосекундный диодный лазер PDL 800-B с лазерной головкой LDH-407 (*PicoQuant*, Германия), генерирующий импульсы света с длиной волны 410 нм, длительностью 70 пс и частотой следования 10 МГц, и лазерный диод PLS-500 (*PicoQuant*), генерирующий импульсы света с длиной волны 500 нм, длительностью 800 пс и частотой следования 10 МГц.

Система регистрации включала в себя фотоприемный блок PMA-182, а также аппаратуру для времязадержанного счета фотонов TimeHarp 200 (*PicoQuant*).

Полуширина аппаратной функции, т. е. регистрируемая с помощью установки полуширина импульса возбуждающего света, составляла ~0,3 нс.

Кривые затухания флуоресценции регистрировались в диапазоне ~22 нс, который был разбит на 600 каналов (временная ширина канала – 36 пс).

Анализ кривых затухания флуоресценции выполнялся с помощью программного обеспечения, созданного на кафедре общей физики Гродненского государственного университета имени Янки Купалы на основе метода наименьших квадратов с использованием алгоритма Марквардта.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось во введении, при изменении длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения для этанольного раствора родамина 6Ж и других красителей различных классов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик (оптической плотности, основной полосы поглощения и коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 \rightarrow S_n}(v)$ [9]) от длины волны накачки. Для родамина 6Ж указанные зависимости представлены на рис. 3.

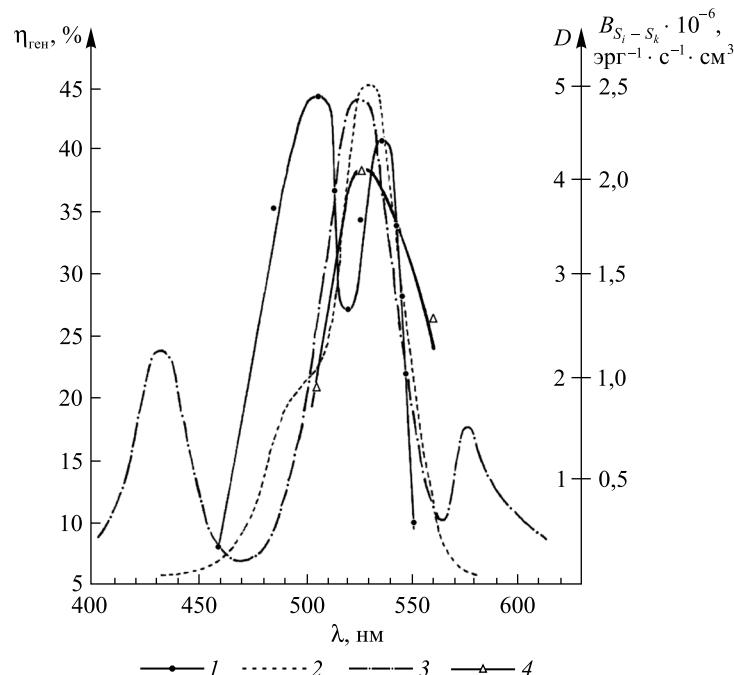


Рис. 3. Зависимость эффективности генерации (1), контура основной полосы поглощения (2), спектра коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 \rightarrow S_n}(v)$ (3) и спектра оптической плотности, измеренного в области усиления при воздействии мощного излучения накачки (4), от длины волны возбуждения для этанольного раствора родамина 6Ж

Fig. 3. Dependence of the generation efficiency (1), contour of the main absorption band (2), spectrum of the Einstein coefficient for absorption in the channel of excited singlet levels $B_{S_1 \rightarrow S_n}(v)$ (3) and optical density spectrum, measured in the amplification region under the action of high-power pump radiation (4), on the excitation wavelength for an ethanolic solution of rhodamine 6G

Подобные зависимости были получены для различных классов красителей: кумариновых (3-бензимидазолил-7-юлолидиниминокумарин перхлорат, 3-(2-бензимидазо[4,5-*v*]пиридил)-7-юлолидинокумарин гидрохлорид, 2-(юлолидинокумарин-3-ил)бензимидазолий перхлорат); родаминовых (незамещенный родамин, родамин 6Ж, родамин С); феналеминовых (феналемин 160); оксазиновых (оксазин 17, оксазин 9, оксазин 1); DCM [6].

В ходе исследования генерационных характеристик лазера-преобразователя было обнаружено, что для импульсов излучения накачки высокой мощности эффективность генерации существенно уменьшается. В связи с этим были проведены исследования, направленные на выяснение причин падения КПД генерации лазера-преобразователя на этанольных растворах кумариновых, родаминовых, оксазиновых и некоторых других классов красителей в зависимости от плотности энергии и спектрального состава возбуждающего излучения, а также определение условий, обеспечивающих реализацию высоких КПД генерации при когерентной накачке импульсами микросекундной длительности.

В ходе эксперимента в одних и тех же условиях проведены исследования зависимости КПД генерации от плотности энергии накачки для каждой пары красителей, определены максимальный КПД генерации η_{\max} и оптимальная плотность энергии накачки P_{opt} , а также спектральный диапазон работы красителей в лазерах обеих ступеней. Одновременно с измерением энергетических и спектральных характеристик исследовался временной ход импульсов накачки и генерации во всем диапазоне использовавшихся плотностей возбуждающего излучения. При этом определялись временной интервал Δt_1 задержки импульса генерации относительно импульса накачки и временной интервал Δt_2 между окончанием импульса накачки и импульса генерации лазера-преобразователя. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Из приведенных зависимостей (см. рис. 4, кривые 1) следует, что для всех рассмотренных пар красителей характер зависимости КПД генерации от плотности энергии накачки практически одинаков. С ростом энергии возбуждающего излучения КПД генерации растет, а при превышении оптимального уровня накачки начинает падать. Необходимо отметить, что увеличение Δt_1 (см. рис. 4, кривые 2) свидетельствует о повышении порога генерации, а увеличение Δt_2 (см. рис. 4, кривые 3) – о возрастании потерь в процессе генерации. Ход кривых 2 и 3 на приведенных зависимостях говорит о том, что в оптимальных условиях возбуждения для различных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых и феналеминовых) наблюдается равенство порогов начала и окончания генерации. Это свидетельствует о том, что в оптимальных условиях накачки не появляются дополнительные, зависящие от времени потери. Вместе с тем ход зависимостей 3 в области высоких плотностей энергии накачки указывает на рост потерь и, соответственно, падение КПД генерации лазера-преобразователя.

Необходимо отметить особенности генерации в рассматриваемых условиях феналемина 160 (см. рис. 4, в). Как известно, данный краситель является весьма эффективным при когерентной наносекундной накачке. В лазере на красителях при возбуждении мощным некогерентным излучением микросекундной длительности генерация на данном соединении автором получена не была. Однако, как показал эксперимент, в условиях когерентной микросекундной накачки этот краситель генерирует весьма успешно (КПД выше 12 %). Ход зависимости 2 (см. рис. 4, в) говорит о том, что в таких условиях возбуждения феналемин 160 имеет низкий порог генерации, в то же время ход кривой 3 свидетельствует о стремительном нарастании потерь в процессе генерации. Поскольку длительность возбуждающих импульсов в обоих случаях приблизительно одинакова (~ 1 мкс), единственным объяснением наблюдаемого эффекта может быть тот факт, что в условиях ламповой накачки происходит фотораспад красителя под воздействием жесткого УФ-излучения (в области 200–250 нм).

Имеющаяся совокупность литературных данных по рассматриваемой проблеме позволяет найти удовлетворительное объяснение наблюдаемому в экспериментах снижению эффективности генерации лазера-преобразователя микросекундной длительности при накачке импульсами высокой мощности и выяснить природу потерь, приводящих к такому падению КПД. Так как установлено [5; 6], что при возбуждении импульсами длительностью ~ 1 –2 мкс реализуются практически такие же КПД, как при наносекундном возбуждении при соответствующих плотностях мощности накачки, можно говорить о комплексе причин, влияющих на падение КПД генерации рассматриваемого лазера-преобразователя.

Исходя из имеющихся данных, общим свойством лазеров и усилителей на растворах красителей является падение КПД генерации при их возбуждении импульсами излучения наносекундной длительности после достижения некоторого уровня плотности энергии накачки, конкретная величина которого определяется красителем и используемым растворителем и в большинстве случаев лежит в диапазоне 0,5–1,5 Дж/см² [4; 10; 11]. Механизм падения КПД проявляется в быстром (единицы наносекунд) падении усиления в области «перекачек», что в некоторых случаях приводит к генерации излучения в форме кольца. Результаты экспериментов, полученные при использовании источников накачки разной длительности, позволили сделать вывод, что падение эффективности генерации не определяется заселением высоковозбужденных синглетных уровней в родамине 6Ж (по данным работы [4], при плотности

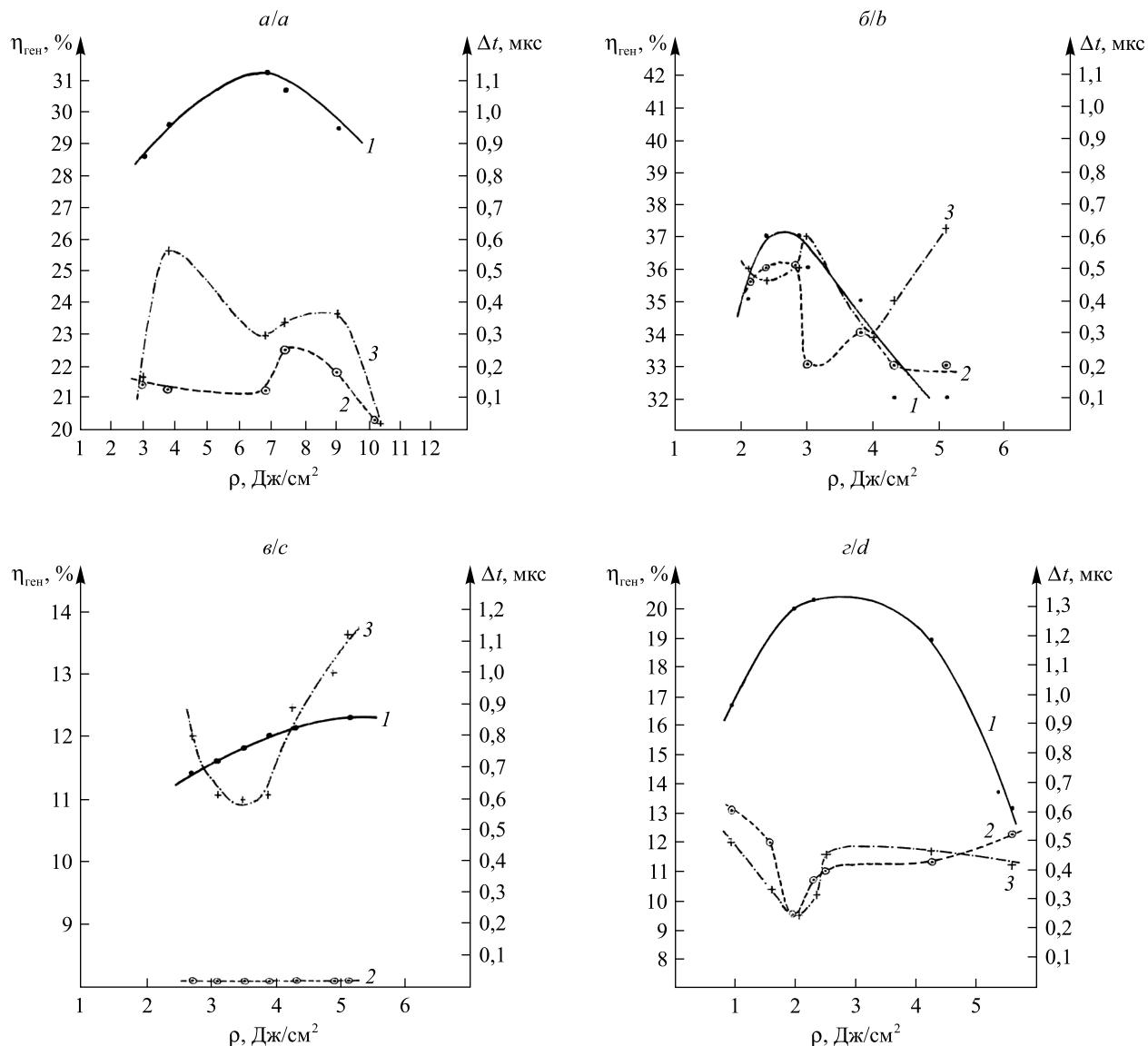


Рис. 4. Зависимость КПД генерации (1), задержки импульса генерации относительно импульса накачки (2), временного интервала между окончанием импульса накачки и импульса генерации (3) от плотности энергии накачки:
a – для оксазина 9 при $\lambda_{\text{нак}} = 570 \text{ nm}$; *b* – для родамина 6Ж при $\lambda_{\text{нак}} = 525 \text{ nm}$;
c – для феналемина 160 при $\lambda_{\text{нак}} = 525 \text{ nm}$; *d* – для кумарина 334 при $\lambda_{\text{нак}} = 460 \text{ nm}$

Fig. 4. Generation efficiency dependence (1), delays of the generation pulse with respect to the pump pulse (2), the time interval between the end of the pump pulse and generation pulse (3) on the energy density of pumping:
a – for oxazine 9 at $\lambda_{\text{pump}} = 570 \text{ nm}$; *b* – for rhodamine 6G at $\lambda_{\text{pump}} = 525 \text{ nm}$;
c – for phenalemine 160 at $\lambda_{\text{pump}} = 525 \text{ nm}$; *d* – for coumarin 334 at $\lambda_{\text{pump}} = 460 \text{ nm}$

мощности излучения накачки $P = 370 \text{ МВт}/\text{см}^2$ на высоковозбужденных синглетных уровнях находится не более 10 % частиц). Основную роль в снижении эффективности генерации при мощной накачке играют два процесса – светорассеяние излучения накачки и генерации и появление продуктов фотовозбуждения с разным временем жизни. Кроме того, при большом диаметре зоны возбуждения возможен срыв генерации в результате возникновения конкуренции между генерацией, развивающейся в резонаторе, и одно- или двухпроходовой усиленной люминесценцией, формирующейся в активной среде в направлении, перпендикулярном оси резонатора. На примере этанольного раствора родамина 6Ж в работе [11] экспериментально исследованы механизмы светорассеяния и фотопоглощения. Показано, что нелинейное рассеяние накачки возникает в результате нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся вследствие тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющем растворе красителя. Также отмечено, что

излучение генерации, как правило, рассеивается в результате брэгговской дифракции на сформированных накачкой шумовых решетках. Предполагается, что роль фазовых шумовых решеток не сводится исключительно к ухудшению диаграммы направленности излучения за счет дифракции. Возможным результатом данного процесса могут быть перераспределение энергии возбуждения из зоны «перекачки» в периферийные слабонакачанные области и, следовательно, повышение энергосъема.

В работе [12] приведены результаты лазерного флеш-фотолиза этанольного раствора родамина 6Ж при разных уровнях интенсивности возбуждения. Получены интегральные спектры поглощения продуктов фотовозбуждения в диапазоне 550–670 нм при зондировании синхронно накачке и с задержкой во времени ~ 25 нс. Сильная структурированность спектра при уровне плотности энергии накачки 1,5 Дж/см² и наблюдаемые различия для обоих вышеуказанных вариантов свидетельствуют о возникновении коротко- и долгоживущих продуктов фотовозбуждения, которые поглощают в широком спектральном интервале, включая область генерации. Оценки показали, что вероятность фотопревращения для молекулы родамина 6Ж при трехступенчатом возбуждении излучением с длиной волны 532 нм достигает достаточно большой величины ($\sim 0,005$ –0,007).

Кроме вышеуказанных причин, величина КПД генерации лазера-преобразователя на красителях микросекундной длительности и характер его падения могут быть связаны со спектральным составом возбуждающего излучения [7]. На рис. 5, *a*, приведены зависимости КПД генерации этанольного раствора оксазина 17 от плотности энергии накачки при возбуждении импульсами излучения микросекундной длительности с двумя различными длинами волн – 550 нм (кривая 1) и 525 нм (кривая 2).

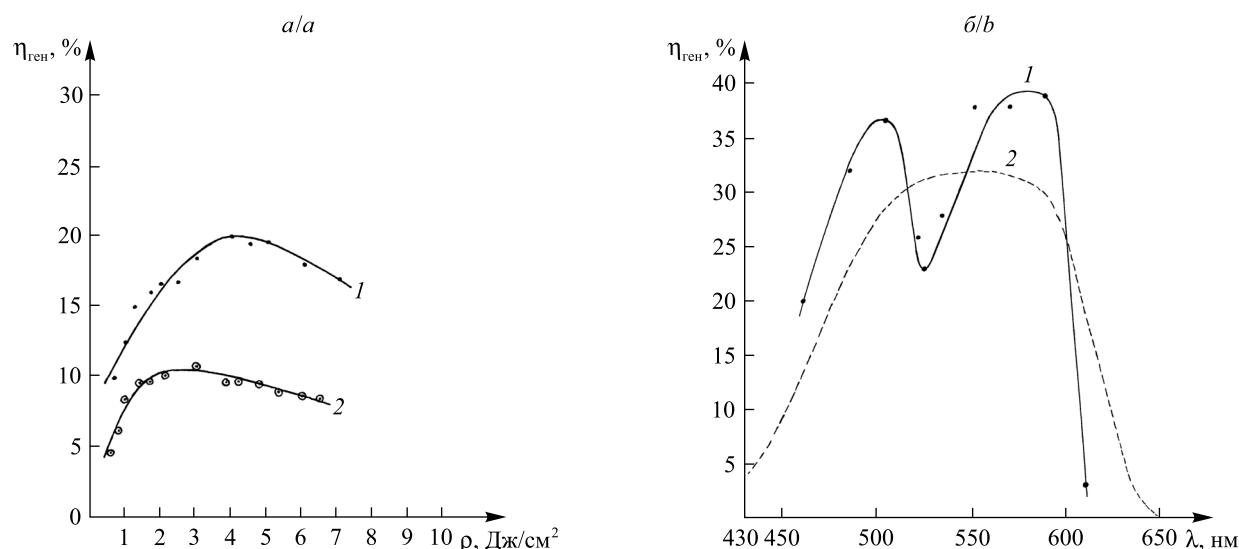


Рис. 5. Зависимость КПД генерации от плотности энергии накачки (а) ($1 - \lambda_{\text{нак}} = 550$ нм; $2 - \lambda_{\text{нак}} = 525$ нм) и длины волны накачки (б) (1 – кривая зависимости; 2 – контур основной полосы поглощения) для оксазина 17

Fig. 5. Dependence of the generation efficiency on the energy density of pumping (a) ($1 - \lambda_{\text{pump}} = 550$ nm; $2 - \lambda_{\text{pump}} = 525$ nm) and pump wavelength (b) (1 – dependency curve; 2 – contour of the main absorption band) for oxazine 17

Видно, что, во-первых, для этих двух случаев величина КПД существенно отличается и, во-вторых, пороговое значение плотности энергии накачки, при котором начинается падение КПД, также различно. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены тем, что КПД генерации этанольного раствора оксазина 17 зависит от длины волны возбуждающего излучения. На рис. 5, *б*, приведена зависимость КПД генерации оксазина 17 при накачке импульсами излучения микросекундной длительности различного спектрального состава в пределах основной полосы поглощения.

Можно заметить, что в области 525 нм наблюдается минимум КПД генерации, а в области 550 нм – максимум. Такой аномальный ход КПД генерации растворов красителей при возбуждении лазерными импульсами микросекундной длительности объясняется перепоглощением излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней, которое приводит к образованию обратимых фотопродуктов, имеющих сильное поглощение в определенной спектральной области усиления [6; 13].

Подтверждением преимущественного влияния потерь в канале возбужденных синглетных уровней и незначительного влияния триплет-триплетного поглощения служит временной ход импульсов накачки и генерации для родамина 6Ж при изменении спектрального состава накачки (рис. 6).

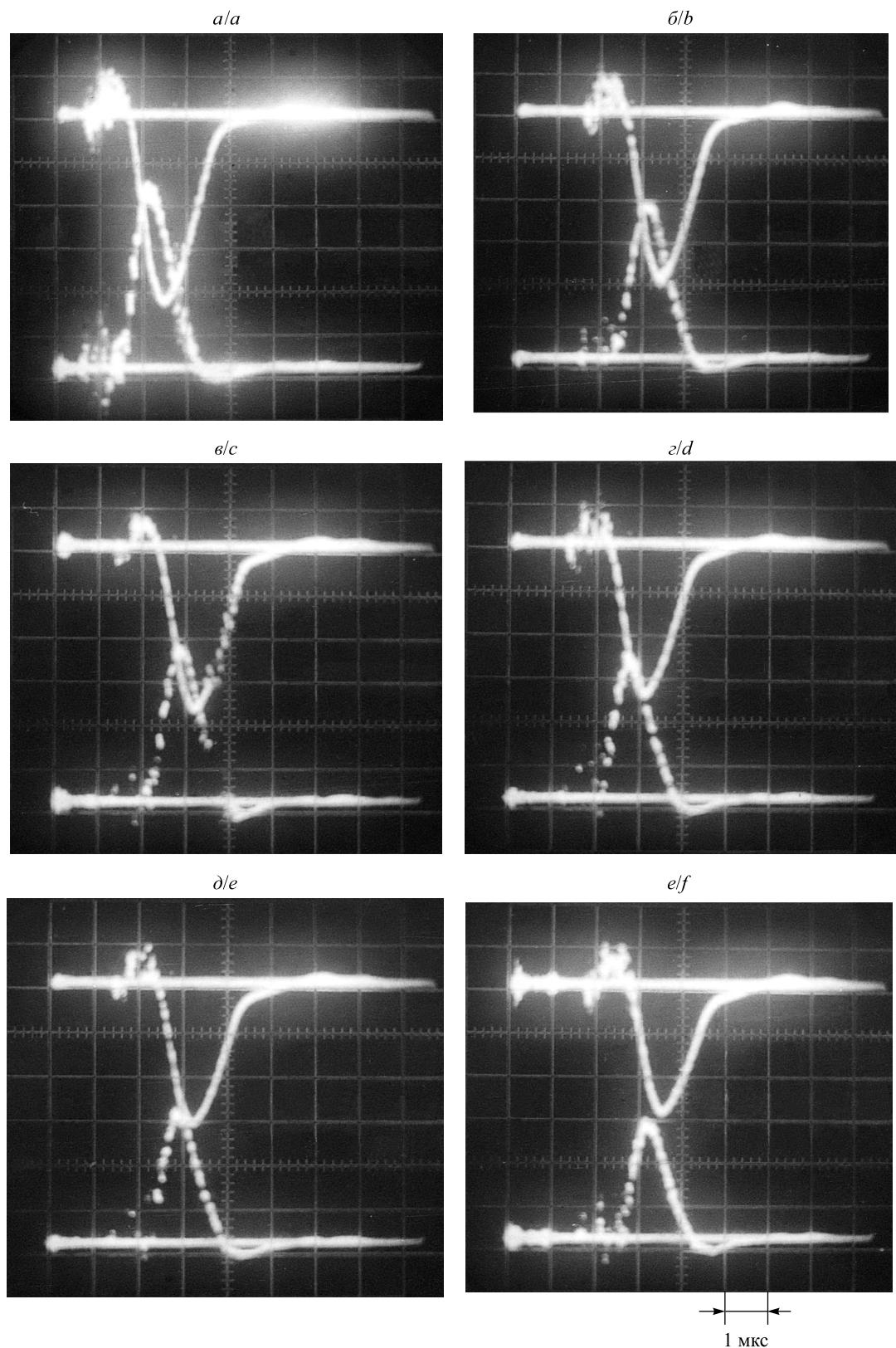


Рис. 6. Временной ход импульсов накачки и генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения:
 $a - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 460 \text{ нм}; \delta - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 485 \text{ нм}; \varepsilon - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 505 \text{ нм};$
 $\varepsilon - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 520 \text{ нм}; \delta - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 525 \text{ нм}; e - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 535 \text{ нм}$

Fig. 6. Time behaviour of pump and generation pulses of an ethanolic solution of rhodamine 6G with a change in the spectral composition of the exciting radiation:
 $a - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 460 \text{ nm}; b - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 485 \text{ nm}; c - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 505 \text{ nm};$
 $d - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 520 \text{ nm}; e - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 525 \text{ nm}; f - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 535 \text{ nm}$

Как видно из представленных осцилограмм, во всех случаях пороги начала и окончания генерации совпадают. Равенство порогов начала и окончания генерации в лазере-преобразователе на родамине 6Ж при длительностях накачки 1–2 мкс показывает, что за время генерации потери на триплет-триплетное поглощение играют незначительную роль. Они начинают сказываться при увеличении длительности импульса накачки на порядок [1; 5; 6].

Спектры генерации родамина 6Ж при этом обнаруживают соответствующее смещение, причем длинноволновая граница их меняется несущественно (рис. 7). При увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10–12 нм, а в области провала наблюдается двухполосная генерация. Смещение спектров генерации в коротковолновую область говорит о возрастании вредных потерь [8].

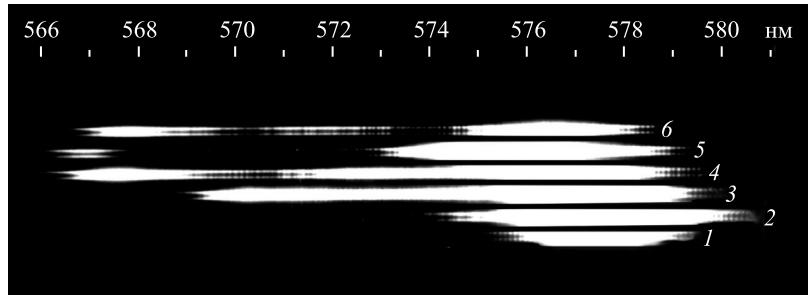


Рис. 7. Спектры генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения:

1 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 460$ нм; 2 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 485$ нм; 3 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 505$ нм;

4 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 520$ нм; 5 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 525$ нм; 6 – $\lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 535$ нм

Fig. 7. Generation spectra of an ethanolic solution of rhodamine 6G with a change in the spectral composition of the exciting radiation:

1 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 460$ нм; 2 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 485$ нм; 3 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 505$ нм;

4 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 520$ нм; 5 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 525$ нм; 6 – $\lambda_{\text{пump}}^{\text{макс}} = 535$ нм

Зондирование наведенных потерь в этанольном растворе родамина 6Ж

В целях выяснения влияния на эффективность генерации потерь в канале возбужденных синглетных уровней было осуществлено зондирование этанольного раствора родамина 6Ж в спектральных областях 505 нм (первый максимум КПД генерации), 525 нм (минимум КПД генерации) и 540 нм (второй максимум КПД генерации). Оптическая плотность исследуемого раствора измерялась в соответствии с описанной выше методикой (см. рис. 2).

В результате проведенных экспериментов выяснилось следующее. В области первого максимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 505$ нм) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570$ нм) испытывает поглощение ($D \approx 0,4$). С накачкой зондирующий сигнал усиливается на уровне 15–19 %, что обусловлено создаваемой в об разце излучением накачки инверсной насыщенностью.

В области минимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 525$ нм) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570$ нм) испытывает большее поглощение, чем в предыдущем случае ($D \approx 0,5$). С накачкой усиления не наблюдается. Наоборот, зондирующий сигнал поглощается на уровне 10–12 %.

В области второго максимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 540$ нм) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570$ нм) испытывает поглощение ($D \approx 0,4$). С накачкой зондирующий сигнал незначительно усиливается (на уровне 2 %). Небольшая величина усиления в данном случае, скорее всего, обусловлена потерями из-за перекрытия длинноволновой части контура поглощения с коротковолновой частью спектра флуоресценции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные [14] подтверждают ранее представленные в работах [5; 6] результаты, согласно которым при микросекундной когерентной накачке растворов красителей вследствие поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются короткоживущие фотопродукты, имеющие сильное поглощение в определенной спектральной области усиления [7; 8; 13; 14]. Подтверждением преобладающего влияния на КПД генерации родамина 6Ж поглощения в канале возбужденных синглетных уровней является ход кривой 3 – спектра коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 - S_n}(v)$ (см. рис. 3). Как видно из рис. 3, максимум указанной кривой полностью совпадает с минимумом КПД генерации родамина 6Ж.

Кинетика люминесценции DCM при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами различной длины волны

Так как аномальная спектральная эффективность генерации наблюдается для широкого круга красителей различных классов, краситель DCM был выбран для исследования кинетики люминесценции только исходя из технических возможностей экспериментальной установки. Из рис. 8, на котором представлена спектральная эффективность генерации красителя DCM [6], видно, что из-за возможностей источника накачки неисследованной осталась область в диапазоне длин волн 400–440 нм. Тем не менее имеются два максимума КПД генерации – в области 440 и 520 нм, а в области 450–500 нм наблюдается провал. Дело в том, что используемые в эксперименте источники пикосекундного возбуждения были ограничены двумя длинами волн – 408 и 500 нм. Во-первых, они идеально попадают в контур основной полосы поглощения DCM, во-вторых, длина волны 408 нм соответствует максимуму КПД генерации DCM, а длина волны 500 нм как раз попадает в область провала в спектральной зависимости КПД. Поскольку наблюдаемые аномальные зависимости КПД генерации от длины волны накачки характерны для различных классов красителей [6], то выбор красителя для пикосекундных экспериментов является чисто условным.

Для выяснения причин такого хода спектральной эффективности генерации по описанной выше методике была исследована кинетика люминесценции этанольного раствора DCM в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Результаты пикосекундной спектроскопии подтверждают образование обратимых фотопродуктов, имеющих сильное поглощение в определенной спектральной области усиления и приводящих к падению КПД (образованию провала).

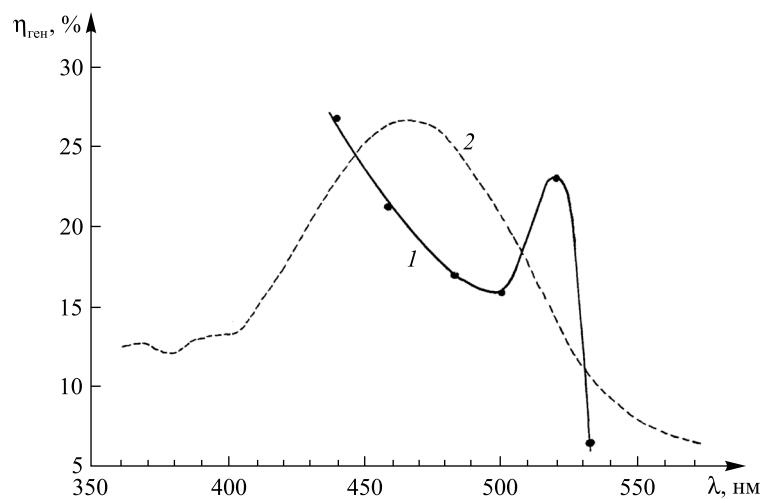


Рис. 8. Зависимость КПД генерации этанольного раствора DCM от длины волны накачки (1) и контур основной полосы поглощения (2)

Fig. 8. Dependence of the efficiency of generation of an ethanol solution of DCM on the pump wavelength (1) and contour of the main absorption band (2)

Результаты эксперимента с DCM показали, что в области провала на длине волны 500 нм уменьшается время жизни возбужденного состояния с 1,96 нс ($\lambda = 408$ нм) до 1,76 нс, а также квантовый выход флуоресценции с 57 до 54 %. Это свидетельствует о том, что в случае возбуждения красителя в области 500 нм возникают потери, которые и являются причиной наблюдаемых эффектов.

Была предпринята попытка зондирования наведенных потерь для красителя DCM. В результате установлено, что при увеличении плотности энергии накачки выше 2,0–2,5 Дж/см² наблюдается рост оптической плотности раствора на 30–40 % для всех длин волн зондирующего излучения. Это может быть объяснено нелинейным рассеянием излучения в растворе красителя. Указанный экспериментальный результат подтверждают данные работы [11], в которой показано, что нелинейное рассеяние накачки возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся за счет тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя.

Заключение

Для этанольных растворов красителей различных классов обнаружена аномальная спектральная зависимость эффективности генерации при микросекундной когерентной накачке. При перестройке излучения накачки в пределах основной полосы поглощения красителей вначале отмечается рост КПД

генерации, затем в районе максимума полосы поглощения наблюдается провал в ходе кривой с последующим ростом на длинноволновом склоне. Спектры генерации в районе провала смещаются в коротковолновую область, что говорит о появлении вредных потерь.

В результате исследования природы наведенных потерь установлено, что они являются комплексными для красителей различных классов. Как известно, при микросекундных накачках определяющую роль играет триплет-триплетное поглощение [1–3]. Однако при длительностях накачки 1–2 мкс его влияние несущественно. Автор полагает, что основную роль в рассматриваемом случае играет поглощение излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней с образованием долго- и коротковолновую областей, которые поглощают в области усиления, но в генерации не участвуют.

Исследование кинетики люминесценции красителя DCM показало, что еще одной причиной появления наведенных потерь выступает нелинейное рассеяние излучения в растворе красителя, которое возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся в результате тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющем растворе красителя.

При микросекундных длительностях накачки нельзя не учитывать также термооптические искажения активной среды лазера [14; 15]. Эксперименты по зондированию наведенных потерь, а также пикосекундная спектроскопия подтвердили их появление в определенных спектральных интервалах микросекундного когерентного возбуждения.

Оптимизация спектрального состава накачки позволит существенно повысить эффективность генерации микросекундных лазеров на красителях, которые в настоящее время применяются в биомедицинских приложениях, например для лечения сосудистых поражений кожи и лазерной литотрипсии [16; 17].

Библиографические ссылки

1. Артемьев НМ, Батище СА, Борткевич АВ, Еременко АС, Малинин БГ, Мостовников ВА и др. Высокоэффективный лазер-преобразователь на растворах красителей микросекундной длительности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1987; 47(5):719–723.
2. Батище СА, Мостовников ВА, Тарковский ВВ. Широкодиапазонный лазер на красителях микросекундной длительности с двухкаскадным возбуждением. *Квантовая электроника*. 1995;22(7):651–652.
3. Батище СА, Мостовников ВА, Тарковский ВВ. Исследование усилительных схем лазеров на красителях микросекундной длительности с двухступенчатым возбуждением. *Приборы и техника эксперимента*. 1995;4:130–137.
4. Батище СА, Ганжа ВА, Мостовников ВА, Малевич НА, Перлов ДИ, Шифрин ВП. Исследование работы лазерной системы на растворах красителей при накачке наносекундными импульсами излучения высокой мощности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1983;39(6):934–938.
5. Тарковский ВВ, Курстак ВЮ, Ануфрик СС. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2002; 69(6):747–750.
6. Тарковский ВВ, Курстак ВЮ, Ануфрик СС. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке. *Квантовая электроника*. 2003;33(10):869–875.
7. Дзюбенко МИ, Науменко ИГ, Пелипенко ВП, Солдатенко СЕ. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким КПД. *Письма в ЖЭТФ*. 1973;18(1):43–46.
8. Рубинов АН, Томин ВИ. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение. В: Мириманов РГ, редактор. *Радиотехника*. Москва: ВИНИТИ; 1976. с. 5–127 (Итоги науки и техники; том 9).
9. Батище СА, Ганжа ВА, Мостовников ВА, Перлов ДИ, Шифрин ВП. Спектральные характеристики поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей. В: *Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение. Тезисы Третьей Всесоюзной конференции; 10–12 сентября 1980 г.; Ужгород, Россия*. Минск: Институт физики АН БССР; 1980. с. 233–235.
10. Батище СА, Гурленя ВИ, Малевич НА, Мостовников ВА, Мышалов ПИ, Татур ГА. Особенности создания мощных широкодиапазонных лазерных систем на основе растворов красителей. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1986;44(2):214–219.
11. Батище СА, Малевич НА, Мостовников ВА. К механизму нелинейного рассеяния излучения наносекундной длительности в растворах красителей. В: Рубанов АС, редактор. *Обращение волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах. Материалы II Всесоюзной конференции; 27–29 октября 1989 г.; Минск (Раубичи), Беларусь*. Минск: Институт физики АН БССР; 1990. с. 339–344.
12. Малевич НА. *Широкодиапазонные импульсно-периодические лазерные системы на основе лазера на АИГ: Nd³⁺ с обращением волнового фронта* [диссертация]. Минск: [б. и.]; 1993. 245 с.
13. Muller A, Schulz-Henning J, Tashiro H. Excited state absorption of 1,3,3,1',3',3'-hexamethylindotricarbocyanine iodide: a quantitative study by ultrafast absorption spectroscopy. *Applied Physics*. 1977;12(4):333–339. DOI: 10.1007/BF00886035.
14. Тарковский ВВ, Ануфрик СС, Курстак ВЮ. Влияние наведенных потерь на спектральную эффективность генерации родамина 6Ж при микросекундной когерентной накачке. *Квантовая электроника*. 2021;51(6):525–532.
15. Ануфрик СС, Дзюбенко МИ, Николаев СВ, Пожар ВВ, Сазонко ГГ, Тарковский ВВ. Влияние длины волны возбуждения на генерационные характеристики лазеров на красителях с когерентной накачкой. *Известия Национальной академии наук Беларусь. Серия физико-математических наук*. 2013;2:111–117.

16. Vejjabhinanta V, Singh A, Charoensawad R, Nouri K. Laser and light therapies for acne. In: Nouri K, editor. *Lasers in dermatology and medicine*. London: Springer; 2012. p. 187–192. DOI: 10.1007/978-0-85729-281-0.
17. Платонова ДВ, Замятинова ВА, Дымов АМ, Коваленко АА, Винаров АЗ, Минаев ВП. Лазерная литотрипсия. Урология. 2015;6:116–121.

References

1. Artemiev NM, Batishche SA, Bortkevich AV, Eremenko AS, Malinin BG, Mostovnikov VA, et al. [Highly efficient microsecond dye solution laser converter]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1987;47(5):719–723. Russian.
2. Batishche SA, Mostovnikov VA, Tarkovsky VV. [Wide-range microsecond dye laser with two-stage excitation]. *Kvantovaya elektronika*. 1995;22(7):651–652. Russian.
3. Batishche SA, Mostovnikov VA, Tarkovsky VV. [Investigation of amplifying circuits of microsecond dye lasers with two-stage excitation]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 1995;4:130–137. Russian.
4. Batishche SA, Ganzha VA, Mostovnikov VA, Malevich NA, Perlov DI, Shifrin VP. [Investigation of the operation of a laser system based on dye solutions pumped by nanosecond high-power radiation pulses]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1983;39(6):934–938. Russian.
5. Tarkovsky VV, Kurstak VYu, Anufrik SS. [Dependence of the generation efficiency on the excitation frequency during pumping of a solution of rhodamine 6G by microsecond laser pulses]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 2002;69(6):747–750. Russian.
6. Tarkovsky VV, Kurstak VYu, Anufrik SS. [Anomalous dependence of the generation characteristics of dye solutions on the spectral composition of the exciting radiation during microsecond coherent pumping]. *Kvantovaya elektronika*. 2003;33(10):869–875. Russian.
7. Dzyubenko MI, Naumenko IG, Pelipenko VP, Soldatenko SE. [Visible dye laser with high efficiency]. *Pis'ma v ZhETF*. 1973; 18(1):43–46. Russian.
8. Rubinov AN, Tomin VI. [Optical quantum generators and their applications]. In: Mirimanov RG, editor. *Radiotekhnika* [Radiotronics]. Moscow: Russian Institute for Scientific and Technical Information; 1976. p. 5–127 (Itogi nauki i tekhniki; volume 9). Russian.
9. Batishche SA, Ganzha VA, Mostovnikov VA, Perlov DI, Shifrin VP. [Spectral characteristics of absorption in the channel of excited singlet levels for ethanol solutions of coumarin, rhodamine and oxazine dyes]. In: *Lazery na osnove slozhnykh organicheskikh soedinenii i ikh primenenie. Tezisy Tret'ei Vsesoyuznoi konferentsii; 10–12 sentyabrya 1980 g.; Uzhgorod, Rossiya* [Lasers based on complex organic compounds and their applications. Abstracts of the 3rd All-Union conference; 1980 September 10–12; Uzhgorod, Russia]. Minsk: Institute of Physics of the Academy of Sciences of the BSSR; 1980. p. 233–235. Russian.
10. Batishche SA, Gurlenya VI, Malevich NA, Mostovnikov VA, Myshalov PI, Tatur GA. [Peculiarities of creating high-power wide-range laser systems based on dye solutions]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1986;44(2):214–219. Russian.
11. Batishche SA, Malevich NA, Mostovnikov VA. [On the mechanism of non-linear scattering of nanosecond radiation in dye solutions]. In: Rubanov AS, editor. *Obrashchenie volnovogo fronta lazernogo izlucheniya v nelineinykh sredakh. Materialy II Vsesoyuznoi konferentsii; 27–29 oktyabrya 1989 g.; Minsk (Raubichi), Belarus'* [Reversal of the wave front of laser radiation in non-linear media. Materials of the 2nd All-Union conference; 1989 October 27–29; Minsk (Raubichi), Belarus]. Minsk: Institute of Physics of the Academy of Sciences of the BSSR; 1990. p. 339–344. Russian.
12. Malevich NA. *Shirokodiapazonnye impul'sno-periodicheskie lazernye sistemy na osnove lazera na AIG : Nd³⁺ s obrashcheniem volnovogo fronta* [Wide-range repetitively pulsed laser systems based on a YAG : Nd³⁺ laser with wavefront conjugation] [dissertation]. Minsk: [s. n.]; 1993. 245 p. Russian.
13. Muller A, Schulz-Henning J, Tashiro H. Excited state absorption of 1,3,3,1',3',3'-hexamethylindotricarbocyanine iodide: a quantitative study by ultrafast absorption spectroscopy. *Applied Physics*. 1977;12(4):333–339. DOI: 10.1007/BF00886035.
14. Tarkovsky VV, Anufrik SS, Kurstak VYu. [Influence of induced losses on the spectral efficiency of rhodamine 6G generation under microsecond coherent pumping]. *Quantum Electronics*. 2021;51(6):525–532. Russian.
15. Anufrik SS, Dzyubenko MI, Nikolaev SV, Pozhar VV, Sazonko GG, Tarkovsky VV. [Influence of the excitation wavelength on the generation characteristics of coherently pumped dye lasers]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics Series*. 2013;2:111–117. Russian.
16. Vejjabhinanta V, Singh A, Charoensawad R, Nouri K. Laser and light therapies for acne. In: Nouri K, editor. *Lasers in dermatology and medicine*. London: Springer; 2012. p. 187–192. DOI: 10.1007/978-0-85729-281-0.
17. Платонова ДВ, Замятинова ВА, Дымов АМ, Коваленко АА, Винаров АЗ, Минаев ВП. Лазерная литотрипсия. Урология. 2015;6:116–121. Russian.

Получена 17.01.2022 / исправлена 11.02.2022 / принята 13.02.2022.
Received 17.01.2022 / revised 11.02.2022 / accepted 13.02.2022.