

ОСЦИЛЛЯТОРНАЯ МОДЕЛЬ СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЫ В АНИЗОТРОПНОЙ ТЕОРИИ УСИЛИТЕЛЕЙ И ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ*

OSCILLATOR MODEL OF COMPLEX MOLECULE IN THE ANISOTROPIC THEORY OF DYE AMPLIFIERS AND LASERS*

К. И. Рудик, О. И. Ярошенко

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова**

(Поступила в редакцию 24 апреля 1978 г.)

The results of experimental investigation of polarized light amplification in the dye amplifiers are presented. They show that in general case the polarization of amplified (stimulated) light does not coincide with that of the initial (stimulating) light. Also the dependence of dye laser light polarization upon the pumping laser light polarization is given for two cases: excitation into the first and second dye absorption spectrum band. The theory proposed is based upon the oscillator model of complex organic molecule, the polarizability tensor is taken as the primary molecular optical characteristic. The susceptibility tensor is used for the description of dye solution, i.e. this solution is regarded as quasicrystal. Theory and experiments are in good agreement.

1. Введение

Для описания процессов поглощения и испускания света сложными органическими молекулами в настоящее время используется осцилляторная модель, сущность которой заключается в рассмотрении молекулы как одного или нескольких несвязанных линейных осцилляторов. Впервые модель сложной молекулы в виде линейного осциллятора, общего для поглощения и испускания, использовалась Лёвшиным и Вавиловым [1]. Впоследствии были рассмотрены различные обобщения этой простейшей осцилляторной модели (например, в [2,3]). Наиболее общая модель — анизотропного, или объёмного осциллятора — рассмотрена Яблоньским [4]. Согласно этой модели поглощение и испускание сложной молекулы описывается двумя тройками связанных с молекулой взаимно орто-

* Dedicated to Professor Aleksander Jabłoński on the occasion of his 80th birthday.

** Address: Belorusskii Tekhnologicheskii Institut im. S. M. Kirova, Minsk, USSR.

гональных линейных независимых осцилляторов. Использование осцилляторной модели оказывается весьма плодотворным при анализе экспериментальных результатов по поляризации люминесценции растворов, при изучении структуры некоторых органических молекул, при изучении миграции энергии в растворах и т.д.

Обнаружение немногим более десяти лет назад возможности усиления и генерации света растворами сложных органических соединений (смотри, например, [5-7]) открыло новые возможности для исследования анизотропии оптических свойств сложных органических молекул. В настоящее время основное внимание исследователей в этой области обращено на изучение и интерпретацию поляризации излучения лазеров на красителях. При этом используется только модель линейного осциллятора, общего для поглощения и испускания [8-12]. В данной работе изложены некоторые аспекты теории усилителей и лазеров на красителях, исходящей из общей модели анизотропного осциллятора, и приведены экспериментальные данные по усилению света в анизотропно усиливающих растворах красителей и по поляризации излучения лазеров на красителях в зависимости от поляризации возбуждающего излучения.

2. Анизотропное усиление в растворах красителей

Существует большое количество люминесцирующих сложных органических соединений, растворы которых способны усиливать свет, если предварительно подвергнуть их действию достаточно интенсивного возбуждающего излучения, частота которого попадает в полосу поглощения этого соединения. Если растворитель достаточно вязкий, то усиление, т.е. увеличение интенсивности зондирующего луча, оказывается анизотропным — зависящим от его поляризации, что обусловлено, очевидно, анизотропией поглощения и испускания света молекулами красителя, а также — ориентационной упорядоченностью возбужденных молекул, возникающей из-за воздействия на раствор направленного возбуждающего излучения. Анизотропное усиление раствора вполне аналогично дихроичному поглощению поляроидных плёнок: оба эффекта являются следствием ориентационной упорядоченности молекул. Различие состоит в том, что в поляроидной плёнке имеет место анизотропное поглощение молекулами, находящимися в основном электронном состоянии, а в нашем случае — анизотропное усиление возбужденными молекулами.

Исходя из указанной аналогии, можно предположить, что при усилении зондирующего света в анизотропно усиливающем растворе красителя должно происходить изменение поляризации зондирующего света подобно тому, как это происходит в поляроидной плёнке. Другими словами, следует ожидать, что поляризация усиленного, т.е. вынужденного, излучения будет отличаться от поляризации усиливаемого (вынуждающего). С другой стороны, в настоящее время считается, что все характеристики вынужденного излучения (в том числе и поляризация) совпадают с соответствующими характеристиками вынуждающего. Ниже приведены результаты выполненного нами эксперимента [13], которые позволяют

сделать выбор между этими противоположными точками зрения в пользу первой, нетрадиционной.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Возбуждающее линейно поляризованное (по z) излучение создаёт в кювете с раствором красителя область усиления, через которую в поперечном направлении пропускается линейно поляризованный

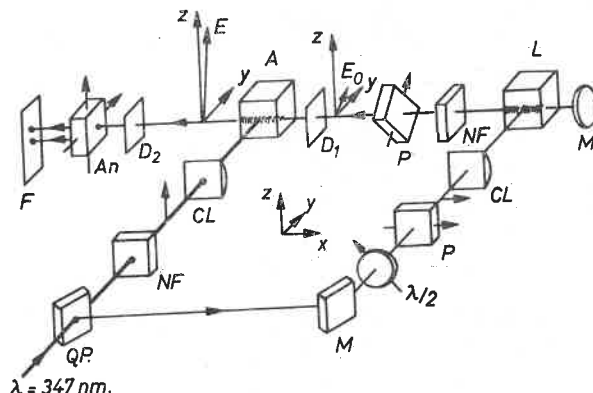


Рис. 1. Схема установки для исследования анизотропии усиления раствора красителя; А — оптический усилитель на растворе красителя (интенсивность сфокусированного возбуждающего излучения около 20 МВт/см^2 ; усиливающий объём примерно $1 \times 1 \times 10 \text{ мм}^3$); L — лазер (на растворе того же красителя), являющийся источником зондирующего луча; QP — кварцевая пластинка; M — зеркала; NF — нейтральные светофильтры; P — поляризаторы; An — анализатор; диафрагмы: D₁ служит для ограничения сечения луча, D₂ — для устранения засветки фотоплёнки (F) усиленной люминесценцией усилителя

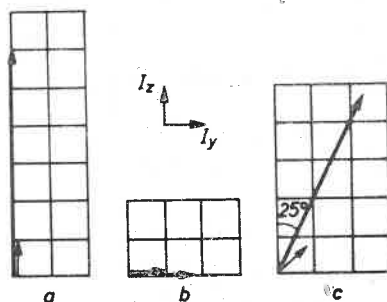


Рис. 2. Поляризация и интенсивность излучения на выходе из усилителя при трёх различных поляризациях на входе. По осям координат отложены интенсивности компонент, пропускаемых анализатором; длина вектора пропорциональна интенсивности света, его ориентация указывает положение плоскости поляризации. За единицу измерения интенсивности на каждой диаграмме взята интенсивность зондирующего луча на входе в усилитель

или неполяризованный зондирующий луч. Регистрируются интенсивности y - и z -компонент излучения, пропущенных анализатором. Грани кюветы усилителя проверялись на отсутствие эффектов двулучепреломления или гиротропии.

Мы обнаружили, что поляризация зондирующего луча на выходе из усилителя совпадает с поляризацией на входе только в двух случаях: если зондирующий

луч линейно поляризован по y или z (рис. 2а, б). Если же зондирующий луч линейно поляризован под углом к оси z , то плоскость поляризации усиленного луча поворачивается. Причём, если частота возбуждающего излучения попадает в длинноволновую полосу поглощения красителя (краситель 1), то поворот происходит в сторону оси z (рис. 2с), а если накачка осуществляется во вторую полосу поглощения (краситель 2), — то в сторону оси y .

Интерпретацию этого явления можно дать, рассматривая раствор как своего рода усиливающий кристалл. Из эксперимента следует, что линейно поляризованные по y или z световые волны (будем называть их поляризационными модами) распространяются вдоль x без изменения своей поляризации и имеют различные коэффициенты усиления k_y и k_z . Усиление поляризационных мод можно представить происходящим по закону

$$I_\alpha = I_{\alpha 0} \exp \{k_\alpha l\}, \quad \alpha = y, z, \quad (1)$$

где l — длина пути, пройденного в растворе; $I_{\alpha 0}$, I_α — интенсивности поляризационных мод на входе и выходе из усилителя.

Чтобы получить качественную картину усиления произвольно поляризованного луча необходимо представить, что, попадая в усиливающий раствор, зондирующий луч расщепляется на две линейно поляризованные в ортогональных направлениях моды, каждая из которых затем усиливается со своим амплитудным коэффициентом усиления $k_\alpha/2$ и распространяется со своей фазовой скоростью, а на выходе из раствора обе волны складываясь, дают результирующий усиленный световой луч, поляризация которого зависит от разницы коэффициентов усиления мод (амплитудной анизотропии раствора) и разницы фазовых скоростей (фазовой анизотропии). Математически это записывается следующим образом

$$E_\alpha = E_{\alpha 0} \exp \left\{ \frac{1}{2} k_\alpha l \right\} \exp \{i\varphi_\alpha\}, \quad (2)$$

где $E_{\alpha 0}$, E_α — компоненты разложения электрического поля световой волны на входе и выходе из усилителя по поляризационным модам; φ_α — некоторые фазы.

Нетрудно видеть, что выражение (2) описывает поворот плоскости поляризации линейно поляризованного зондирующего света, наблюдавшееся экспериментально, если фазовая анизотропия раствора (разница фаз φ_α) пренебрежимо мала. Действительно, если на входе излучение линейно поляризовано (под углом φ_0 к оси z), то $E_{\alpha 0}$ и E_α будут действительными величинами и на выходе из усилителя зондирующее излучение станет линейно поляризованным, но под другим углом, φ , к оси z , определяемым из соотношения

$$\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \varphi_0 \exp \{(k_y - k_z)l/2\}. \quad (3)$$

Можно проверить соответствие результата, приведенного на рис. 2с, полученному соотношению. Из рис. 2а, б с помощью (1) можно получить: $k_z l = 1,85$, $k_y l = 0,60$. Тогда при $\varphi_0 = 45^\circ$ получим из (3) $\varphi = 28^\circ$, что близко к экспериментальному значению. Таким образом, приведенные упрощённые теоретические сообра-

жения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Более строгое описание анизотропно усиливающего раствора дано в следующем разделе.

Поляризация излучения на выходе из усилителя при неполяризованном сигнале на входе иллюстрируется рис. 3. Эффект поляризации выражен относительно слабо ввиду того, что усилитель обеспечивал увеличение интенсивности только

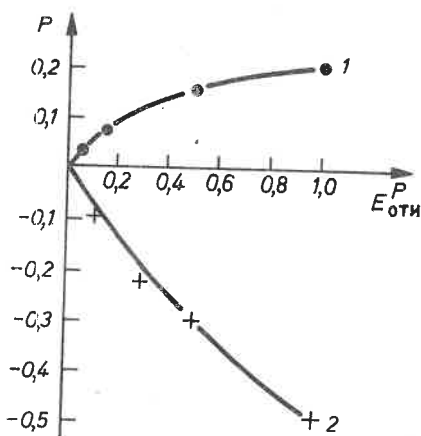


Рис. 3. Поляризация зондирующего луча на выходе из усилителя при неполяризованном излучении на входе в зависимости от энергии накачки (в относительных единицах) усилителя: 1 — 3-амино-N-метилфталимид в глицерине; 2 — родамин 6G в глицерине. (Длина волны накачки $\lambda_p = 347$ нм попадает для первого вещества в длинноволновую полосу поглощения; для второго — во вторую полосу)

в несколько раз. В усилителях с усилением за проход в 10^2 раз или в многопроходных усилителях, по-видимому, нетрудно будет получить линейно поляризованный сигнал на выходе при неполяризованном сигнале на входе, т.е. использовать усиливающие растворы красителей как спектрально селективные усиливающие поляризаторы.

3. Возбужденный раствор красителя — кристалл

Для описания оптических свойств сложных органических молекул будем использовать модель анизотропного осциллятора, однако сделаем это в форме несколько отличающейся от традиционной, а именно: будем моделировать молекулу не набором несвязанных линейных осцилляторов, а будем рассматривать её как систему связанных зарядов, способную поляризоваться при наложении внешнего электрического поля световой частоты. Основной оптической характеристикой молекулы при таком подходе будет тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$. В общем случае это комплексная функция частоты ω приложенного поля: $\hat{\alpha} \equiv \hat{\alpha}'(\omega) + i\hat{\alpha}''(\omega)$. Наше внимание будет в основном обращено на мнимую часть которая описывает поглощение или вынужденное испускание (в зависимости от её знака). Тензора

поляризуемости молекул, находящихся в различных энергетических состояниях, различны. Так молекулы, находящиеся в основном электронном состоянии, свет оптических частот могут только поглощать, а возбуждённые молекулы могут поглощать свет в одной спектральной области и усиливать его в другой.

Для описания оптических свойств раствора используем понятие восприимчивости среды. Ориентационная упорядоченность молекул красителя, возникающая под действием возбуждающего излучения, обуславливает тензорный характер вклада, вносимого в восприимчивость молекулами красителя. Вклад молекул растворителя считаем изотропным. Обозначим его $\chi_0 \hat{u}$, где $\hat{u}$ — единичный тензор.

Нетрудно записать соотношение, позволяющее по известному ориентационному распределению молекул красителя и по известному тензору поляризуемости вычислять тензор восприимчивости раствора. Пусть в растворе имеются несколько сортов молекул, т.е. с различными поляризуемостями (например, возбуждённые и невозбуждённые молекулы). Обозначим: Ω — совокупность трёх углов Эйлера ϑ, φ, ψ , характеризующих ориентацию связанной с молекулой (молекулярной) системы координат x^m, y^m, z^m относительно лабораторной — x, y, z ; $\hat{\alpha}_s^m$ — тензор поляризуемости молекул s -го сорта в молекулярной системе координат; $n_s(\Omega)$ — число молекул s -го сорта в единице объёма в расчёте на единичный телесный угол, имеющих ориентацию Ω . Тогда выражение для тензора восприимчивости раствора запишется в следующем виде

$$\hat{\chi} = \chi_0 \hat{u} + \sum_s \int_{\Omega} \hat{T}_{\Omega} \hat{\alpha}_s^m \hat{T}_{\Omega}^{-1} n_s(\Omega) d\Omega. \quad (4)$$

Здесь $(\hat{T}_{\Omega})_{ij} \equiv \cos(i, j^m)$ — матрица преобразования молекулярной системы координат, имеющей ориентацию Ω , в лабораторную ($i, j = x, y, z$); $\hat{T}_{\Omega}^{-1}$ — обратная матрица.

Описывая раствор тензором, мы тем самым рассматриваем его как кристалл (в оптическом отношении). Следует отметить, что, в отличие от действительных кристаллов, в нашем случае анизотропия обусловлена не пространственным, а ориентационным упорядоченным расположением анизотропных молекул.

Дальнейшей задачей теории является нахождение поляризации и коэффициентов усиления, отвечающих обоим поляризационным модам. Это нетрудно сделать, если учесть симметрию задачи, в силу которой тензор восприимчивости в лабораторной системе координат (рис. 1) в общем случае произвольно поляризованного возбуждающего излучения, направленного по y , имеет вид:

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{13} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{13} & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix}.$$

Подставляя тензор восприимчивости такого вида в уравнения Максвелла и формально отыскивая решения в виде плоских гармонических волн, нетрудно показать, что при условии малости вклада молекул красителя в восприимчивость раствора

(которое обычно выполняется) по сравнению с вкладом молекул растворителя, решениями для направления распространения по x являются линейно поляризованные по y и z волны, — в соответствии с экспериментом, а коэффициенты усиления обеих волн связаны с мнимыми частями компонент тензора восприимчивости следующим образом

$$k_y \simeq -(\omega/cn_0)\chi''_{22}, \quad k_z \simeq -(\omega/cn_0)\chi''_{33}, \quad (5)$$

где n_0 — показатель преломления растворителя.

Чтобы воспользоваться этими формулами, необходимо знать ориентационное распределение возбуждённых молекул (оно может быть найдено с помощью метода скоростных уравнений, смотри ниже) и задаться определённой моделью молекулы, т.е. видом тензора $\hat{\alpha}^m$. При соответствующем выборе молекулярной системы координат моделям анизотропного, плоского и линейного осцилляторов отвечают, соответственно:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Заметим, что от мнимых частей поляризуемостей можно перейти к более употребимым в современной лазерной литературе сечениям переходов с помощью соотношения: $\sigma = |(\omega/cn_0)\bar{\alpha}''|$, где $\bar{\alpha}''$ — усреднённая по ориентациям величина. Используя эту связь, можно показать, что общее выражение (4) совместно с (5) приводит к обычному выражению, записываемому из наглядных соображений, для модели линейного осциллятора [8–10, 12]:

$$k_\alpha = 3\sigma_e \int n_2(\Omega) \cos^2(d_e, \alpha) d\Omega, \quad \alpha = y, z, \quad (7)$$

где индекс 2 обозначает возбуждённые молекулы; σ_e — сечение вынужденного испускания; d_e — вектор, описывающий ориентацию осциллятора испускания. Если в (7) подставить $n_2(\Omega) \sim \cos^2 \vartheta$ (накачка линейно поляризована по z) и $\cos^2(d_e, y) = \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$, $\cos^2(d_e, z) = \cos^2 \vartheta$, то получим $k_z/k_y = 3$, что согласуется с вышеприведёнными значениями, полученными из рис. 2а, б.

4. Поляризационные характеристики лазера на красителе

Будем рассматривать лазеры на красителях, возбуждаемые в поперечном к оси резонатора направлении (как, например, лазер на рис. 1). Если в резонаторе лазера отсутствуют другие анизотропные элементы, кроме кюветы с активным раствором, то остаётся в силе сделанный выше вывод о том, что моды линейно поляризованы по y и z . Их можно рассматривать как два независимых потока излучения, если спектр генерации достаточно широк (что обычно имеет место).

Математическое описание лазера на красителе может быть дано с помощью скоростных уравнений. При этом используется модель энергетических уровней сложной молекулы, предложенная Яблонским [14]. Мы здесь используем упро-

щённую модель, включающую только основное и первое возбуждённое синглетное состояния, и не учитывающую триплетные состояния. Скоростные уравнения записываются как обобщение используемых в изотропном приближении уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_2(\Omega) = [N/(8\pi^2) - n_2(\Omega)] R_a(t, \Omega) \\ - n_2(\Omega) [\tau_f^{-1} + R_e(t, \Omega, I_y, I_z)], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} I_\alpha = v_{ef} [k_\alpha - k_l] I_\alpha + L_\alpha, \quad \alpha = y, z, \quad (9)$$

где N — концентрация красителя; τ_f — флуоресцентное время жизни возбуждённого состояния; v_{ef} равно скорости света, умноженной на отношение длины активного раствора к расстоянию между зеркалами резонатора; k_l — коэффициент потерь; L_α учитывает люминесценцию. Броуновское вращательное движение не учитывается, — растворитель предполагается вязким. Угловые зависимости скоростей поглощения R_a и вынужденного испускания R_e запишем для модели молекулы красителя в виде двух несовпадающих линейных осцилляторов поглощения и испускания (угол между ними — ξ) для накачки линейно поляризованным под некоторым углом η к оси z излучением. Ось z^m выберем по осциллятору испускания (её ориентацию задают углы ϑ, φ), а ось y^m выберем так, чтобы осциллятор поглощения лежал в плоскости $y^m z^m$. Тогда

$$\begin{aligned} R_a = 3\sigma_a I_p \{ \sin \eta [\cos \xi \sin \vartheta \cos \varphi + \sin \xi (\sin \varphi \sin \psi \\ + \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi)] + \cos \eta [\cos \xi \cos \vartheta - \sin \xi \sin \vartheta \cos \psi] \}^2, \end{aligned}$$

$$R_e = 3\sigma_e (I_y \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + I_z \cos^2 \vartheta).$$

I_p — интенсивность накачки, σ_a — сечение поглощения. Система уравнений (8)–(9) позволяет рассчитать динамику генерации с учётом поляризации накачки и генерируемого излучения [12].

На рис. 4 приведены результаты расчётов зависимостей степени поляризации генерируемого излучения $P = (I_z - I_y)/(I_z + I_y)$ от угла η (поляризационные диаграммы) для моделей параллельных и ортогональных осцилляторов поглощения и испускания ($\xi = 0$ и 90°) для стационарной накачки. Для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные при накачке второй гармоникой рубинового лазера в длинноволновую и коротковолновую (вторую) полосы поглощения красителей. Как видно, соответствие теории с экспериментом удовлетворительное.

Динамические расчёты [12] показывают, что сначала лазер генерирует линейно поляризованное излучение. Это обусловлено тем, что в предгенерационный период имеется разница коэффициентов усиления поляризационных мод ($k_z/k_y = 3$ для модели параллельных и $k_y/k_z = 2$ для модели ортогональных осцилляторов), по-

этому интенсивность одной из мод растёт быстрее и происходит быстрая поляризация усиленной люминесценции. При установлении квазистационарного режима генерации ($k_y \approx k_z \approx k_l$) степень поляризации устанавливается на некотором постоянном значении, зависящем от поляризации накачки и кратности превышения порога M . Указанное поведение приводит к тому, что интегральные за импульс

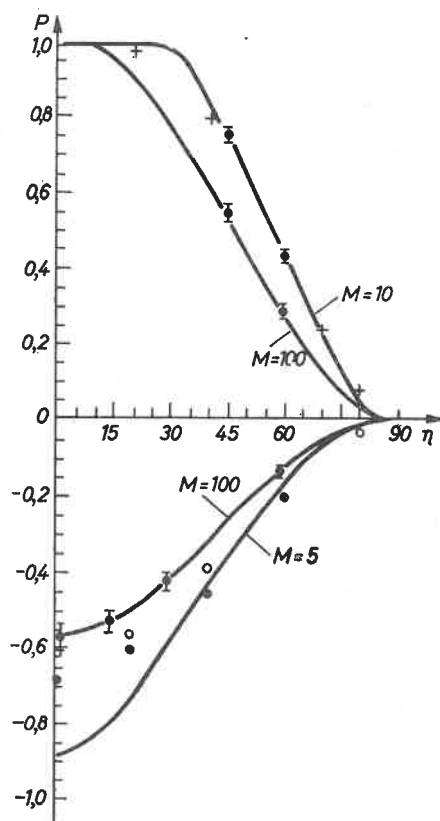


Рис. 4. Поляризационные диаграммы при разных кратностях превышения порога M . Сплошные кривые — расчёт для моделей параллельных ($P > 0$) и ортогональных ($P < 0$) линейных осцилляторов поглощения и испускания. Вертикальные отрезки указывают диапазон изменения степени поляризации при изменении коэффициента потерь от 0,1 до 1 см^{-1} . Экспериментальные точки: + — 3-амино-N-метилфталимид в глицерине ($M \approx 20$); $\circ$, $\bullet$ — родамин 6G в глицерине ($M \approx 80$) и 10, соответственно)

значения степени поляризации, регистрируемые в эксперименте, оказываются выше стационарных значений. Однако при увеличении кратности превышения порога это различие уменьшается, поскольку имеется общая закономерность, состоящая в том, что при увеличении M степень поляризации стремится к некоторому предельному наименьшему значению. Это предельное значение зависит практически только от угла η и от оптической анизотропии молекулы, что позволит, по-видимому, использовать метод лазерных поляризационных диаграмм наряду

с аналогичным люминесцентным методом для изучения анизотропии поглощения и испускания сложных органических молекул.

Приведенные теоретические результаты и их сопоставление с экспериментом свидетельствуют о возможности использования в теории усилителей и лазеров на красителях модели молекулы в виде анизотропного осциллятора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Л. Лёвшин, С. И. Вавилов, *Z. Phys.* **16**, 135 (1923).
- [2] В. Л. Лёвшин, *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ*, М.-Л., ГИТТЛ, 1951.
- [3] П. П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*, Физматгиз, Москва 1959.
- [4] A. Jabłoński, *Z. Phys.* **96**, 236 (1935); *Bull. Acad. Pol. Sci.* **8**, 265 (1960); *Postępy Fizyki* **18**, 665 (1967).
- [5] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, *УФН* **95**, 45 (1968).
- [6] М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер, *УФН* **105**, 521 (1971).
- [7] *Лазеры на красителях*, под ред. Ф. П. Шефера, Мир, Москва 1976.
- [8] А. Н. Севченко, А. А. Ковалёв, В. А. Пилипович, Ю. В. Развин, *ДАН СССР* **179**, 562 (1968); **187**, 1039 (1969).
- [9] Л. Г. Пикулик, К. И. Рудик, А. И. Максимов, *Acta Phys. Chem. Szeged* **23**, 77 (1977).
- [10] A. Łempicki, *Acta Phys. Pol.* **A50**, 179 (1976).
- [11] D. W. Phillion, D. J. Kuizenga, A. E. Siegman, *J. Chem. Phys.* **61**, 3828 (1974).
- [12] Л. Г. Пикулик, О. И. Ярошенко, *Ж. прикл. спектроскопии* **27**, 53 (1977); **27**, 231 (1977).
- [13] О. И. Ярошенко, К. И. Рудик, *Письма в ЖТФ* **3**, 416 (1977).
- [14] A. Jabłoński, *Nature* **131**, 839 (1933); *Z. Phys.* **94**, 38 (1935).