

второй гармоники ППГС равна $\tau_{2\omega, \text{ППГС}} = 14 \pm 1$ пс, отсюда $\tau_{\text{ППГС}} = 20 \pm 2$ пс ($\tau_{\text{ППГС}} = \sqrt{2} \cdot \tau_{2\omega, \text{ППГС}}$).

На рис. 2, в представлена интенситограмма формы импульса при сильном энергообмене ($\approx 15\%$). Длительность импульса второй гармоники $\tau_{2\omega, \text{ППГС}} = 20 \pm 3$ пс, $\tau_{\text{ППГС}} = 28 \pm 5$ пс. При сильном взаимодействии асимметрия формы импульса сохраняется. Асимметрия формы и уширение длительности импульса являются следствием перехода ППГС в нелинейный режим работы, в котором оказывается форма импульса накачки. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими рассуждениями работ [7, 8]. Также отметим, что при слабом энергообмене разброс длительностей импульсов ППГС становится в 4—5 раз больше, чем в случае сильного энергообмена. Таким образом, данные, приведенные нами о длительности импульсов, соответствуют наиболее вероятным.

В заключение отметим, что прямые измерения длительности и формы импульсов ППГС выявили характерные особенности работы ППГС, которые следует учитывать в спектроскопических исследованиях. В тех случаях, когда временное разрешение не является существенным фактором, нам более выгоден нелинейный режим ППГС, обеспечивающий большой энергообмен и стабильную работу. Когда же нам требуется большое временное разрешение, приходится жертвовать эффективностью преобразования и стабильностью работы ППГС, при этом стабильного сужения длительности не происходит.

1. Р. Данелюс, Г. Дикчюс, В. Кабелка, А. Пискарскас, А. Стабинис, Я. Ясевичюте. *Квантовая электроника*, 4, 2379 (1977).
2. П. Г. Крюков, Ю. А. Матвеец, Д. Н. Никогосян, А. В. Шарков, Е. М. Гордеев, С. Д. Фанченко. *Квантовая электроника*, 4, 211 (1977).
3. Р. Данелюс, Г. Дикчюс, В. Кабелка, А. Пискарскас, А. Стабинис, Я. Ясевичюте. *Литовский физический сб.*, 18, 93 (1978).
4. H. Bergner, V. Brückner, B. Schröder. Proc. of Sec. Int. Symp. Ultrafast Phenomena in Spectroscopy. v. 1, Reinhardtsbrun, 26, 1980.
5. V. Kubeček and others. Proc. of Sec. Int. Symp. Ultrafast Phenomena in Spectroscopy. v. 1, Reinhardtsbrun, 20, 1980.
6. A. N. Kung. *Appl. Phys. Letts.*, 25, 653 (1974).
7. Г. А. Букаускас, В. И. Кабелка, А. С. Пискарскас, А. Ю. Стабинис. *Квантовая электроника*, 1, 522 (1974).
8. M. F. Becker, D. I. Kuizenga, D. W. Phillion, A. E. Siegman. *J. Appl. Phys.*, 45, 3996 (1974).

Ядерный и физико-инженерный факультет
Пражского политехнического института, ЧССР
Институт физики АН Литовской ССР,
Вильнюс

Поступило в редакцию
7 апреля 1983 г.

K. Hamal, V. Kabelka, V. Kubecek. **Direct Measurements of the Picosecond OPO Pulse Duration and Shape.**

An image-converter camera was employed to measure duration and shape of pulses emitted by a single-pass OPO which utilized two KDP crystals and which was pumped by the second harmonic of a passively mode-locked YAG : Nd³⁺ laser (pump pulse duration was 25 ± 3 ps). Under weak energy exchange (energy conversion $\leq 5\%$) shortening of the OPO pulse duration to 20 ± 2 ps was observed and under the strong one ($\sim 15\%$) the OPO pulse duration broadened to 28 ± 5 ps.

«Квантовая электроника», 10, № 10 (1983)

УДК 621.373.3

Г. В. Майер, А. И. Галеева, О. К. Базыль, В. И. Данилова

**РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
АКТИВНЫХ СРЕД ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

С использованием методов квантовой химии проведен расчет сечения вынужденного испускания $\sigma(v)$ и коэффициентов Эйнштейна $B(v)$ для вынужденного испускания ряда замещенных оксазола, оксадиазола, нафталина, пирена и некоторых других молекул. Показано, что введение электрондонорных и фенилэтинильных заместителей в молекулы гетероароматических и ароматических соединений соответственно приводит к значительному увеличению $\sigma(v)$, $B(v)$ и появлению генерационной способности у негенерирующих соединений. Установлен критерий, которому должно удовлетворять значение силы осциллятора электронного перехода генерирующего соединения.

Проблеме расчета характеристик спонтанного излучения (таких, как сила осциллятора электронного $S_1 - S_0$ -перехода f и константа скорости радиационного

распада S_1 -состояния k_{10}) органических молекул с использованием квантово-химических методов посвящено значительное число работ [1—3], где показана целесообразность и достигнута удовлетворительная для большого круга оптических задач точность их расчета. В то же время отсутствуют работы, посвященные использованию квантово-химических методов для расчета характеристик вынужденного излучения, хотя их знание необходимо для проведения исследований генерационной способности многоатомных молекул.

В данном сообщении приводятся результаты расчета сечения вынужденного испускания $\sigma_{10}(\nu)$ и коэффициентов Эйнштейна для вынужденного перехода $B_{10}(\nu)$ с использованием данных квантово-химических расчетов. В качестве объектов выбраны соединения, большинство из которых служат активными средами лазеров на основе органических соединений (ЛОС). Значения $\sigma_{10}(\nu)$ для S_1-S_0 -перехода рассчитывались по формуле [4]:

$$\sigma_{10}(\nu_f) = \left(\ln 2 / 16\pi^3 \right)^{1/2} v^2 k_{10} / (\nu_f^2 \Delta\nu), \quad (1)$$

где $v=c/n$ — скорость света в среде с показателем преломления n ; ν_f — частота максимума интенсивности флуоресценции; $\Delta\nu$ — полуширина спектра флуоресценции. Значения k_{10} рассчитывались с использованием данных квантово-химических расчетов согласно [2, 3]. Экспериментальные значения ν_f и $\Delta\nu$ взяты из тех же работ, в которых приведены экспериментальные значения энергий S_1 -состояний (таблица).

Для расчета коэффициентов Эйнштейна применялась формула [5]:

$$B_{10}(\nu_f) = 8\pi^3 |d_{10}|^2 / 3h^2, \quad (2)$$

где d_{10} — матричный элемент оператора дипольного момента для перехода между S_1 - и S_0 -состояниями, вычисленный в рамках квантово-химического метода.

Данные расчета величин $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$, а также расчетные значения энергии S_1 -состояния и сил осцилляторов S_1-S_0 -перехода приведены в таблице. Необходимо отметить, что к таким же численным значениям приводят расчет $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$ согласно [24]. Квантово-химические расчеты для ряда соединений были проведены нами ранее (см. [6—12]). Расчет соединений № 8, 10 проведен нами методом JNDO с параметризацией [13].

Из таблицы следует, что не существует какой-то четкой корреляции между значениями $\sigma(\nu)$, $B(\nu)$ и энергией S_1 -состояния E_1 . Так, для перилена (№ 17) $E_1 = 23100 \text{ см}^{-1}$, $\sigma(\nu) = 1,34 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $B(\nu) = 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$; для 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3-оксазола (№ 6) $E_1 = 30600 \text{ см}^{-1}$, $\sigma(\nu) = 2,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $B(\nu) = 1,6 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$; для 2,5-дифенилоксазола (№ 2) $E_1 = 32500 \text{ см}^{-1}$, $\sigma(\nu) = 1,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $B(\nu) = 0,94 \times 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$, а для пара-терфенила (№ 19) $E_1 = 36000 \text{ см}^{-1}$, $\sigma(\nu) = 2,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $B(\nu) = 1,3 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$. Таким образом, иногда встречаемое в литературе утверждение о том, что при продвижении из видимой в УФ область спектра сечение вынужденного испускания органических молекул $\sigma(\nu)$ падает, неверно. Величина $\sigma(\nu)$ в большей мере определяется особенностями внутримолекулярного строения, нежели диапазоном спектра.

Из сравнения величин $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$ в рядах оксазолов (№ 1—7), оксадиазолов (№ 8—10), бензоксазолов (№ 11—16), нафталинов (№ 19—22) и пиренов (№ 23—25) видно, что сами базисные молекулы обладают низкими значениями $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$, что согласно [4, 14] делает их неперспективными в генерационном отношении. Введение заместителей приводит к значительному росту $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$. Так, введение электрон-донорных заместителей (OCH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Ph) в молекулы гетероароматических соединений приводит к росту $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$ по мере увеличения степени донорности заместителей. Отметим, что в ряду исследованных гетероциклов наибольшие значения $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$ принадлежат 1,4-ди-(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)-бензолу (№ 6) — эффективной активной среде ЛОС [15].

Введение в чисто ароматические соединения (нафталин, пирен) фенилэтинильных ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) заместителей приводит к очень резкому росту значений $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$. Так, для 1,4-ди(фенилэтинил) бензола (№ 19) $\sigma(\nu) = 3,25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $B(\nu) = 2,1 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$, что является максимальным значением для всего исследованного в настоящем сообщении круга молекул. Необходимо отметить, что существует зависимость $\sigma(\nu)$ и $B(\nu)$ от топологии молекулярной системы. Например, для 3,10-ди(фенилэтинил)пирена (№ 25) $\sigma(\nu) = 2,67 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $B(\nu) = 1,72 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$, а для изомера — 3,8-ди(фенилэтинил)пирена (№ 24) $\sigma(\nu) = 3,25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $B(\nu) = 2,1 \times 10^6 \text{ см}^3/\text{эрд}\cdot\text{с}$. Таким образом, введение фенилэтинильных заместителей в молекулы ароматических соединений может привести к увеличению эффективности активных сред ЛОС, а также к появлению генерационной способности у негенерирующих соединений.

При этом необходимо подчеркнуть, что хотя достоверное заключение о генерационной способности органических соединений можно сделать лишь при рассмотрении целого комплекса спектрально-люминесцентных характеристик (квантового выхода флуоресценции, спектров триплет-триплетного и синглет-синглетного поглощения и др. [14]), большое значение $\sigma(\nu)$ является необходимым условием осуществления генерации красителей из разрешенного S_1 -состояния.

Расчетные значения сечений вынужденного испускания σ (v_f), коэффициентов Эйнштейна для вынужденного испускания B (v_f), энергий S_1 -состояния E_1 и сил осцилляторов $S_1 - S_0$ -перехода f для некоторых ароматических молекул (в скобках указаны экспериментальные значения)

№	Соединение	$E_1 \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹	f	$\sigma \cdot 10^{16}$, см ²	$B \cdot 10^{-6}$, см ⁸ /эрд.с	Лазерная актив- ность
1	Оксазол	46,6 [6]	0,0004	0,001	0,0004	нет
2	2,5-дифенилоксазол	32,2 [6] (32,57 [19])	2,2	1,7	0,94	есть [15]
3	2-(4-метоксифенил)-5-фенил-1,3-оксазол	31,76 [6] (31,75) [19]	1,23	1,74	0,97	есть [15]
4	2-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-1,3-оксазол	30,56 [6] (29,19 [19])	1,25	1,9	1,15	есть [15]
5	2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3-оксазол	30,6 [7]	1,62	2,7	1,6	есть [15]
6	1,4-ди-(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)-бензол	29,4 (27,8 [15])	2,12	2,9	1,8	есть [15]
7	2-(4-пиридинил)-5-фенил-оксазол	32,9	1,18	1,59	0,92	есть [20]
8	Оксадиазол	41,2	0,0005	0,00004	0,0002	нет
9	2,5-дифенилоксадиазол	36,4 [7] (35,46 [15])	1,24	1,76	0,89	есть [15]
10	2, фенил-5-(бифенилил)-1, 3, 4-оксадиазол	[7] (35,46 [15])	1,71	2,59	1,45	есть [15]
11	Бензоксазол	36,46 [3] (37 21)	0,02	0,03	0,015	нет
12	2-фенилбензоксазол	33,64 [3,8]	0,6	1,27	0,64	есть [22]
13	2-(п-метоксифенил)-бензоксазол	33 [8] (32,3 [22])	0,4	1,4	0,73	есть [22]
14	2-(п-аминофенил)-бензоксазол	32,4 [8] (30,7 [22])	0,74	1,48	0,83	есть [22]
15	2-бифенилилбензоксазол	33 (32,2 [22])	1,07	1,93	1,01	есть [22]
16	3,6-диаминофталимид	24,7 [9] (25 [16])	0,24	0,46	0,33	есть [22]
17	Перилен	23,1 [9] (22,8 [23])	0,98	1,34	1,0	есть [15]
18	Пара-терфенил	36,3 [10] (35,7 [15])	1,5	2,6	1,3	есть [15]
19	1,4-ди(фенилэтинил)-бензол	36,3 (34,25 [18])	2,24	3,4	1,7	есть [18]
20	Нафталин	33,36 [11] (32 [17])	0,001	0,002	0,001	нет
21	1,4-ди(фенилэтинил)-нафталин	30,41 (28,0 [11])	1,41	2,33	1,37	есть [11]
22	1,2,7-три (фенилэтинил) нафталин	31,46 [11] (29,5 [11])	0,53	1,07	0,58	есть [11]
23	Пирен	28,8 [12] (28,8 17)	0,0001	0,0001	0,00005	нет
24	3,8-ди(фенилэтинил)-пирен	(24,6 [12])				есть [12]
25	3,10-ди(фенилэтинил)-пирен	25,9 [12] (24,5 [12])	1,62	3,26	2,2	есть [12]
26	2-фенилэтинил-бензоксазол	28,9	1,35	3,2,	1,6	есть
27	1,5-ди(фенилэтинил)-нафталин	31,1	1,29	2,15	1,2	есть
28	2,5-диметоксиоксазол	39,5	0,5	0,7	0,35	есть

В целом, из сравнения величин $\sigma(v)$ и данных по генерационной способности (см. таблицу) видно, что для генерирующих соединений

$$\sigma(v) \gtrsim 0,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad (3)$$

что согласуется с выводами [4, 14]. Однако для подавляющего большинства приведенных в таблице генерирующих соединений характерны достаточно большие значения $\sigma(v)$, заключенные в интервале $(1-3) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Учитывая, что $k_{10} = fE_1^2 / 1,5$ [2, 3] (где f — сила осциллятора $S_1 - S_0$ -перехода), а также (1) и (3), нетрудно установить, что сила осциллятора $S_1 - S_0$ -перехода генерирующих соединений должна удовлетворять неравенству

$$f \gtrsim 10^{-4} \Delta v, \quad (4)$$

где Δv — полуширина спектра флуоресценции. Так, для получения генерации на соединении с $\Delta v = 2000 \text{ см}^{-1}$ (например, 3,6-диаминофталимида (№ 16) [16]) необходимо, чтобы $f \gtrsim 0,20$. Из таблицы видим, что это условие для данного соединения выполняется.

Критерий (4) может быть использован при поиске новых активных сред ЛОС. Так, высокие расчетные значения $\sigma(v)$ и $B(v)$ для соединений № 26—28 позволяют предложить их в качестве новых лазерно-активных сред.

1. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников. *Усп. хим.*, **43**, 2195 (1974).
2. Г. В. Майер. Канд. дисс. СФТИ, Томск, 1979.
3. О. К. Базыль, В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 262 (1980).
4. Г. А. Абакумов, М. М. Местечкин, В. Н. Полтавец, А. П. Симонов. *Квантовая электроника*, **5**, 1975 (1978).
5. А. С. Давыдов. *Квантовая механика*. — М.: Физматгиз, 1963.
6. А. И. Галеева, Г. В. Майер, В. И. Данилова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **36**, 162 (1982).
7. Г. В. Майер, А. И. Галеева. В кн.: Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах. — Томск: Изд. ТГУ, 1981.
8. В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, В. К. Шалаев. *Квантовая электроника*, **8**, 1702 (1981).
9. Г. В. Майер, В. Г. Плотников. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 613 (1980).
10. Г. В. Майер, Т. Н. Копылова, В. И. Данилова. В кн.: Современное состояние теории атомов и молекул. — Вильнюс: Пяргале, 1979, т. 2, с. 47.
11. О. К. Базыль, Г. В. Майер, Т. Н. Копылова, В. И. Данилова, В. К. Чайковский. *Журн. прикл. спектроскопии*, **35**, 259 (1981).
12. О. К. Базыль, Г. В. Майер, Т. Н. Копылова, В. И. Данилова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **37**, 80 (1982).
13. В. Я. Артиухов, А. И. Галеева. *Изв. вузов СССР. Сер. Физика*, **4**, 124 (1981).
14. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. *УФН*, **95**, 45 (1968).
15. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей/Под. ред. Б. И. Степанова. — Минск: Наука и техника, 1977.
16. Н. А. Борисевич. Воздужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. — Минск: Наука и техника, 1967.
17. Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. — М.: Химия, 1971.
18. Л. А. Баркова, В. В. Грузинский, В. И. Данилова и др. *Квантовая электроника*, **8**, 1728 (1981).
19. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. Органические люминофоры. — Л.: Химия, 1976.
20. J. Lee, A. Robb. *IEEE J. QE-16*, 777 (1979).
21. A. Reiser, L. Leyshou, D. J. Saunders. *AC. S.*, **94**, 2414 (1972).
22. Т. Н. Копылова. Канд. дисс. СФТИ, Томск, 1981.
23. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules/Ed.J. Berlman. — N.Y., Acad. Press, 1971.
24. Лазеры на красителях/Под. ред. Ф. П. Шефера. — М.: Мир, 1976.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском государственном университете

Поступило в редакцию
21 декабря 1982 г.

G. V. M a i e r , A. I. G a l e e v a , O. K. B a z y l ' , T. V. I. D a n i l o v a
Quantum-Chemical Calculations of Certain Characteristics of the Stimulated Emission From
Active Media of Lasers Utilizing Organic Compounds.

Quantum chemistry methods have been employed to calculate the stimulated emission cross section $\sigma(v)$ and the Einstein coefficient $B(v)$ for stimulated emission of a number of substitutes of oxazole, oxadiazole, naphthalene, pyrene and some other molecules. It is shown that introduction of electron-donor and phenylethyne substituents into the molecules of heteroaromatic and aromatic compounds respectively results in drastic rise of $\sigma(v)$ and $B(v)$ and in an appearance of lasing ability in nonlasing compounds. A criterion is established which should be met by the value of the oscillator force of the electronic transition of the lasing compound.