

ГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. С. Смирнов, Ю. Е. Забиякин и Н. Г. Бахшеев

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов родамина 6Ж в бинарных водно-органических растворителях. Показано, что при содержании органической компоненты в растворителе 30% и выше процесс агрегации красителя выражен весьма слабо и практически не оказывает влияния на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов. Вместе с тем большое общее содержание воды в растворе благоприятствует снижению введенных неселективных потерь. Все это позволяет обеспечить увеличение выходной энергии генерации родамина 6Ж по сравнению с чисто органическим растворителем более чем в 2 раза.

1. Несмотря на высокий порог генерации растворов родамина 6Ж в воде, отмечавшийся в ряде работ [1-3], интерес к воде как растворителю для жидкостных лазеров остается достаточно высоким. Это связано с тем, что вода обладает весьма малым значением температурного коэффициента показателя преломления, от которого в значительной мере зависит величина термооптических искажений резонатора в процессе генерации, а следовательно, как энергия генерируемого излучения, так и его расходимость. Основной причиной, препятствующей получению эффективной генерации света водными растворами родамина 6Ж, является ассоциация красителя [2-4]. Следовательно, задача сводится к созданию условий, обеспечивающих значительное уменьшение степени ассоциации, т. е. разрушение димеров. Так, авторам работы [3], использовавшим для этой цели детергенты (ацетамид и поверхностно активные вещества), удалось уменьшить расходимость излучения лазера на красителе в 4 раза, однако энергия генерации оказалась при этом чрезвычайно низкой.

В работе [5] спектральными методами было показано, что ряд органических растворителей обладает сильным дезагрегирующим действием даже при преобладающем количестве воды. Учитывая последнее, представляло интерес исследовать влияние состава смешанных водно-органических растворителей на энергетические характеристики лазера на растворе родамина 6Ж. В качестве органических компонент нами использовались уксусная кислота, изопропиловый спирт и диметилформамид.

2. Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных. Известно, что полоса поглощения димеров родамина 6Ж намного шире мономерной, связанной с переходом в первое возбужденное электронное состояние, а также больше перекрывается со спектром люминесценции. Оба указанных фактора приводят к снижению усиления и, следовательно, к увеличению порога генерации. Кроме того, процесс агрегации сопровождается падением квантового выхода флуоресценции, что также отрицательно влияет на условия генерации. В связи с этим нами были измерены длинноволновые крылья полос поглощения и квантовые выходы флуоресценции в зависимости от процентного содержания органической компоненты в воде. На рис. 1 показано изменение крыла полосы поглощения родамина 6Ж при добавлении в воду уксусной кислоты. Видно, что даже небольшие добавки (~10%) органической компоненты резко снижают коэффициент

Растворитель	Квантовый выход, отн. ед.
Вода	0.43
90% воды+10% уксусной кислоты	0.76
70 % воды+30 % уксусной кислоты	1
Уксусная кислота	1

поглощения в этой области, а при содержании уксусной кислоты около 30% поглощение в области генерации становится практически таким же,

как и в чистой уксусной кислоте. Сказанное подтверждается данными по относительному квантовому выходу флуоресценции, приведенными в таблице (величина квантового выхода в чистой уксусной кислоте принята за единицу). Легко видеть, что в этом случае наблюдается аналогичная зависимость.

В полном соответствии с этими результатами находятся и данные по изменению порога генерации при различном содержании воды в уксусной кислоте, представленные на рис. 2. Как и следовало ожидать, наибольшее возрастание порога имеет место при содержании уксусной кислоты менее 20—30% по объему. По-видимому, начиная с концентрации органической компоненты в 20% и выше, достигается преимущественная сольватация [6, 7] молекул активатора органическим растворителем, что приводит к разрушению димеров и, следовательно, к улучшению генерационных характеристик. На рис. 3 показана зависимость порога генерации от концентрации красителя. Видно, что минимум порога генерации с увеличением содержания в смеси воды сдвигается в сторону меньших концентраций родамина 6Ж.

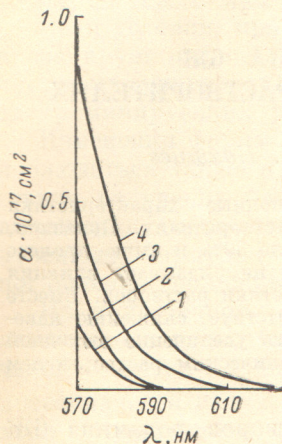


Рис. 1. Изменение длинноволнового крыла полосы поглощения раствора родамина 6Ж в зависимости от состава бинарного растворителя.

1 — уксусная кислота, 2 — 30% уксусной кислоты и 70% H_2O , 3 — 10% уксусной кислоты и 90% H_2O , 4 — H_2O .

Видно, что минимум порога генерации с увеличением содержания в смеси воды сдвигается в сторону меньших концентраций родамина 6Ж. Последнее естественно, поскольку, с одной стороны, по мере роста концентрации активатора растет усиление, а, с другой стороны, возрастает число димеров и, следовательно, для чистой уксусной кислоты, в которой ассоциация прак-

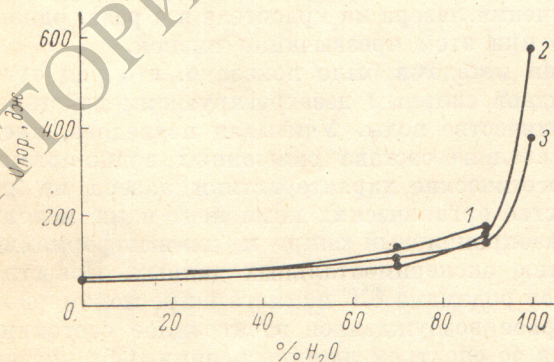


Рис. 2. Зависимость пороговой энергии накачки раствора родамина 6Ж от содержания воды в смешанном растворителе при различных концентрациях активатора.

1 — 10^{17} см⁻³, 2 — $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, 3 — $2.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

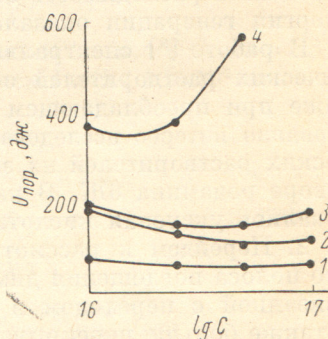


Рис. 3. Зависимость порога генерации от концентрации активатора в растворах различного состава.

1 — уксусная кислота, 2 — 30% уксусной кислоты и 70% H_2O , 3 — 10% уксусной кислоты и 90% H_2O , 4 — H_2O .

тически не имеет места, минимум порога генерации лежит в области более высоких концентраций активатора, чем, например, в случае воды.

Аналогичная картина наблюдается и для других исследованных водно-органических систем.

Таким образом, анализ приведенных выше данных позволяет считать, что в смешанных растворителях при содержании органической компоненты в 30% и выше процесс агрегации красителя перестает играть заметную роль. Это, в свою очередь, дает возможность таким путем улучшить генерационные характеристики лазера на растворах родамина 6Ж.

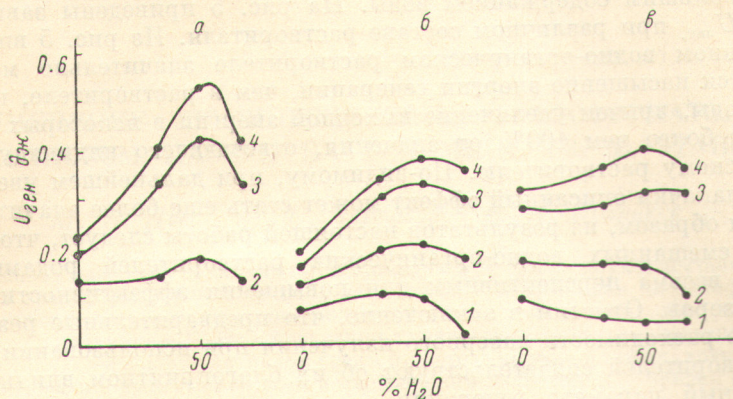


Рис. 4. Изменение энергии генерации в зависимости от состава бинарного растворителя при различных уровнях накачки для трех систем.

а — диметилформамид—вода, б — изопропанол—вода, в — уксусная кислота—вода; 1 — 150, 2 — 500, 3 — 750 Дж.

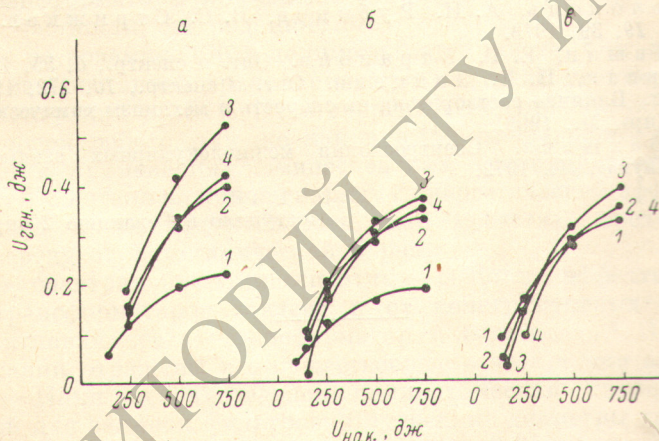


Рис. 5. Зависимость энергии генерации от энергии накачки для растворителей различного состава.

1 — органический растворитель, 2 — 67% органического растворителя и 33% H_2O , 3 — 50% органического растворителя и 50% H_2O , 4 — 33% органического растворителя и 67% H_2O ; а, б, в — то же, что и на рис. 4.

3. Рассмотрим в связи с изложенным результаты исследования зависимости энергии генерации подобного лазера от состава смешанного водно-органического растворителя. Оптимальное значение концентрации родамина 6Ж для всех исследованных систем составляло 10^{17} см^{-3} . Отметим, что в водном растворе при этой концентрации активатора генерацию получить не удалось из-за высокой степени ассоциации (доля димеров порядка 35% [4]). Измерения проводились в кювете-резонаторе $\varnothing 7 \text{ мм}$ и длиной 100 мм. Зеркала имели коэффициенты отражения в области генерации 0.995 и 0.75. Максимальная энергия накачки составляла 750 Дж. Зависимость энергии генерации от содержания воды в растворе при различных уровнях накачки для трех систем (диметилформамид—вода, изо-

пропанол—вода и уксусная кислота—вода) представлена на рис. 4. Во всех трех случаях наблюдается четко выраженный максимум, который по мере роста энергии накачки постепенно сдвигается в область большего содержания воды. Последнее обусловлено тем, что с увеличением энергии накачки растет длительность генерации, причем указанное возрастание длительности особенно характерно для тех систем, в которых менее выражены наведенные потери, т. е. в рассматриваемом случае — для раствора с большим содержанием воды. На рис. 5 приведены зависимости $U_{ген.}$ от $U_{нак.}$ при различном составе растворителя. Из рис. 5 видно, что в смешанном водно-органическом растворителе значительно медленнее достигается насыщение энергии генерации, чем в растворителе, не содержащем воды, причем увеличение выходной энергии в некоторых случаях достигает более чем 100% от значения, отвечающего индивидуальному органическому растворителю. По-видимому, при дальнейшем увеличении энергии накачки описанный эффект может стать еще более значительным.

Таким образом, из результатов настоящей работы следует, что использование смешанных водно-органических растворителей родамина 6Ж является весьма перспективным для повышения эффективности жидкостных лазеров. Отметим в заключение, что предварительные результаты по оценке расходимости лазерного излучения при использовании указанных растворителей свидетельствуют об их благоприятном влиянии и на этот важный параметр генерации.

Литература

- [1] P. Crozet, Y. Meyer, *Compt. Rend.*, **В**, 271, 718, 1970.
- [2] В. С. Смирнов, Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **33**, 1975.
- [3] М. И. Белоконов, А. Н. Рубинов, В. С. Стрижнев. *Ж. прикл. спектр.*, **19**, 39, 1973.
- [4] В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова. *Опт. и спектр.*, **6**, 55, 1959.
- [5] Х. Л. Арван, Н. Е. Зайцева. *Опт. и спектр.*, **10**, 272, 1961.
- [6] Э. А м и с. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Изд. «Мир», М., 1968.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1974 г.