

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
НАКАЧКИ ЛАЗЕРА НА РОДАМИНЕ 6Ж
С ЛАМПОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ
ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ФИЛЬТРОВ**

М. Б. Левин и А. С. Черкасов

Найдена эффективность f люминесцентного фильтра (ЛФ) — этанольного раствора смеси 2-ацетил-9,10-дифенилантрацена с 2-ацетилантраценом в лазере на родамине 6Ж с ламповой накачкой. Величина f определялась экспериментально по отношению числа квантов люминесценции ЛФ, поглощенных активной средой, к количеству квантов излучения накачки, поглощенных ЛФ. Сделаны оценки принципиально возможного повышения накачки родамина 6Ж с увеличением f ЛФ для случая возбуждения импульсными лампами.

В ряде работ было экспериментально показано, что применение в лазерах люминесцентных светофильтров — трансформаторов спектрального излучения накачки вместо нелюминесцентных светофильтров, защищающих активную среду от УФ света, — может приводить к понижению порога [1, 2], увеличению мощности [3] и энергии [4-7] генерации. Однако в литературе практически отсутствует рассмотрение вопроса о предельных возможностях повышения интенсивности накачки активной среды с помощью люминесцентных фильтров (ЛФ) в конкретных системах и относительной роли различных факторов, обуславливающих отличие реального эффекта, получаемого при использовании ЛФ, от принципиально возможного.

Эффективность ЛФ (f) при использовании его в конкретных условиях может быть охарактеризована отношением числа квантов люминесцентного излучения ЛФ (N_a), поглощенных активной средой, к числу квантов (N_ϕ), поглощенных ЛФ при его облучении источником света

$$f = \frac{N_a}{N_\phi} \quad (1)$$

С другой стороны, эффективность ЛФ может быть определена как произведение квантового выхода люминесценции ЛФ (φ), коэффициента передачи света люминесценции ЛФ в активную среду $K_{\text{пер}}$ [8] и коэффициента P , численно равного доле поглощаемых активной средой квантов света люминесценции от общего количества квантов света люминесценции, падающих на нее

$$f = \varphi K_{\text{пер}} P \quad (2)$$

Таким образом, если для конкретной системы экспериментально определить f по (1), то, зная φ , из (2) можно найти и величину $K_{\text{пер}} P$.

В настоящей работе нами определена величина f для системы: этанольный раствор родамина 6Ж (Р6Ж), помещенный в цилиндрическую кювету + ЛФ, заполняющий пространство между кюветой и коаксиально расположенной кварцевой трубкой большого диаметра.

Для определения f мы воспользовались возможностью нахождения в условиях избирательного возбуждения ЛФ величины N_a по методике [9],

основанной на сенсбилизации фотоокисления антраценовых соединений возбужденными молекулами Р6Ж. В качестве ЛФ использовался этанольный раствор смеси 2-ацетил-9, 10 дифенилантрацена (2АДФА, $2 \cdot 10^{-3}$ М) с 2-ацетилантраценом (2АА, $2 \cdot 10^{-3}$ М). Раствор 2АДФА соответствовал фильтру Л-1 в работе [7], для которого было установлено, что его применение вместо нелюминесцирующего фильтра заметно повышает эффективность лазера на Р6Ж. 2АА добавлялся в раствор 2АДФА¹ для улучшения защиты раствора в кювете от попадания на него прямого света источника возбуждения, который частично проходил через ЛФ при использовании только 2АДФА. В кювету (длина 130 мм, внутренний диаметр 9.3 мм, толщина стенок 0.7 мм) заливался этанольный раствор, содержащий Р6Ж ($2.5 \cdot 10^{-4}$ М) и 9,10-диметил антрацен (ДМА, 10^{-3} М), а в полость, образованную стенкой кюветы и второй трубкой (внутренний диаметр 14.7 мм), люминесцентный фильтр. Люминесценция фильтра возбуждалась светом с λ 365 нм, выделяемым из излучения ртутной лампы ПРК-4 с помощью светофильтров. Возбуждающее излучение фокусировалось на середину кюветы. Квантовая интенсивность возбуждающего света определялась с помощью фотоэлемента, проградуированного по абсолютной спектральной чувствительности, и была равна $1.5 \cdot 10^{20}$ квантов в час. После облучения ЛФ в течение 3—4 ч концентрации ДМА уменьшалась на 6—8%, что определялось по уменьшению поглощения ДМА в области длинноволновой² полосы. Величина N_a вычислялась по найденному значению числа прореагировавших молекул ДМА (n) и значению квантового выхода фотоокисления ДМА (φ_c), сенсбилизированного Р6Ж (0.0045 для использованной концентрации ДМА 10^{-3} М [9]); $N_a = n/\varphi_c$. За N_ϕ принималась величина, получившаяся перемножением квантовой интенсивности источника на время облучения.

После усреднения результатов нескольких опытов значение эффективности f для исследованной системы получилось равным 0.165 (при максимальных отклонениях от среднего ± 0.01).

Из (2) видно, что при относительно высоком квантовом выходе флуоресценции ЛФ (0.69) низкое значение f в основном связано с малой величиной $K_{\text{пер}}$. P , которая оказывается равной $0.165/0.69 = 0.239$.

Величина P была вычислена нами для модели цилиндрической кюветы с длиной, много большей ее наружного диаметра, и диаметрами генерационной среды и коаксиального ЛФ, равными диаметрам реальной лазерной кюветы, применявшейся при измерениях. При расчетах предполагалось, что реабсорбцией люминесценции в ЛФ можно пренебречь. Вычислялось поглощение P люминесценции, испущенной из точки в наружном, наиболее сильно возбуждаемом слое ЛФ³ и пересекающей генерационную среду непосредственно и претерпев полное внутреннее отражение (ПВО) на наружной поверхности

$$P = 1 - T = 1 - \frac{\sum_{\lambda} T(\lambda) I(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda} I(\lambda) \Delta\lambda},$$

где $I(\lambda)$ — ордината нормированного спектра люминесценции, $T(\lambda)$ — пропускание кюветы для данной ϵ Р6Ж, усредненное по секторному телес-

¹ Исследование такого сложного ЛФ показало, что его спектр флуоресценции при возбуждении светом с λ 365 нм практически совпадает со спектром 2 АДФА и квантовый выход флуоресценции имеет почти то же значение (соответственно 0.69 и 0.73). Фильтр при толщине слоя 2 мм полностью поглощает излучение с λ короче 420 нм.

² При заполнении кюветы раствором ДМА (10^{-3} М) без добавок Р6Ж и облучении ЛФ в течение того же времени концентрация ДМА не изменялась. Это свидетельствует о том, что в данных опытах были обеспечены условия, при которых исчезновение ДМА происходило только за счет сенсбилизации фотореакции возбужденными молекулами Р6Ж.

³ Вычисления для точки из слоя ЛФ, прилегающего к разделительной трубке кюветы, дают результаты, практически не отличающийся от полученного для точки, принадлежащей к наружному слою.

ному углу с вершиной в излучающей точке, охватывающему генерационную среду.

На рисунке изображена зависимость поглощения P от концентрации C родамина 6Ж, вычисленная для двух приближений: для случая пленения излучения, претерпевшего ПВО, внутри цилиндрической кюветы и полного его поглощения в генерационной среде (1) и для случая однократного пересечения светом генерационной среды (2). Кривые 1 и 2 сильно расходятся в области малых C , а при увеличении C сближаются, стремясь к общему пределу (единице) при $C \rightarrow \infty$. В силу конечной длины кюветы кривые 1 и 2 являются верхними и нижними оценками действительного поглощения, условно изображенного на рисунке кривой 3. Для величины P при $C=2.5 \cdot 10^{-4}$ М было взято значение, среднее между оценками 0.83.

Так как на основании экспериментальных данных было найдено, что $K_{\text{пер}} P = 0.239$, то, используя вычисленную величину $P = 0.83$, получаем для $K_{\text{пер}}$ значение 0.29. Следует отметить, что эта величина практически совпадает со значением $K_{\text{пер}}$, полученным ранее [8] для рассматриваемой кюветы чисто расчетным путем ($K_{\text{пер}} \approx 0.30$) и, очевидно, близка к реальному его значению. Это позволяет считать, что задача повышения эффективности ЛФ связана в первую очередь с увеличением коэффициента передачи люминесцентного излучения в активную среду, тогда как повышение квантового выхода флуоресценции ЛФ и коэффициента P даже до их максимальных значений, равных единице, может увеличить f только в 1.7 раза по сравнению с величиной f для исследованной системы.

При облучении кюветы с ЛФ импульсными лампами люминесцентное излучение ЛФ, поглощенное активной средой, составляет лишь некоторую часть поглощенной ею суммарной световой энергии $U: U = U_0 + U_x$ (U_0 и U_x — соответственно поглощенное активной средой излучение лампы и ЛФ). Для раздельного определения U_0 и U_x нами был также применен фотохимический метод, использовавшийся в рассмотренных выше опытах.

Кювета с этанольным раствором Р6Ж (10^{-4} М) и ДМА (10^{-3} М) помещалась в двухламповый осветитель лазерной установки, описанной в [7], и облучалась несколькими импульсами (при электрической энергии накачки 300 Дж) в одном случае через ЛФ, а в другом через нелюминесцирующий фильтр с теми же спектральными границами поглощения (этанольный раствор 2АДФА, $2 \cdot 10^{-3}$ М, в который для тушения люминесценции добавлялся 9-ацетилантрацен, $3 \cdot 10^{-2}$ М). По уменьшению концентрации ДМА в опытах первого типа находилась величина U и в опытах второго типа U_0 . Усредненная по нескольким опытам величина U_x (находившаяся по разности) составила $4.8 \cdot 10^{19}$ квантов за импульс и $U_0 = 9.2 \cdot 10^{18}$ квантов за импульс, т. е. применение ЛФ вместо нелюминесцирующего фильтра привело к увеличению накачки в 1.52 раза.

Предполагая независимость квантового выхода флуоресценции ЛФ от длины волны возбуждающего света, найденную ранее при монохроматическом возбуждении величину $f(0.165)$, очевидно, можно считать и характеристикой эффективности ЛФ при немонохроматическом облучении его импульсными лампами.⁴ Тогда получается, что количество

⁴ Во всяком случае, нет причин полагать, что она будет больше этой величины.

поглощенных фильтром квантов света накачки равно $29 \cdot 10^{18}$, т. е. в 3 раза больше, чем поглощается непосредственно активной средой. Следовательно, в лазерах на Р6Ж с ксеноновыми лампами, работающими в режиме, близком к использованному нами, при применении нелюминесцирующих фильтров с длинноволновой границей поглощения ~ 420 нм активная среда поглощает, по-видимому, не более четверти от общего количества падающего на кювету с фильтром света, спектрально совпадающего с областью поглощения Р6Ж. При применении ЛФ, как указывалось выше, мы получили повышение величины U в полтора раза. В соответствии с этим при проведении генерационных опытов (концентрация Р6Ж 10^{-4} М, отражение зеркал резонатора 0.5 и 0.99, электрическая энергия накачки 300 Дж) было установлено, что при замене нелюминесцирующего фильтра люминесцирующим энергия генерации возрастает в 1.59 раза (с 0.59 до 0.94 Дж), т. е. приблизительно пропорционально экспериментально найденному возрастанию энергии накачки. Определенным подтверждением правильности найденного соотношения между U_0 и U_x могут служить и следующие результаты. Через применявшийся нами ЛФ барботировался в течение 30 мин азот для удаления растворенного в ЛФ молекулярного кислорода. После этой операции квантовый выход флуоресценции (а следовательно, и f , и U_x) вырос в 1.3 раза, и, следовательно, суммарная энергия накачки должна была увеличиться на 11% ($U = U_0 + U_x = 9.2 \cdot 10^{18} + 1.3 \cdot 4.8 \cdot 10^{18}$). При проведении генерационных опытов действительно было установлено увеличение энергии генерации приблизительно на эту величину (с 0.94 до 1.04 Дж).

Таким образом, из рассмотрения найденных величин U_0 , U_x и f для исследованной системы следует, что увеличением f ЛФ можно достичь в результате использования ЛФ вместо нелюминесцирующего фильтра существенного (в пределе четырехкратного) повышения энергии накачки (а значит и энергии генерации) лазера на Р6Ж.

Однако уже и применение исследованного в данной работе устройства с ЛФ, обеспечивавшего существенное повышение фотостойкости активного раствора, позволяет получать в идентичных условиях энергии генерации приближающиеся к максимальным энергиям, получаемым в первых импульсах без применения фильтров (см. таблицу). Следует отметить, что в лазерных устройствах с фильтрами эффективность лазеров на родаминах с ламповой накачкой может быть существенно повышена путем добавок

Влияние люминесцентных светофильтров и дефенилбутадиена на энергию генерации лазеров на родаминах

Краситель, концентрация, М	Без добавки ДФБ *		$E_{\text{л}}$, Дж	С добавкой ДФБ		$E_{\text{л}}^{\text{л}}/E_{\text{в}}$	$E_{\text{л}}^{\text{л}}/E_{\text{пл}}$	Коэффициенты отражения зеркал резонатора и примененный ЛФ
	$E_{\text{в}}$, Дж	$E_{\text{пл}}$, Дж		$E_{\text{л}}^{\text{л}}$, Дж	$E_{\text{л}}^{\text{л}}$, Дж			
Незамещенный родамин (НР), $6 \cdot 10^{-5}$	0.34 (0.52)	0.17 (0.265)	0.23 (0.34)	0.40 (0.53)	0.50 (0.79)	1.47 (1.52)	2.94 (2.98)	0.80 и 0.99 2АА, $2 \cdot 10^{-3}$ М
Родамин 6Ж (Р6Ж), 10^{-4}	1.4 (2.30)	0.57 (0.9)	0.94 (1.50)	0.70 (1.10)	1.04 (1.65)	0.74 (0.717)	1.82 (1.83)	0.50 и 0.99 2АДФА, $2 \cdot 10^{-3}$ М
Родамин С (РС), 10^{-4}	0.17 (0.245)	0.17 (0.24)	0.215 (0.270)	0.30 (0.40)	0.37 (0.50)	2.18 (2.04)	2.18 (2.08)	0.80 и 0.99 2АДФА, $2 \cdot 10^{-3}$ М

Примечание. $E_{\text{в}}$, $E_{\text{пл}}$, $E_{\text{л}}$ — энергии генерации при заполнении рубашки кюветы соответственно водой, нелюминесцирующим фильтром и ЛФ.

* Без скобок указаны величины, полученные при возбуждении растворов в обычном двухламповом осветителе [7], в скобках — при обертывании кюветы и ламп алюминиевой фольгой. Электрическая энергия накачки 300 Дж в опытах с Р6Ж и 384 Дж в опытах с НР и РС.

** Указана энергия 1-й вспышки: Е Р6Ж и РС в этих условиях уменьшалась в 2 раза после 6 импульсов накачки, у НР — после 3. Заметного изменения E при последовательном возбуждении под фильтрами обнаружено не было.

в активный раствор недавно предложенного нами [10] тушителя триплетов 1,4-дифенилбутадиена (ДФБ).

Как видно из таблицы, при совместном применении ЛФ и ДФБ эффективность лазера на Р6Ж составляет около 0.7 от таковой без ЛФ, а при использовании в качестве активных сред растворов незамещенного родамина и родамина С она превышает эффективность лазера без фильтра соответственно в полтора и два раза. Можно надеяться, что дальнейшее совершенствование ЛФ и, в частности, разработка способов повышения коэффициента передачи люминесцентного излучения в активную среду позволит добиться дальнейшего повышения КПД лазеров на красителях при обеспечении хорошей защиты активной среды от вредного воздействия на нее коротковолнового излучения ламп накачки.

Авторы благодарны В. И. Широкову за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Литература

- [1] В. Д. Коцубанов, Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, И. Д. Фил. УФЖ, 13, 58, 1968.
- [2] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 36, 987, 1974.
- [3] J. M. Drake, E. M. Tam, R. I. Morse. IEEE J. Q. E., 8, 92, 1972.
- [4] Ю. В. Набойкин, Л. А. Огурцова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. Г. Тищенко. УФЖ, 17, 1205, 1972.
- [5] W. W. Morey. IEEE J. Q. E., 8, 848, 1972.
- [6] D. Bhav., Walkar Z. Pandit. IEEE J. Q. E., 9, 43, 1973.
- [7] М. Б. Левин, В. И. Широков. Опт. и спектр., 38, 595, 1975.
- [8] М. Б. Левин, В. И. Широков. Опт. и спектр., 39, 947, 1975.
- [9] А. В. Аристов, Т. М. Вембер, Д. А. Козловский, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 33, 961, 1972.
- [10] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 40, 724, 1976.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.