

ГЕНЕРАЦИЯ КЕТОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ЛАМПОВОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

*А. В. Аристов, В. В. Данилов, Л. К. Денисов,
М. Б. Левин, В. Н. Макаров, И. Д. Радченко,
Ю. Л. Сломинский и А. С. Черкасов*

Впервые получена генерация на растворах кетоцианиновых красителей в лазерах с ламповой накачкой в спектральной области $620 \div 700$ нм. Исследованы энергетические и спектральные параметры генерации. Показано, что по своим характеристикам они не уступают используемым в этом спектральном диапазоне красителям крезилловому фиолетовому и нильскому голубому.

Получение генерации на растворах органических красителей в красной и ближней ИК области спектра связано в первую очередь с использованием сред на основе полиметиновых соединений. В ряде работ, например [1-4], показано, что применение растворов карбоцианиновых и кетоцианиновых красителей в лазерах на органических соединениях позволяет получать генерацию в диапазоне от 580 до 1470 нм. В то же время следует отметить, что, как правило, в большинстве работ в качестве источника оптической накачки использовались твердотельные или азотные лазеры, работающие в моноимпульсном режиме. При ламповой же накачке удается получить генерационное излучение только до 900 нм [2]. Количество известных красителей, применяемых для получения генерации в диапазоне $600 \div 900$ нм, при ламповой накачке существенно меньше, чем при лазерной. Это затрудняет получение генерационного излучения на любой длине волны в указанном оптическом интервале. Кроме того, разработка лазеров на растворах органических соединений требует создания энергетически высокоэффективных и фотостойких лазерных сред. В настоящей работе исследованы генерационные характеристики этанольных растворов кетоцианинов в лазерах с ламповой накачкой. Как уже, упоминалось, в ранее опубликованной работе [4] показано, что красители этого класса при накачке второй гармоникой неодимового лазера обладают сравнительно высокой эффективностью преобразования излучения накачки и небольшими порогами генерации. Представляло интерес проверить возможность использования их в условиях лампового возбуждения.

Генерационные испытания проводились параллельно на двух установках с различными параметрами возбуждающего светового импульса. В первом случае исследования проводились на установке, описанной в [5]. База резонатора составляла 140 мм, энергия накачки — 480 Дж, $r_1=100\%$, $r_2=80\%$. Длительность импульса возбуждения на полувысоте — 15 мкс. Во второй установке накачка осуществлялась коаксиальной импульсной лампой с кольцевым разрядным промежутком 0,8 мм, длиной 150 мм; рабочий объем кюветы составлял $4,5 \text{ см}^3$. Лампа включалась в разрядный контур с запасенной энергией 200 Дж и длительностью импульса разрядного тока на уровне 0,5 — 1 мкс. База резонатора составляла 300 мм. Коэффициенты отражения зеркал соответственно составляли $r_1=100\%$ и $r_2=40\%$. В отличие от первого случая накачка осуществлялась нефилтрованным светом.

Вещество	Концентрация, М	λ^m поглощения, нм	E_1 ген., мДж	E_2 ген., мДж	λ_1^m ген., нм	$\Delta\lambda_1$ ген., нм	λ_2^m ген., нм	$\Delta\lambda_2$ ген., нм	λ_3^m ген., нм	$\Delta\lambda_3$ ген., нм
3336-у	10^{-5}	524	150	—	638	6	650.7	10	629	20
	$2 \cdot 10^{-5}$		270	—						
	$3 \cdot 10^{-5}$		300	—						
	$5 \cdot 10^{-5}$		240	8						
	10^{-4}		170	17						
	$5 \cdot 10^{-4}$		—	19						
3240-у	10^{-3}	568	—	15	654	6	686	8	645	20
	10^{-5}		80	—						
	$2.5 \cdot 10^{-5}$		125	—						
	$5 \cdot 10^{-5}$		40	—						
3325-у	10^{-4}	602	—	30	690	6 ÷ 7	—	—	680	15
	10^{-3}		—	—						
	$2.5 \cdot 10^{-5}$		120	—						
	10^{-4}		120	—						

Примечание. В таблице индексы 1, 2 и 3 присвоены характеристикам, полученным при исследовании на первой и второй установках и при лазерном возбуждении соответственно. Для остальных двух испытанных красителей 3241-у и 3242-у генерация при ламповом возбуждении отсутствовала.

Некоторые из полученных нами генерационных характеристик приведены в таблице.

Из представленных результатов видно, что кетоцианиновые красители обеспечивают получение генерации в условиях лампового возбуждения, причем по энергии генерации они превосходят такие распространенные красители, как крезильный фиолетовый и нильский голубой, генерирующие в этом же спектральном диапазоне [6]. Однако следует заметить, что фотостабильность исследуемых соединений невысока. Проведенные генерационные испытания показали, что даже при накачке фильтрованным светом (раствор NaNO_2) энергия генерации падает с увеличением числа вспышек (рис. 1); родамин 6Ж в аналогичных условиях практически не выпцветает. При возбуждении полным светом накачки удавалось зарегистрировать генерацию только при первом возбуждении раствора.

Обращает внимание существенная разница в спектральной области генерации при использовании различных источников лампового возбуждения (различающихся не только длительностью, но и спектральным составом накачки). По-видимому, со спектральным составом возбуждающего света связано и различие оптимальных концентраций, соответствующих наибольшей энергии генерации. В случае накачки фильтрованным светом, т. е. когда поглощение происходит за счет длинноволновой полосы красителя, оптимальные концентрации существенно меньше, чем для родаминовых красителей, что объясняется более высоким средним по спектру коэффициентом экстинкции этих соединений.

Для получения более подробных сведений о генерации в таких системах мы использовали временную развертку их спектров. На рис. 2 приведена временная развертка спектров генерации красителя 3336-у и его смесей с родаминами. Обращает на себя внимание различный временной ход разверток спектра генерации при облучении фильтрованным и нефильтрованным светом ламп накачки (рис. 2, а и в соответственно). Такой ход вполне коррелирует с ранее отмеченным длинноволновым смещением спектра генерации при нефильтрованным возбуждении на второй установке.

Ранее было показано [4], что в условиях лазерного возбуждения небольшие добавки родамина 6Ж к красителю 3336-у заметно улучшают генерационные характеристики последнего, а малые добавки кетоцианина к родамину приводят к существенному расширению полосы генерации (до 100 нм) в неселективном резонаторе. В условиях ламповой накачки, как

это видно из рис. 2, ε и δ , добавки родаминовых красителей не только не приносят энергетического и спектрального выигрыша, но существенно ухудшают исходные генерационные характеристики. Смещение спектров генерации, по-видимому, связано с влиянием триплет-триплетного поглощения молекул этих родаминов, длинноволновый край которого [7] расположен в этой области спектра.

В работе [8] для растворов родаминовых красителей была экспериментально показана применимость для вычисления квантовой мощности генерации W_r в условиях равномерного возбуждения генерирующего объема следующей формулы, полученной в результате преобразования более общего выражения [9],

$$W_r = A(X-1)S \frac{1}{2} \ln \frac{1}{r_1 r_2}, \quad (1)$$

где X — превышение накачки над пороговой, r_1, r_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора, S — поперечное сечение кюветы.

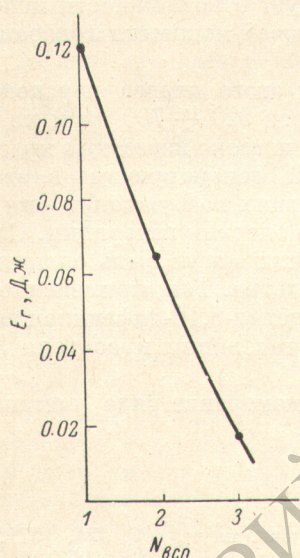


Рис. 1. Зависимость энергии генерации раствора красителя 3240-у в этаноле ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) от числа вспышек (первая установка).

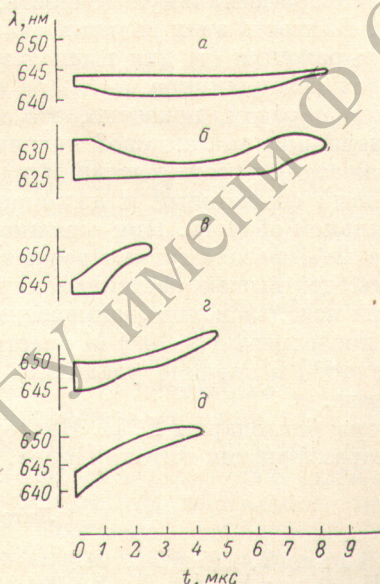


Рис. 2. Временные развертки спектров генерации раствора красителя 3336-у в этаноле (первая установка).

ε — возбуждение полным светом накачки; $\alpha, б, в, д$ — возбуждение через фильтр (раствор NaNO_2); $\alpha, в, г$ — концентрация 10^{-4} М; $б, д$ — 10^{-3} М; $г, д$ — добавки родаминов 6Ж (10^{-4} М) и 3Б (10^{-4} М) соответственно.

Величина A вычисляется по следующей формуле:

$$A = \frac{8\pi\nu_b^2 \Delta\nu_b n^2 c}{\eta}, \quad (2)$$

где ν_b — частота генерируемого излучения, $\Delta\nu_b$ — приведенная ширина квантового спектра флуоресценции, индекс «в» означает волновые числа. Величина $\Delta\nu_b$ определялась из соотношения

$$\Delta\nu_b = \int_0^\infty I_{\nu}^{кв} d\nu / I_{\nu_{ген.}}^{кв.},$$

где $I_{\nu}^{кв.}$ — квантовая интенсивность флуоресценции в узком спектральном интервале $d\nu$, индекс «ген.» относится к средней частоте генерируемого из-

лучения, c — скорость света в пустоте, n — показатель преломления раствора, η — квантовый выход флуоресценции.

В настоящей работе была исследована возможность использования выражения (1) применительно к раствору кетоцианина — вещества 3336-у путем сравнения значений величины A , вычисленной по формуле (2) и определенной из выражения (1) по экспериментальным данным.

Вычисление величины A по формуле (2) производилось с привлечением следующих численных значений люминесцентных характеристик: $\eta=0.28$; $\nu_b=15\,850\text{ см}^{-1}$; $\Delta\nu_b=2.22\cdot 10^3\text{ см}^{-1}$. Определение величины A по генерационным характеристикам проводилось в условиях однородного возбуждения активной среды (концентрация красителя $5\cdot 10^{-6}\text{ М}$, диаметр кюветы 9.5 мм) для момента времени, соответствующего максимуму импульса генерации. Превышение накачки над пороговой определялось по методике, описанной в [8], с привлечением временной развертки спектра генерации. Рассчитанное и экспериментально определенное значение A составили $27.7\cdot 10^{23}\text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ и $33.5\cdot 10^{23}\text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно, что, учитывая экспериментальную точность, является достаточно хорошим совпадением. Близость этих величин свидетельствует о возможности использования выражения (1) для вычисления квантовой мощности генерации на растворах кетоцианинов.

Таким образом, показано, что красители этого класса перспективны для генерации при ламповой накачке в области 620–700 нм и по своим энергетическим характеристикам превосходят широко известные красители крезильовый фиолетовый и нильский голубой, генерирующие в этой же спектральной области. При одинаковых условиях возбуждения они всего лишь в 2–3 раза уступают родамину 6Ж по энергии генерации. Следует отметить, что вышеприведенные характеристики могут быть оптимизированы при использовании люминесцентного фильтра. Так, применение в качестве последнего $1.5\cdot 10^{-3}\text{ М}$ раствора 2-ацетил-9,10-дифенилантрацена в этаноле [5] позволило увеличить энергию генерации красителя 3336-у в 1.5 раза.

Авторы благодарны Е. Н. Викторовой за измерение ряда люминесцентных характеристик кетоцианинов.

Литература

- [1] М. Басс, Т. Дейтч, М. Вебер. Усп. физ. наук, 105, 521, 1971.
- [2] К. Н. Drexhage, M. R. Torr. Appl. Phys., № 1, 144, 1973.
- [3] Г. Г. Дядуша, И. П. Ильчишин, Ю. Л. Сломинский, Е. А. Тихонов, А. И. Толмачев, М. Т. Шпак. Матер. Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений», Минск, 1975.
- [4] В. В. Данилов, А. С. Еременко, Ю. Т. Мазуренко, А. А. Рыков, Ю. Л. Сломинский, А. И. Степанов. Матер. Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений», Минск, 1975.
- [5] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 38, 595, 1975.
- [6] В. А. Алексеев, Л. К. Денисов, Б. В. Калачев, В. Н. Макаров, А. И. Сопин. Матер. Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений», Минск, 1975.
- [7] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1078, 1972.
- [8] А. В. Аристов, Д. А. Козловский, М. Б. Левин, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 43, в. 1, 1977.
- [9] Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов. Усп. физ. наук, 95, 45, 1968.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1977 г.