

О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

М. И. Дзюбенко, А. Я. Матвеев и И. Г. Науменко

Исследована возможность увеличения КПД и диапазона плавной перестройки частоты лазеров на смешанных растворах девяти пар красителей за счет передачи энергии возбуждения молекул красителя-донора молекулам красителя-акцептора. Изучены концентрационные зависимости пороговой и выходной энергии лазеров. Максимальное увеличение выходной энергии (в 2.2 раза) наблюдалось для пары родамин 6Ж крезоловый фиолетовый. Вариацией концентрации каждого из этих красителей в смеси в призмном дисперсионном резонаторе получена плавная перестройка длины волны излучения в диапазоне 575–705 нм. Сформулированы предварительные критерии пригодности красителей для многокомпонентных генерирующих растворов.

Известно, что для получения генерации органических красителей при возбуждении импульсными лампами требуются короткие световые импульсы высокой интенсивности. Такие импульсы получаются при жестком режиме разряда ламп, который характеризуется повышением температуры до $30\,000\text{--}50\,000^\circ\text{K}$ и смещением основной части энергии излучения в УФ область спектра. Из широкого спектра излучения ламп красителем поглощается сравнительно узкий спектральный участок, ограниченный в основном длинноволновой полосой синглет-синглетного перехода. Этот интервал может быть существенно расширен при использовании в качестве активных сред жидкостных лазеров смешанных растворов. Исследования таких активных сред проводились ранее с целью создания генераторов с перестраиваемой полосой излучения как при лазерной [1, 2], так и ламповой [3, 4] накачках. В работах [1, 4] было экспериментально показано, что путем изменения относительной концентрации красителей в растворе можно плавно смещать спектр генерации в интервале 30–40 нм. Причем для получения перестраиваемой частоты генерации не обязательно использовать смешанные растворы. Изменение частоты излучения в указанном интервале можно получить от растворов красителей, содержащихся в отдельных съюстированных кюветах и находящихся в общем резонаторе. Авторы [4] показали, что применение двух кювет (или специальной кюветы с двумя отделениями) вместо одной со смешанным раствором существенно облегчает выбор красителей и растворителей. Однако этот оригинальный способ плавной перестройки частоты лазера не дает возможности более полно использовать широкополосное излучение ламп накачки.

Если пары красителей для смесей подбираются таким образом, чтобы полоса спонтанного излучения одного из них (донора) перекрывалась с полосой поглощения другого (акцептора) и если донор эффективно передает энергию генерирующему красителю, то это приводит к увеличению инверсной заселенности акцептора при неизменной энергии разряда ламп, т. е. к увеличению КПД лазера в целом [5, 6]. Кроме того, использование смешанных растворов в перестраиваемых по частоте генераторах в принципе позволяет не только расширять диапазон перестройки час-

тоты, но и смещать его в некоторых пределах путем изменения концентрации донора и акцептора.

В данной работе нами выяснялась пригодность в качестве активных сред лазеров ряда смешанных растворов. При этом исследовались возможности как увеличения КПД генератора, так и расширения диапазона генерируемых частот перестраиваемого лазера.

Накачка растворов осуществлялась излучением двух ламп ИФП-2000, питаемых от малоиндуктивного конденсатора емкостью 1.2 мкф и максимальной запасенной электрической энергией 600 дж. Длительность светового импульса разряда изменялась в зависимости от напряжения питания от 1.0 до 1.5 мксек. с фронтом нарастания ~0.4 мксек.

Исследуемые растворы прокачивались через кварцевую кювету длиной 150 мм и внутренним диаметром 7 мм. Торцы кюветы были скошены под углом Брюстера. Резонатор лазера был образован плоскими диэлектрическими зеркалами с коэффициентами отражения 99 и 50% в области частот генерации. Перестройка частот осуществлялась с помощью призмленного дисперсионного резонатора с отражением зеркал 99 и 97%. Энергия излучения измерялась калориметром ИКТ-1М, спектры регистрировались спектрографом ИСП-51 с камерой УФ-90.

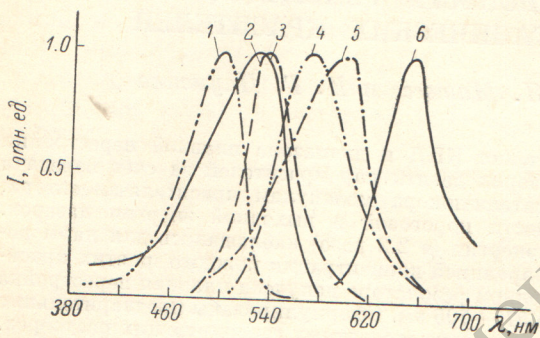


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции метанольных растворов красителей. 1, 2 — родамин незамещенный, 3, 4 — родамин 6Ж, 5, 6 — крезильовый фиолетовый.

Основным критерием при подборе пар красителей являлось наличие перекрытия

полосы флуоресценции донора с полосой поглощения акцептора и высокого квантового выхода флуоресценции каждого из веществ. На рис. 1 приведены спектры поглощения и флуоресценции некоторых красителей, генерирующих при ламповой накачке. Видно, что из них можно составить пары с достаточно сильным перекрытием спектров испускания красителя-донора со спектром поглощения красителя-акцептора. При всех измерениях красители растворялись в метиловом спирте.

Нами были исследованы энергетические и спектральные характеристики девяти пар красителей. Относительное изменение выходной энергии лазера на смеси красителей по сравнению с чистым акцептором, кон-

Пары красителей донор + акцептор	Концентрация, моль/л		$\frac{E_{\text{смеси}}}{E_{\text{акц.}}}$	Квантовый выход	
	донор	акцептор		η_d	η_a
Родамин 6Ж + родамин С	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	1.9	0.88	0.64
Родамин 6Ж + крезильовый фиолетовый	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	2.2	0.88	0.61
Родамин С + крезильовый фиолетовый	10^{-4}	10^{-4}	1.2	0.64	0.61
Родамин незамещенный + родамин С	10^{-4}	10^{-4}	1.7	0.88	0.64
Трипфлавин + родамин С	10^{-5}	10^{-4}	} Не генерирует {	0.60	0.64
Трипфлавин + родамин 6Ж	10^{-5}	10^{-4}		0.60	0.88
Родамин незамещенный + родамин 6Ж	10^{-4}	10^{-4}	0.5	0.88	0.88
Флуоресцеин Na + родамин 6Ж	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	0.5	0.80	0.88
4-Метил-7-аминокумарин + родамин 6Ж	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	0.3	0.68	0.88

центрация и квантовый выход каждого из красителей приведены в таблице. Как видно из таблицы, наибольшее увеличение энергии наблюдается при добавлении в раствор в качестве донора родамина 6Ж.

Тот факт, что при одинаковом квантовом выходе флуоресценции родамин незамещенный оказывается менее эффективным донором, чем родамин 6Ж, объясняется более слабым перекрытием полос поглощения акцептора и флуоресценции донора. Следует учесть, что генератор на растворе родамина незамещенного имеет более низкий КПД, чем родамина 6Ж вследствие триплет-триплетного ($T-T$) поглощения и весьма интенсивного фотораспада родамина незамещенного при облучении его светом накачки с образованием продуктов распада, поглощающих во всей видимой области [7]. Оба явления в какой-то мере снижают также эффективность применения родамина незамещенного в качестве донора.

Из таблицы видно, что смесь родамин С—крезильовый фиолетовый имеет значительно меньшую эффективность, чем смесь родамин 6Ж—крезильовый фиолетовый, несмотря на то что полоса флуоресценции донора практически полностью совпадает с полосой поглощения акцептора. Низкая эффективность в данном случае обусловлена в основном сильным перекрытием полос поглощения этих красителей.

Наличием сильного $T-T$ поглощения у донора в области генерации акцептора, появляющегося при больших энергиях возбуждения, можно также объяснить срыв генерации на растворах родамина С и родамина 6Ж при добавлении в раствор в качестве донора триафлавина в концентрациях $10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л. В то же время существование передачи энергии в этих растворах подтверждается измерениями выхода люминесценции [8]. Попытки увеличения энергии излучения родамина 6Ж добавлением в раствор флуоресцеина натрия и 4-метил-7-аминокумарина также оказались неудачными по ряду причин, из которых наиболее существенными являются предположительно следующие: а) $T-T$ -поглощение; б) квантовый выход флуоресценции донора ниже, чем у акцептора; в) химическая несовместимость донора и акцептора.

Концентрационные зависимости выходных характеристик лазеров были подробно изучены для наиболее перспективных донорно-акцепторных пар: родамин 6Ж—крезильовый фиолетовый и родамин 6Ж—родамин С. Изменение выходной энергии лазеров на растворах этих пар от концентрации донора показано на рис. 2. Концентрация акцептора соответствовала оптимальной по выходной энергии концентрации чистого красителя в том же резонаторе. Существование максимума обусловлено зависимостью от концентрации процесса переноса энергии от донора к акцептору и условий проникновения накачки в раствор. На ход кривой некоторое влияние безусловно оказывает также и концентрационное тушение флуоресценции донора.

Средняя длина волны полосы генерации с увеличением концентрации донора смещается в коротковолновую сторону на 7 нм. Смещение полосы генерации в недисперсионном резонаторе в более широких пределах достигается изменением концентрации акцептора. С увеличением концентрации крезиллового фиолетового с $4 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-4} моль/л при постоянной концентрации родамина 6Ж ($C=10^{-4}$ моль/л), средняя длина волны излучения смещается от 625 до 670 нм.

Зависимость относительной пороговой энергии накачки от длины волны генерации для различных концентраций крезиллового фиолетового

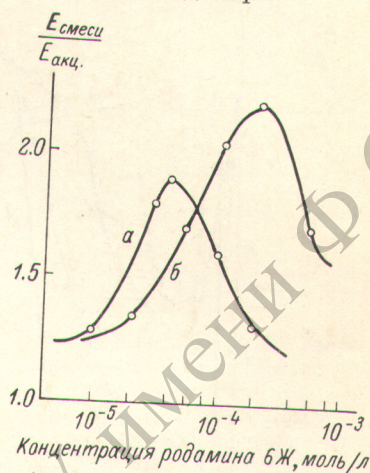


Рис. 2. Зависимость выходной энергии родамина С (а) и крезиллового фиолетового (б) в смеси от концентрации донора.

приведена на рис. 3. За единицу принято значение пороговой энергии накачки чистого родамина 6Ж (70 дж) на длине волны 595 нм.

При малых концентрациях крезилового фиолетового излучение генерируется раствором родамина 6Ж, а раствор крезилового фиолетового служит в качестве частотно-селективного фильтра. Поэтому с ростом концентрации последнего полоса перестройки смещается в коротковолновую сторону с одновременным повышением порога. С дальнейшим повышением концентрации крезилового фиолетового вначале появляются две полосы перестройки с разрывом между ними, соответствующим максимуму поглощения крезилового фиолетового (рис. 3, кривая 3). Затем

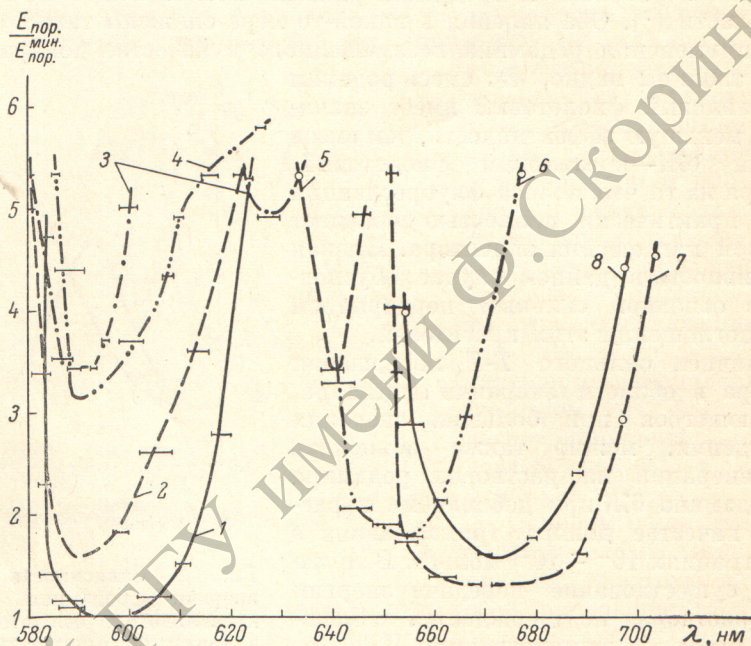


Рис. 3. Зависимость пороговой энергии смешанного раствора от частоты настройки резонатора.

1 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л), 2 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезильный фиолетовый ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/л), 3 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезильный фиолетовый ($4 \cdot 10^{-7}$ моль/л), 4 — роданин 6Ж ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и крезильный фиолетовый ($4 \cdot 10^{-7}$ моль/л), 5 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезильный фиолетовый (10^{-6} моль/л), 6 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезильный фиолетовый (10^{-5} моль/л), 7 — роданин 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезильный фиолетовый (10^{-4} моль/л), 8 — крезильный фиолетовый (10^{-4} моль/л).

полоса перестройки смещается в длинноволновую область, соответствующую излучению молекул акцептора. Смещение сопровождается понижением порога генерации и расширением диапазона перестройки.

Зависимость выходной энергии от частоты настройки дисперсионного резонатора для наиболее интересных случаев сочетания концентрации донора и акцептора приведена на рис. 4. Рисунок 4, б соответствует оптимальному по энергии подбору концентрации донора и акцептора. При этом достигнута наибольшая ширина перестройки, причем центр полосы не смещался по сравнению с чистым крезильным фиолетовым (рис. 4, а). Уменьшение концентрации крезилового фиолетового приводит к смещению (рис. 4, в) диапазона перестройки в область $620 \div 650$ нм, где донор и акцептор отдельно не генерируют. Заметим, что генерация в этой области наблюдалась даже при очень малых (вплоть до $(3 \div 4) \cdot 10^{-7}$ моль/л) концентрациях крезилового фиолетового в смеси. Пороговая плотность инверсной заселенности без учета наведенных потерь [9] для акцептора ($\lambda = 625$ нм, $\Delta\nu = 3.7 \cdot 10^{13}$ сек. $^{-1}$, $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ сек., $\sum k_{\text{пот.}} = 0.02$) $\Delta n = 8.4 \cdot 10^{13}$ мол./см 3 , что соответствует почти полной инверсии. Неизбежное

существование потерь за счет фотораспада, T - T -поглощения и термооптических искажений не позволяет достичь порога генерации на чистом крезоловом фиолетовом при столь малых концентрациях. В смеси же компенсация потерь происходит за счет усиления света молекулами обоих сортов [4, 6].

При варьировании концентраций донора и акцептора в растворе была получена плавная перестройка генерируемой длины волны в диапазоне 575–705 нм.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что использование смешанных растворов в перестраиваемых по частоте лазерах позволяет увеличить их КПД, расширить диапазон перестройки частоты генерации и смещать его в некоторых пределах путем изменения относительной концентрации красителей. Кроме того, полученные данные позволяют сформулировать следующие требования к спектрально-люминесцентным характеристикам лазерных красителей, которые могут быть уточнены на основании дальнейших дополнительных исследований: а) оба красителя должны генерировать самостоятельно, б) спектры поглощения донора и акцептора не должны перекрываться, в) донор не должен иметь T - T -поглощения в полосе флуоресценции акцептора, г) красители должны быть химически совместимы и устойчивы к воздействию интенсивного светового излучения. Соблюдение вышеуказанных требований облегчит подбор новых донорно-акцепторных пар красителей для лазерных целей.

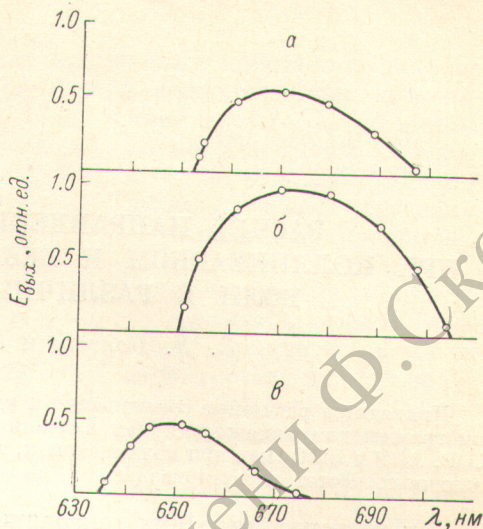


Рис. 4. Зависимость выходной энергии смешанного раствора от частоты настройки резонатора.

а — крезолового фиолетового (10^{-4} моль/л), б — родамина 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезолового фиолетового (10^{-4} моль/л), в — родамина 6Ж (10^{-4} моль/л) и крезолового фиолетового (10^{-2} моль/л).

Литература

- [1] W. H. Glenn, M. I. Vrienza, A. I. De Maria. Appl. Phys. Lett., 12, 54, 1968.
- [2] Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, Н. М. Палтарац, А. П. Снагощенко, В. А. Сучков. Ж. прикл. спектр. 14, 41, 1971.
- [3] Ю. Е. Забиякин, В. С. Смирнов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 29, 569, 1970.
- [4] Ю. Е. Забиякин, В. С. Смирнов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 34, 148, 1973.
- [5] М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер, Усп. физ. наук, 105, 521, 1971.
- [6] М. И. Дзюбенко, А. Я. Матвеев, И. Г. Науменко. Тез. докл. III Республ. семинара по квантовой электронике, 68. Харьков, 1973.
- [7] М. И. Дзюбенко. Автореф. канд. дисс. Институт радиофизики и электроники АН УССР, Харьков, 1972.
- [8] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [9] W. Kaiser et al. Phys. Rev., 123, 766, 1961.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1973 г.