

ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВ НА ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ РОДАМИНОВ

М. Б. Левин, И. И. Резникова, А. С. Черкасов и В. И. Широков

Исследовано влияние дифенилполиенов (ДФП) на энергию E_r и длину волны λ_r генерации растворов незамещенного родамина (НР) и родаминов 6Ж и 3Б (Р6Ж и РЗБ). Установлено: при возбуждении активной среды полным излучением ламп накачки добавлениеДФП приводит к уменьшению E_r ; в условиях, исключающих прямое возбуждениеДФП, добавление $1 \cdot 10^{-3}$ М 1,4-дифенилбутадиена (ДФБ) приводит к увеличению E_r НР — в 1.85, РЗБ — в 1.80 и Р6Ж — в 1.15 раза и к уменьшению изменения λ_r во время импульса генерации. Положительное влияние ДФБ связывается с тушением триплетных состояний родаминов.

В последние годы опубликован ряд работ, в которых было показано, что генерационная эффективность лазеров на красителях может быть улучшена путем добавления в активные растворы некоторых веществ, способных тушить триплетное состояние лазерного красителя и тем самым уменьшить вредные потери в активной среде, вносимые триплет-триплетным поглощением на длине волны генерируемого излучения [1-4]. К сожалению, наиболее эффективные из известных в настоящее время добавок такого типа (например, циклооктатетраен, циклогептатриен) с эксплуатационной точки зрения не вполне удовлетворительны (в частности, из-за химической и фотохимической нестойкости) и задача поиска новых веществ, с помощью которых могут быть улучшены генерационные характеристики лазеров на красителях, продолжает оставаться актуальной.

В настоящей работе излагаются результаты проведенного нами исследования влияния на генерационные характеристики этанольных растворов незамещенного родамина (НР), родамина 3Б (РЗБ) и родамина 6Ж (Р6Ж) добавок ряда веществ из класса дифенилполиенов (ДФП): стильбена (СТ), 1,4-дифенилбутадиена (ДФБ) и 1,6-дифенилгексатриена (ДФГ).

Исследования проводились на установке с ламповой накачкой, описанной в [5]. Активный раствор заливался в кварцевую кювету $\varnothing$ 3.5 мм и длиной 130 мм, снабженную рубашкой для жидких фильтров. Параметры импульса накачки: электрическая энергия 380 Дж, длительность импульса (на уровне 0.1) 30 мкс, длительность переднего фронта 5.0 мкс. Отражение зеркал резонатора 99 и 80 %. Измерялась энергия генерации E_r при возбуждении активной среды полным излучением ламп накачки (при заполнении рубашки дистиллированной водой) и через жидкие фильтры Ф-1 (10% NaNO_2 в воде) и Ф-II (10% $\text{NaNO}_2 + 5\%$ K_2CrO_4 в воде). Фильтр Ф-II предотвращает прямое возбуждение всех ДФП, а Ф-I — возбуждение СТ и ДФБ. Использовались оптимальные концентрации родаминов, обеспечивающие наибольшую E_r в отсутствие ДФП, и концентрации ДФП, равные $1 \cdot 10^{-3}$ М в комбинациях с НР и Р6Ж и $4 \cdot 10^{-3}$ М — с РЗБ.¹

Результаты измерений приведены в таблице. Как видно, при возбуждении без фильтров добавление ДФП приводит к уменьшению E_r ,

¹ При таких концентрациях ДФБ получались наибольшие E_r (при возбуждении через Ф-1).

Энергия генерации (в Дж) растворов родаминов в этиловом спирте

Добавка фильтр	Отсутствует			СТ		ДФБ		ДФГ	
	вода	Ф-I	Ф-II	вода	Ф-I	вода	Ф-I	вода	Ф-II
НР ($0.6 \cdot 10^{-4}$ М)	0.15	0.10	0.028	0.088	0.105	0.145	0.185	0.044	0.030
Р6Ж ($1.5 \cdot 10^{-4}$ М)	0.485	0.31	—	0.25	0.255	0.30	0.35	—	—
РЗБ ($1.5 \cdot 10^{-4}$ М)	0.32	0.20	0.110	0.135	0.16	0.24	0.36	0.00	0.125

а в комбинации РЗБ+ДФГ — даже к срыву генерации. При возбуждении через фильтры добавление СТ и ДФГ приводит лишь к незначительным изменениям E_r , тогда как добавление ДФБ сопровождается весьма значительным ростом E_r НР (в 1.85 раза) и РЗБ (в 1.8) и меньшим — родамина 6Ж (в 1.15 раза). При этом у НР и РЗБ получается увеличение E_r (в 1.25 и 1.1 раза) и по отношению к случаю возбуждения их полным светом (в отсутствие ДФБ). Существенно, что хорошие результаты с ДФБ получены при относительно большом превышении мощности накачки над пороговой: мощность в максимуме импульса накачки превышала мощность накачки в момент возникновения генерации в $3.0 \div 3.5$ раза для НР и РЗБ и в $8 \div 10$ раз для Р6Ж.² Значительное увеличение E_r при введении ДФБ, получающееся при возбуждении активной среды через фильтр, может быть полностью реализовано в системах, снабженных фильтрами, защищающими активную среду от фотохимической порчи, а также люминесцентными фильтрами, преобразующими УФ излучение накачки в видимое [6].

Положительное влияние добавок ДФБ на генерационные свойства растворов родаминов может быть связано, по-видимому, с тушением триплетного состояния последних. Действительно, энергия триплетного состояния (E_t) у ДФБ ($14\,700\text{ см}^{-1}$ [7]) или приблизительно равна, или несколько меньше E_t исследованных родаминов,³ что делает возможным достаточно эффективный перенос энергии с T -уровней родаминов на T -уровень ДФБ. У другого представителя ДФП-стильбена триплетный уровень расположен существенно выше ($E_t = 17\,750\text{ см}^{-1}$ [7]), чем у ДФБ, и отсутствие положительного эффекта при его добавках в растворы НР, Р6Ж и РЗБ согласуется с невозможностью эффективного переноса энергии с T -уровней родаминов на T -уровень СТ по энергетическим соображениям. Данных о величине E_t для ДФГ мы в литературе не нашли. Однако если считать, что E_t в ряду СТ, ДФБ, ДФГ изменяется в той же последовательности, как и у соответствующих незамещенных полиенов [12], то E_t у ДФГ должна быть меньше, чем у ДФБ (меньше $14\,700\text{ см}^{-1}$), и, следовательно, можно было ожидать положительного влияния добавок ДФГ на E_r . В действительности же ДФГ практически не влияет на величину E_r (см. таблицу). Связано ли это с тем, что ДФГ не тушит триплетное состояние родаминов или играют роль другие факторы (например, совпадение спектральной области T — T -поглощения ДФГ с длиной волны генерируемого излучения), остается пока не выясненным.

² Очевидно, что при меньших превышениях накачки над порогом относительное увеличение E_r при введении ДФБ должно быть большим. И действительно, для Р6Ж оно возрастает до 1.55 при уменьшении концентрации Р6Ж до $1 \cdot 10^{-5}$ М.

³ E_t Р6Ж [8, 9] равна $\sim 15\,000\text{ см}^{-1}$ ($\nu_n^{\text{max}} = 18\,900\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{ф}}^{\text{max}} = 18\,100\text{ см}^{-1}$). Для НР и РЗБ надежные данные о величине E_t отсутствуют. Однако было показано, что величина S — T расщепления у различных ксантеновых красителей (включая представителей родаминов) приблизительно одинакова и не превышает 3000 см^{-1} [10]. Тогда величина E_t для родамина 3Б ($\nu_n^{\text{max}} = 18\,400\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{ф}}^{\text{max}} = 17\,500\text{ см}^{-1}$) может быть принята равной известной величине E_t , близкого к нему по своим спектральным свойствам родамина Б ($14\,500\text{ см}^{-1}$ [11]), а E_t НР ($\nu_n^{\text{max}} = 20\,000\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{ф}}^{\text{max}} = 18\,400\text{ см}^{-1}$) оценена в $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$. Приведенное в [4] значение E_t НР $18\,350\text{ см}^{-1}$ нам представляется завышенным.

Увеличение E_r при добавках в растворы родаминов ДФБ сопровождается и заметными изменениями в спектрах генерируемого излучения. На рис. 1 приведены временные развертки спектров генерации НР при $[ДФБ]=0$ и $[ДФБ]=10^{-3}$ М, полученные с помощью скоростной камеры СФР, работавшей в режиме фоторегистрации.⁴

Как видно, в отсутствие ДФБ имеет место довольно сильное коротковолновое смещение спектра во время генерации, обусловленное, очевидно, развитием наведенных потерь. В присутствии ДФБ изменение частоты генерации ν_r во времени значительно уменьшается (что приводит, очевидно, и к сужению интегрального по времени спектра генерации), а положение спектра в момент возникновения генерации сдвигается в длинноволновую сторону. Это согласуется с уменьшением потерь, наводимых как во время генерации, так и до ее возникновения. У РЗБ и РБЖ наблюдаются качественно такие же спектральные эффекты, но более слабо выраженные.

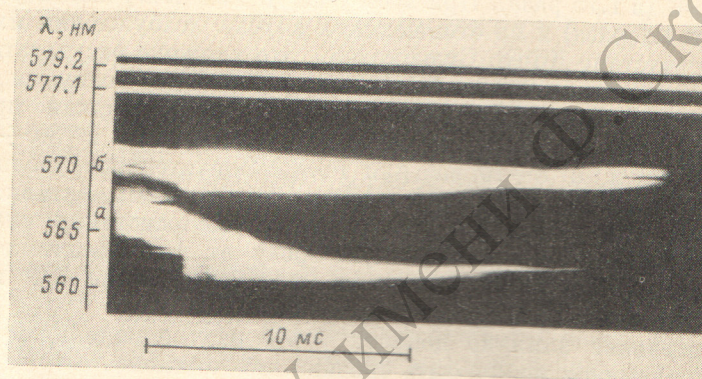


Рис. 1. Развертка во времени спектров генерации растворов НР.
а — $[ДФБ]=0$, б — $[ДФБ]=1 \cdot 10^{-3}$ М.

Следует отметить, что энергия генерации растворов родаминов с добавкой ДФБ с течением времени увеличивается от некоторой начальной величины, получаемой со свежеприготовленными растворами до предельной достигаемой через $15 \div 20$ ч после приготовления и превышающей начальную на $30 \div 40\%$. Выдержка растворов усиливает положительное влияние ДФБ и на спектры генерации. Оказалось также, что при переходе от первого (на данной заливке кюветы) возбуждения свежеприготовленного раствора к последующим энергия и спектр генерации изменяются в том же направлении, что и при выдерживании растворов, и достигает предельных величин после 4—5 возбуждений.

Наиболее отчетливо этот эффект проявлялся с незамещенным родамином. Так как последний относится к числу родаминов со свободной карбоксильной группой, спектральные свойства которых зависят от незначительных изменений кислотности среды [13], целесообразно было проверить, не связаны ли с неконтролируемыми изменениями кислотности и отмеченные выше изменения E_r активных растворов с добавками ДФБ. Для этого нами было изучено влияние добавок кислоты (НСl) и щелочи (KOH) на E_r и спектры генерации этанольных растворов НР без добавок и с добавками ДФБ. Результаты представлены на рис. 2, а и б. Из этого рисунка видно, что в отсутствие ДФБ небольшие добавки кислоты (до $\sim 10^{-4}$ М) не влияют ни на λ_r , ни на E_r , а при добавках щелочи (также до концентрации $\sim 10^{-4}$ М) происходит последовательное уменьшение E_r и смещение λ_r в коротковолновую сторону. Наблюдающиеся изменения λ_r

⁴ Здесь и в дальнейшем рассматриваются только случаи возбуждения активной среды через фильтры.

качественно соответствуют коротковолновому смещению спектров поглощения и флуоресценции растворов при подщелачивании и практической неизменности их при подкислении, что обусловлено [13] увеличением степени диссоциации молекул НР (по связи О—Н карбоксильной группы) в первом случае и малыми ее изменениями во втором. Сходство во влиянии КОН и HCl на λ_r и E_r (заметное влияние при подщелачивании и слабое при подкислении) позволяет предполагать, что уменьшение E_r под действием КОН, так же как и смещение λ_r , связано с увеличением степени диссоциации НР.

В присутствии ДФБ влияние КОН на E_r качественно не изменяется — E_r последовательно падает с увеличением концентрации щелочи, оставаясь приблизительно вдвое большей, чем при применении соответствующих растворов без ДФБ (рис. 2, б, кривая 3).

Влияние же HCl на E_r при добавках в растворы ДФБ становится существенно иным. E_r этих растворов, так же как и при добавках КОН, уменьшается при увеличении концентрации HCl и уже при концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ М становится приблизительно одинаковой с E_r растворов без ДФБ (рис. 2, б, кривые 2 и 3).

Таким образом, незначительные изменения кислотности растворов род-аминов могут заметно влиять на E_r и особенно на эффект повышения E_r при добавках ДФБ. Поэтому при применении ДФБ это обстоятельство необходимо обязательно учитывать.

Литература

- [1] R. Rappalardo, H. Samelson, A. Lempicki. Appl. Phys. Lett., 16, 267, 1970.
- [2] J. B. Marling, D. W. Gregg, L. L. Wood. Appl. Phys. Lett., 17, 527, 1970.
- [3] С. С. Ануфрик, В. А. Мостовников, А. Н. Рубинов, В. Ф. Воронин, Г. Р. Гриневич. Сб. «Квантовая электроника и лазерная спектроскопия», 17. Изд. «Наука и техника», Минск, 1974.
- [4] А. В. Аристов, Ю. С. Маслюков. Опт. и спектр., 32, 1167, 1972.
- [5] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 38, 150, 1975.
- [6] М. Б. Левин, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 38, 595, 1975.
- [7] J. B. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience Publishers, N. Y., 1970.
- [8] Г. А. Кецле, Л. В. Левшин, Т. Д. Славнова, А. К. Чибисов. ДАН СССР, 201, 60, 1971.
- [9] В. А. Кузнецов, Н. И. Кунавин, В. Н. Шамраев. Ж. прикл. спектр., 20, 800, 1974.
- [10] R. W. Chambers, D. R. Kearns. Photochem. a. Photobiol., 10, 215, 1969.
- [11] K. W. Chambers, D. B. Kearus. J. Phys. Chem., 72, 4718, 1968.
- [12] S. P. McGlynn, T. Azumi, S. Kinoshita. Molecular Spectroscopy of the triplet state. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs: N. Y., 1968.
- [13] М. И. Снегов, И. И. Резникова, А. С. Черкасов. Опт. и спектр., 36, 96, 1974.

Поступило в Редакцию 29 января 1975 г.

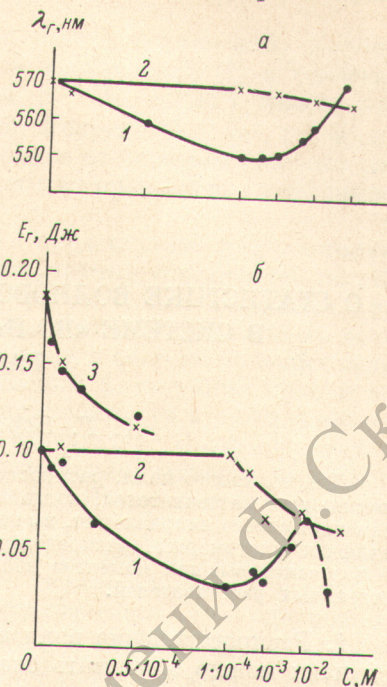


Рис. 2. Зависимость длины волны λ_r (а) и энергии E_r (б) генерации НР от концентрации КОН (1, 3) и HCl (2, 3) при [ДФБ]=0 (1, 2) и [ДФБ]= $1 \cdot 10^{-3}$ М (3). Для концентраций $> 1 \cdot 10^{-4}$ М — логарифмический масштаб.