

О ГЕНЕРАЦИИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

Л. КОЗМА, Б. РАЦ, И. КЕЧКЕМЕТИ

Институт экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, Сегед

В работе приведены экспериментальные результаты о генерации двухкомпонентных родаминовых красителей. Авторам удалось значительно увеличить мощность генерации с использованием смешанных растворов по сравнению с однокомпонентными растворами. Изменением относительной концентрации красителей в растворе удалось плавно перестроить частоту генерации другого. Теоретически рассмотрено влияние миграции энергии на параметры генерации.

Исследование миграции энергии в двух- или многокомпонентных растворах красителей представляет теоретический и практический интерес. Эти исследования могут способствовать дальнейшему развитию теории взаимодействия между растворенными молекулами, и могут решать такие проблемы, которые важны в биологии и в медицине с точки зрения практического применения. Не менее важным является использование смешанных растворов в качестве активной среды лазера, накачанного с импульсной лампой, с целью увеличения мощности излучения. Если донорные молекулы поглощают в той области спектра, в которой поглощение акцептора мало, излучательная и резонансная передача энергии от донора может увеличить населённость в генерирующей акцепторной компоненте и соответственно и мощность генерации, если не возникают другие, нежелательные с точки зрения лазерного эффекта процессы. Также целесообразным является использование смешанных растворов для увеличения поглощения при моноимпульсном возбуждении, если частота света накачки не совпадает с частотой максимума поглощения генерирующего красителя.

Раньше миграцию энергии в люминесцентных растворах красителей исследовали в маленьких объёмах, что дало возможность сделать существенные упрощения в экспериментальных методах и при теоретических анализах. Однако объём активной среды лазера на несколько порядков больше чем вышеуказанный объём. Такая же ситуация имеется при биологических проблемах. Поэтому исследование излучательной и резонансной передачи энергии в больших объёмах, представляет и самостоятельный интерес.

Для усовершенствования теории лазеров на красителях до сих пор не воспользовались экспериментальными результатами о генерации многокомпонентных смешанных растворов. Обычно эксперименты направили на исследование одного из параметров лазера, поэтому определение общих закономерностей было невозможно. Из-за вышеуказанных причин и с целью получения новых информации о процессах, происходящих в активных растворах,

мы начали новые исследования о генерации многокомпонентных растворов красителей.

В первой работе [1], которая была посвящена этой теме, мы исследовали генерацию смесей родамина В и родамина 6Ж. Рис. 1 показывает спектр поглощения и люминесценции компонент. Видно, что спектр люминесценции донора родамина 6Ж и спектр поглощения родамина В полностью перекрываются, и поэтому может происходить интенсивная излучательная и резонансная передача энергии. Расположение спектров поглощения показывает, что при использовании смесей существенно увеличивается поглощение сплошного света накачки. При постепенном смешивании родамина 6Ж в родамин В энергия генерации увеличивается вдвое по сравнению с энергией генерации чистого родамина В. Это имело место при концентрации донора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. При дальнейшем увеличении концентрации донора энергия генерации резко уменьшается, что вызывается концентрационным тушением и оптической неоднородностью. Помимо существенного изменения энергии генерации смещение длины волны генерации незначительно, спектр лазера шириной 3—5 нм смещается в область более коротких волн максимально на 5 нм.

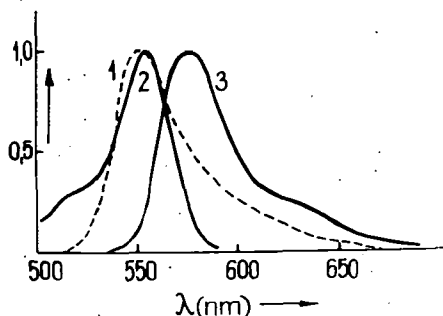


Рис. 1

При дальнейшем увеличении концентрации донора энергия генерации резко уменьшается, что вызывается концентрационным тушением и оптической неоднородностью. Помимо существенного изменения энергии генерации смещение длины волны генерации незначительно, спектр лазера шириной 3—5 нм смещается в область более коротких волн максимально на 5 нм.

В последнее время было опубликовано много работ, посвящённых генерации смешанных растворов. В работе [2] использовали смесь родамина 6Ж и крезил-фиолетового, и наблюдали увеличение энергии генерации и длины волны генерации при изменении концентрации компонент. В работе [3] получили подобные результаты для родамина 6Ж и родамина В. При этих исследованиях использовали кювету, которая позволяла отдельно расположить растворы в резонаторе. Анализируя результаты перестройки генерации, авторы пришли к выводу, что с точки зрения процессов, происходящих в активной среде, определяющую роль играют не межмолекулярные взаимодействия, а оптические эффекты. Авторы работы [4] трансформацию энергии путём излучательной передачи энергии осуществляли так, что лазерную кювету окружили донорным раствором красителя. Таким образом они получили небольшое увеличение энергии генерации. В этих и других, здесь неупомянутых, работах ограничились исследованием изменения только одного параметра лазера. Поэтому для получения общих закономерностей генерации на смешанных растворах необходимо проводить многосторонние исследования и усовершенствовать теорию лазеров.

Целью данной работы является описание различных особенностей акцептора родамина В как функцию концентрации донора, и выбор подходящей модели. Мы проводили наши исследования в широкополосном резонаторе. Внутренний диаметр двухстенной кюветы был 3 мм, длина её была 80 мм. Внутренняя толщина внешней цилиндрической оболочки, которую наполнили спиртом или трансформирующим раствором, была 3 мм. Питание импульсной

Целью данной работы является описание различных особенностей акцептора родамина В как функцию концентрации донора, и выбор подходящей модели.

Мы проводили наши исследования в широкополосном резонаторе. Внутренний диаметр двухстенной кюветы был 3 мм, длина её была 80 мм. Внутренняя толщина внешней цилиндрической оболочки, которую наполнили спиртом или трансформирующим раствором, была 3 мм. Питание импульсной

лампы типа ИФП-800 было осуществлено конденсатором ёмкостью 0,3 мкф и заряжённого до напряжения 15 кв. Время нарастания фронта накачивающего света было меньше 0,5 мксек, а время генерации меньше 2 мксек.

Рис. 2 показывает новые экспериментальные результаты о генерации смесей родамина В и родамина 6Ж. Видно, что при увеличении концентрации донора энергия генерации увеличивается, а в области больших концентраций резко падает. Длина волны генерации существенно меняется. Эти результаты

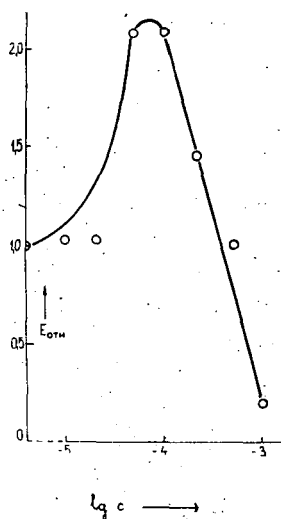


Рис. 2

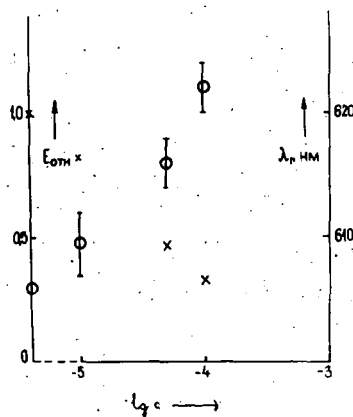


Рис. 3

полностью совпадают с результатами работы [1]. Напомним, что по расположению спектров мы ожидали увеличение работы генерации смеси триафлавина и родамина 6Ж, однако на эксперимента оказалось, что даже небольшое количество триафлавина приводит к срыву генерации.

Мы проводили исследования при постоянной концентрации доноров ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/литр), изменяя концентрацию акцептора родамина В. Рис. 3 показывает полученные экспериментальные результаты. При увеличении концентрации родамина В длина волны генерации увеличивается, а энергия лазера уменьшается по сравнению с генерацией чистого родамина В. Очевидно, в этом случае при увеличении концентрации акцептора передача энергии уменьшает число возбуждённых донорных молекул, и генерация происходит в акцепторной компоненте. При малых концентрациях родамин В селективно меняет потери и поэтому вызывает перестройку генерации, но в самой генерации пока не участвует.

Для выяснения того, насколько вызвана перестройка генерации селективными потерями родамина В, на рис. 4 мы показываем зависимость длины волны генерации от концентрации родамина В (кривая 1), и данные, относящиеся к генерации родамина 6Ж, когда перестраивающая кювета в резона-

торе наполнена родамином В (кривая 2). Видно, что перестройки, полученные этими двумя способами, отличаются, особенно в области больших концентраций. По данным рис. 4 можно сделать вывод, что накачка родамина В, которой существенно способствует и передача энергии, играет важную роль в перестройке генерации.

Мы проводили измерения для исследования изменения энергии лазера с помощью трансформирующего раствора. Люминесцентный свет, излученный донорными молекулами раствора, которым наполнена внешняя оболочка кю-

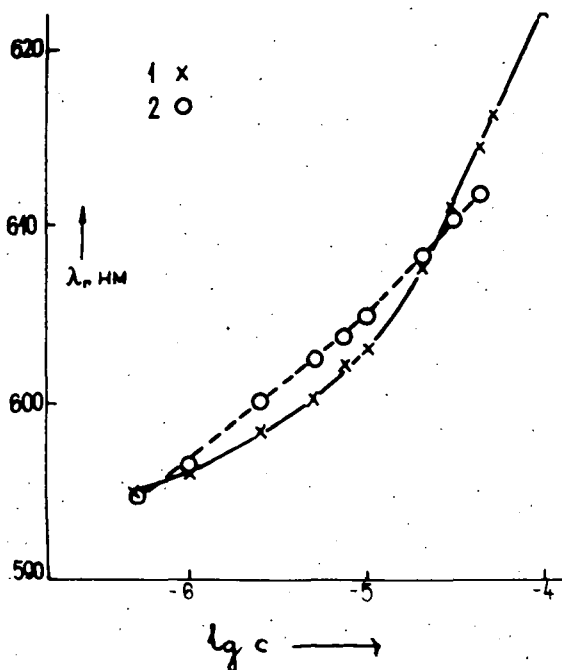


Рис. 4

веты, поглощается в активном растворе, и таким образом увеличивается энергия накачки. Спектры поглощения выбранных нами трансформирующих растворов расположены так по отношению к спектру поглощения активного раствора родамина В, чтобы энергия генерации не увеличивалась, а уменьшалась. Рис. 5 показывает энергию генерации раствора родамина В концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/литр, как функцию от концентрации трансформирующего раствора. Интересно, что излучательная передача энергии даже в случае родамина В не особо эффективна, хотя при генерации смесей этих двух красителей получили существенное увеличение энергии. Быстрое уменьшение энергии вызвано перекрытием спектров поглощения — особенно ультрафиолетовых полос.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что передача энергии при генерации смешанных растворов играет важную роль, но на разные лазер-

ные параметры влияет по разному, и при других условиях эксперимента влияние других процессов, происходящих в смешанных растворах, может быть существенным.

В дальнейшем мы излагаем основные идеи наших теоретических исследований, подробнее излагая соображения об излучательной передаче энергии, так как относящиеся сюда расчёты в будущем будут использованы.

На рис. 6 кружками обозначим донорные, а точками обозначим акцепторные молекулы. Непрерывной линией обозначим процесс излучательной передачи энергии, а прерывистой линией процесс резонансной передачи. Мы нарисовали первично возбуждённые центры в первый ряд, вторично возбуж-

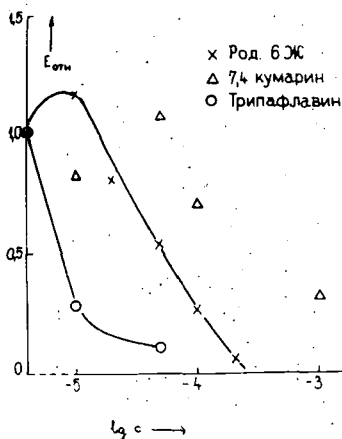


Рис. 5

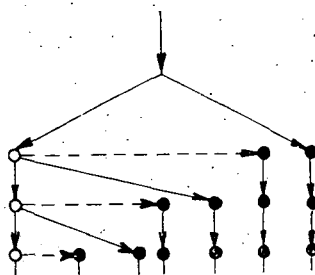


Рис. 6

дённые центры во второй ряд и т. д. На рисунке видно, что эти процессы передачи энергии существенно увеличивают число возбуждённых акцепторных молекул. В случае двухкомпонентного раствора красителя коэффициент усиления $K_{yc}(\nu)$ можно задавать в следующем виде

$$K_{yc}(\nu) = \frac{h\nu}{\nu} \{n_3^1 B_{31}^1(\nu) - n_1^1 B_{13}^1(\nu) + n_3^2 B_{31}^2(\nu) - n_1^2 B_{13}^2(\nu)\} \quad (1)$$

где через n_i^1 и n_i^2 обозначили концентрацию i -ой компоненты в возбуждённом и в основном состоянии, а через $B^i(\nu)$ коэффициенты Эйнштейна. В соответствии с этим коэффициент усиления и все параметры лазера, содержащие населённость, можно определить только тогда, если известно число первично, вторично и т. д. возбуждённых молекул. Поэтому необходимо определить вероятности процессов передачи энергии, показанных на рис. 6.

При люминесцентных исследованиях определение вероятности передачи энергии производили для объёмов цилиндрической формы для случая, когда радиус цилиндра [5] был намного больше высоты цилиндра ($R/l \gg 1$). Облучение раствора проводили аксиально через основание цилиндра, а наблюда-

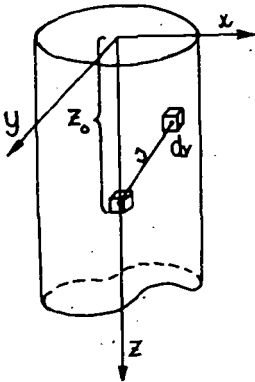


Рис. 7

емый свет люминесценции проходил в противоположном направлении. Так распределение первично возбужденных молекул можно было легко задавать. Для размеров кювет лазеров на красителях имеется обратная ситуация ($R/l \ll 1$). Свет накачки можно считать цилиндрически симметричным, и так как значение коэффициента поглощения в длинноволновой части сплошного спектра ксеноновой лампы другое, поэтому при обычно использованных концентрациях первично возбужденные центры равномерно распределяются по всему объему. Если концентрацию первично возбужденных донорных молекул принимаем за единицу, то концентрация акцепторных молекул будет $\frac{c_2 \eta_2}{c_1 \eta_1}$. Здесь c_i и η_i молярная концентрация и квантовый выход i -ой компоненты.

В работе [5] вводили величину A_{ij} для определения распределения излучательным способом возбужденных центров, которую можно выразить из люминесцентных характеристик и геометрических размеров раствора ($i, j = 1, 2$). A_{11} и A_{22} означают число возбужденных молекул донор-донорной и акцептор-акцепторной, а A_{12} донор-акцепторной излучательных передач энергии. Для кюветы, нарисованной на рис. 7, получается

$$\bar{A}_{ij}(z_0) = \int_0^{\infty} \eta_j(\lambda'') f_i(\lambda'') A_{ij}(z_0) d\lambda'' \quad (2)$$

где

$$A_{ij}(z_0) = \frac{k_j(\lambda)}{2} \int_0^{\infty} \left\{ Ei(-k(\lambda'') \sqrt{R^2 + (z - z_0)^2}) - Ei(-k(\lambda'') |z - z_0|) \frac{c_i \eta_i}{c_1 \eta_1} \right\} dz \quad (3)$$

и λ'' — длина волны света, испускаемого вторично возбужденными центрами, R — радиус кюветы, l — длина кюветы, z_0 — координата того элементарного объема dv_0 , из которого происходит вторичное возбуждение, z — расстояние от основания кюветы того элементарного объема раствора dv , в котором происходит вторичное возбуждение, $k_j(\lambda)$ и $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения компоненты и смешанного раствора. Интегралы в уравнениях [2] и [3] можно вычислить с помощью вычислительной машины для каждого конкретного случая, и так влияющие излучательной передачи энергии на инверсию населенности, и через её на лазерные параметры, можно рассчитать. Такие расчёты ещё ведутся, и на основании этих расчётов мы продолжаем теоретическое и экспериментальное исследования генерации смешанных растворов.

Литература

- [1] *Рац, Б., И. Кечкемети, Л. Козма: ЖПС 16, 914 (1972).*
- [2] *Schmidt, W., W. Appt, N. Wittekindt: Z. Naturforsch. 27 a, 37 (1972).*
- [3] *Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 33, 148 (1973).*
- [4] *Набойкин, Ю. В., Л. А. Огуриова, А. П. Подгорный, Ф. С. Покровская, В. Г. Тущенко: Опт. и спектр. 33, 1205 (1973).*
- [5] *Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. 10, 429 (1959).*

LASING OF MIXED SOLUTIONS

L. Kozma, B. Rác, I. Ketskeméty

Experimental results obtained for the generation of two-component rhodamine dye solutions are presented. The authors succeeded in increasing considerably the yield of generation compared with one-component solutions by using solutions of two components. The frequency of generation changes continuously with changing the relative concentration of the components, from the frequency of generation of one component to that of the other. The effect of energy transfer on the parameters of generation is theoretically investigated.