

Водно-полиэлектrolитный раствор красителя – активная среда лазера

А.И.Акимов, А.М.Салецкий

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики водных растворов катионного красителя родамин 6Ж с добавками анионных полиэлектролитов – полиакриловой и полиметакриловой кислот. Обнаружено влияние соотношения концентраций молекул полиэлектролита и красителя на энергетические и спектральные характеристики лазерного излучения исследованных растворов. Установлена возможность управления генерационными характеристиками водно-полиэлектrolитных растворов красителей путем изменения структуры молекулярной системы. За счет изменения структурной организации водно-полиэлектrolитных растворов родамина 6Ж получено почти пятикратное увеличение КПД генерации по сравнению с водными растворами красителя.

Ключевые слова: растворы, красители, полиэлектролиты, электронные спектры молекул, ассоциаты, люминесценция, генерация.

Введение

Известно, что растворитель оказывает заметное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики органических соединений, а следовательно, и на их генерационные свойства. В зависимости от природы растворителя могут изменяться вероятности интеркомбинационных переходов в триплетное состояние молекул красителей, склонности к ассоциации и фотохимическим превращениям, вероятности передачи энергии возбуждения между молекулами красителей [1].

Чаще всего в качестве жидкостных активных сред используются этанольные растворы красителей. Однако, имея значительную эффективность генерации, эти растворы обладают высокими наведенными оптическими неоднородностями, что приводит к ухудшению генерационных характеристик. Вода в качестве растворителя имеет ряд преимуществ перед органическими растворителями, в том числе по причине малости термооптических потерь. Однако системы на основе чисто водных растворов красителей не получили широкого применения в связи с развитием в них процессов ассоциации молекул красителей. Эффективность лазерной генерации водных растворов красителей мала именно за счет потерь, вносимых их ассоциатами [2].

Разработке активных лазерных сред, в которых понижена возможность агрегации молекул красителей, посвящено большое число исследований различных авторов. Так, для уменьшения степени димеризации в раствор добавляют детергент [3] или используют полимерные системы [4]. Широкое применение получили активные элементы на основе твердотельных полимерных матриц с внедренными молекулами красителей [5]. Но твердотельные полимерные элементы имеют существенный не-

достаток, связанный с наличием в них оптических неоднородностей и отсутствием фотохимической и механической стабильности.

Перспективным является применение активных лазерных сред на основе водно-полиэлектrolитных растворов ионных красителей. В таких системах за счет вариации концентраций красителя и полиэлектролита возможно изменение расстояния между адсорбированными на макромолекулах полииона активными молекулами красителя. С увеличением расстояния между такими адсорбированными мономерными молекулами их взаимодействие сильно ослабевает, в результате чего уменьшается степень агрегации молекул красителя и, как следствие, становится возможным увеличение эффективности генерации излучения [6, 7].

В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик водно-полиэлектrolитных растворов родамина 6Ж (Р6Ж).

1. Эксперимент

Генерация излучения растворами красителей осуществлялась в лазере, состоящем из неселективного резонатора с плоскими зеркалами ($r_1 \approx 100\%$, $r_2 \approx 68\%$) и кюветы с поперечным сечением 1×1 см. Использовалась поперечная схема накачки. Возбуждение молекул раствора осуществлялось второй гармоникой рубинового лазера ($\lambda = 347$ нм). Энергия накачки $E_0 = 50 - 70$ мДж, длительность импульса накачки составляла ~ 25 нс. Спектры генерации регистрировались призмным спектрографом ИСП-51 на фотопластинки. Энергия генерации измерялась термодинамическими приемниками излучения.

Спектры люминесценции растворов регистрировались с помощью лазерного спектрофлуориметра, состоящего из аргонового лазера ЛГ106М, монохроматора МДР-6 и ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра Specord M-40.

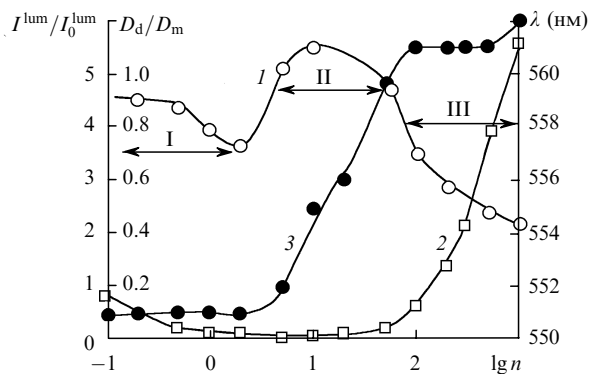


Рис.1. Зависимости отношения D_d/D_m (1), относительной интенсивности люминесценции I_{lum}/I_0^{lum} (2) и длины волны максимума спектра люминесценции Р6Ж λ (3) от относительной концентрации n .

В экспериментах использовались: полиэлектролиты (ПЭ) – полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислоты, краситель Р6Ж марки ДКЭ, дистиллированная вода двойной перегонки. Начальная концентрация красителя в растворе выбиралась близкой к оптимальной по условиям накачки при возбуждении лазерной генерации.

В рабочих растворах с постоянной концентрацией красителя и с различными концентрациями поликислот (ПК) отношение концентраций $n = C_{PE}/C_{R6G}$ определяет число мономерных звеньев макромолекулы ПК в расчете на одну молекулу красителя.

2. Результаты

В исследуемом интервале концентраций $C_{PAC} = 3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л спектры поглощения и люминесценции, а также лазерные генерационные характеристики испытывали значительные изменения, зависящие от количества ПК, вводимого в водный раствор красителя. Эти изменения вызывались соответствующими изменениями в структуре растворов, которые, в свою очередь, зависели от относительной концентрации n .

Добавление ПЭ в водные растворы красителей вызывает специфические изменения их спектров поглощения. При этом наблюдаются деформации спектров поглощения, характерные для процессов ассоциации молекул [1]. Будем оценивать деформации в спектрах по отношению оптических плотностей D_d/D_m в максимумах поглощения коротковолновой (D_d) и длинноволновой (D_m) полос. На рис.1 (кривая 1) показана зависимость таких деформаций от отношения концентраций молекул ПАК и Р6Ж. На рис.1 представлены также зависимости относительной интенсивности люминесценции (кривая 2) и положения максимума спектра люминесценции Р6Ж от n (кривая 3). Из рис.1 видно, что по характеру наблюдаемых в спектрах деформаций можно выделить три области относительных концентраций: $n \leq 2$ (I), $2 < n < 50$ (II) и $n > 50 - 100$ (III). Рассмотрим спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов в указанных интервалах концентраций.

2.1. Область малых относительных концентраций $n \leq 2$

Длины волн максимумов полос поглощения Р6Ж в спектрах растворов, содержащих ПАК, $\lambda = 526$ и 501 нм совпадают с длинами волн соответствующих максимумов

в спектре для водного раствора Р6Ж. С увеличением n уменьшается относительное поглощение в коротковолновой (димерной) полосе спектра по сравнению с поглощением в длинноволновой полосе, что говорит о соответствующем уменьшении степени ассоциации молекул красителя (рис.1, кривая 1).

Подобные изменения означают, что в области $n \leq 2$, увеличение количества ПК сопровождается уменьшением концентрации красителя в жидкой фазе раствора вследствие связывания части молекул красителя с ПЭ в нерастворимые комплексы. Они образуются в результате взаимодействия катионов красителя с ионизированными карбоксильными группами $-COO^-$ поликислоты. Образование комплексов незаметно при концентрациях $C_{PAC} \leq 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($n \leq 0.2$), когда мала доля вывешенного из раствора красителя.

При добавлении небольших количеств ПК, когда $n < 1$, происходит быстрое падение интенсивности люминесценции Р6Ж (рис.1, кривая 2). Такое падение связано с уменьшением абсолютной концентрации красителя в жидкой фазе и передачей энергии электронного возбуждения от мономерных молекул Р6Ж, оставшихся в жидкой фазе раствора, не только на его димеры в растворе, но также и на нелюминесцирующие димеризованные молекулы в комплексах краситель – полимер.

Происходящие в данном концентрационном интервале процессы возможно представить себе следующим образом. В области малых относительных концентраций ($n < 1$) малы абсолютные концентрации ПК в растворах ($C_{PAC} < 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и, следовательно, велика степень ионизации ее ионогенных групп. Это означает, что адсорбированные на них молекулы красителя расположены достаточно близко друг от друга, что ведет к их димеризации. Образовавшиеся комплексы представляют собой длинноцепочечные полимерные молекулы ПК с закрепленными на ионогенных участках димеризованными молекулами красителя.

Дальнейшее добавление ПК ведет к образованию комплексов. В результате, как видно из рис.1 (кривая 2), интенсивность люминесценции продолжает снижаться, а у растворов с относительными концентрациями $n = 5$ и 10 наблюдается практически полное тушение люминесценции.

Таким образом, снижение интенсивности люминесценции с ростом концентрации ПК в растворе, по-видимому, объясняется как уменьшением числа излучающих мономерных молекул красителя в жидкой фазе раствора, так и деградацией энергии возбуждения мономеров за счет потерь на димерах красителя в растворе и в составе комплексов, а также на их агрегатах, присутствующих в растворе.

Спектры лазерной генерации водных растворов Р6Ж с добавками ПЭ в области концентраций $n \leq 2$ (рис.2) состоят из двух полос генерации. Их интенсивность зависит от количества ПЭ, вводимых в раствор красителя.

Из рис.2 видно, что увеличение концентрации ПАК приводит к уменьшению интенсивности длинноволновой (димерной) полосы генерации до ее почти полного исчезновения при $n = 2$. Одновременно увеличивается интенсивность коротковолновой (мономерной) полосы генерации.

Наблюдаемые изменения в спектрах генерации объясняются уменьшением концентрации красителя в жидкой фазе раствора и, как следствие, увеличением доли моно-

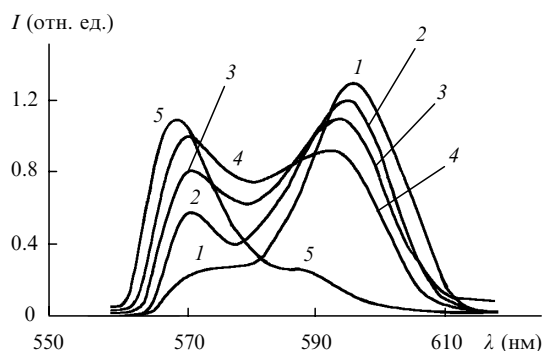


Рис.2. Спектры генерации водно-полиэлектrolитных растворов для $n = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5) и $C_{R6G} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

мерных молекул по сравнению с долей димеров. Последнее и приводит к перераспределению интенсивности излучения в спектре генерации в пользу более коротковолновой мономерной полосы (спектр 5, рис.2).

2.2. Изменения в спектрах поглощения, люминесценции и лазерной генерации в области относительных концентраций $2 < n < 50$

Область относительных концентраций $2 < n < 10$ – 50 является переходной к новому фазовому состоянию водно-полиэлектrolитного раствора красителя. Изменения в структуре растворов сопровождаются, как это видно из рис.1, скачкообразным изменением деформаций в спектре поглощения, что означает увеличение концентрации димеризованных молекул красителя по сравнению с концентрацией мономеров. Последнее, очевидно, происходит за счет увеличения степени димеризации молекулярных комплексов ПЭ–Р6Ж, которые и дают добавочный вклад в спектр поглощения, причем в большей степени увеличивается поглощение в коротковолновой (димерной) полосе спектра по сравнению с увеличением поглощения в длинноволновой (мономерной) полосе.

Одновременно с изменениями интенсивностей полос поглощения, наблюдается скачкообразное длинноволновое смещение спектра люминесценции (кривая 3, рис.1), а также длинноволновое уширение спектров поглощения, которое особенно заметно для растворов с $n = 10$. Эти изменения в спектрах свидетельствуют о резкой перестройке структуры растворов.

Вследствие увеличения расстояния между адсорбированными димеризованными молекулами Р6Ж на полимерной цепи начинает играть заметную роль их распад, соответственно, увеличивается число адсорбированных мономерных молекул Р6Ж. Это сопровождается перераспределением интенсивностей между коротковолновой (димерной) и длинноволновой (мономерной) полосами поглощения, что видно из изменения характера деформаций в спектре поглощения при $n > 10$ (рис.1).

Рост поглощения димеров в переходной области относительных концентраций, а также соответствующий рост потерь энергии электронного возбуждения за счет процессов передачи ее нелюминесцирующим комплексам и их агрегатам приводят к практически полному тушению люминесценции (рис.1, кривая 2) и полному подавлению лазерной генерации таких растворов (рис.3).

Таким образом, область относительных концентраций $n \leq 50$ не представляет практического интереса для получения эффективной лазерной генерации.

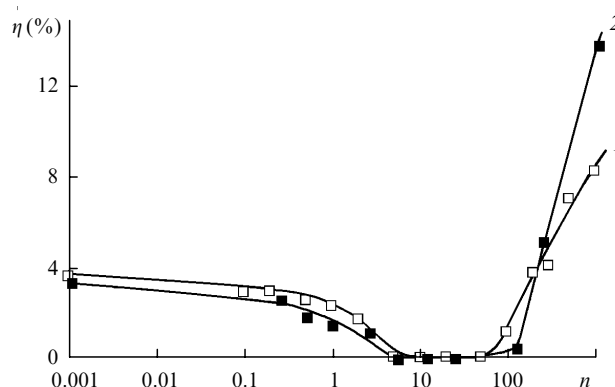


Рис.3. Зависимости от n КПД генерации η водными растворами Р6Ж с добавками ПАК (1) и ПМАК (2) при $C_{R6G} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2.3. Изменения в спектрах поглощения, люминесценции и лазерной генерации в области относительных концентраций $n > 50 - 100$

Дальнейшее повышение концентрации ПК, вводимой в раствор, и переход в третью (рис.1) область концентраций, приводит к обратному эффекту – происходит новая перестройка структуры раствора. Ранее образовавшиеся осадки агрегатов комплексов полностью растворяются в избытке ПК, исчезает интенсивное рассеяние света и раствор становится гомогенным. Изменения в фазовом состоянии раствора сопровождаются существенными изменениями в спектрах поглощения, люминесценции и лазерной генерации.

Из рис.1 видно, что в интервале $n = 50 - 100$ имеет место резкое изменение направления деформации в спектрах поглощения. Это означает, что в растворе произошли такие изменения, в результате которых процесс образования димеризованных адсорбированных молекул красителя сменился на процесс их постепенного распада с образованием адсорбированных мономеров. В результате дальнейшего увеличения числа полимерных молекул в растворе, когда $n > 100$, увеличивается число адсорбированных на полимере мономерных молекул красителя и, соответственно, уменьшается число димеризованных молекул.

Увеличение числа мономерных молекул красителя, адсорбированных на полимерной цепи ПК, приводит к тому, что люминесцентная способность растворов при переходе от малых концентраций ($n \leq 1 - 2$) к большим концентрациям ($n > 50 - 100$) восстанавливается и затем значительно превышает первоначальную, характерную для чисто водного раствора красителя. Соответствующие изменения интенсивности люминесценции показаны на рис.1 (кривая 2).

Интенсивность люминесценции для раствора с $n = 1000$ увеличилась по сравнению с интенсивностью для раствора без ПАК в 5.5 раза, а по сравнению с интенсивностью для раствора, где $n = 5 - 10$ и где люминесценция была почти полностью потушена, – примерно в 400 – 800 раз.

В соответствии с установлением нового фазового состояния в растворе при $n \geq 100$ наблюдается прекращение смещения спектров люминесценции (рис.1, кривая 3). Максимум интенсивности в спектрах люминесценции оказывается смещен на $\Delta\lambda = 10$ нм по сравнению с его положением в спектрах водного раствора Р6Ж ($\lambda \approx 551$ нм).

Наблюдаемое смещение спектра люминесценции при переходе из области малых концентраций в область

больших ($n \geq 100$) концентраций ПЭ указывает на изменение энергетического состояния излучающих мономерных молекул красителя по сравнению с их состоянием в водном растворе. Смещение в области относительных концентраций $1 - 2 < n < 50$ является результатом сложения спектров люминесценции мономеров в растворе и спектров адсорбированных мономеров и зависит от соотношения количеств мономеров в том и другом случае.

Когда на одну молекулу красителя приходится более 50 – 100 элементарных звеньев ПК, адсорбированные молекулы Р6Ж оказываются закрепленными достаточно далеко друг от друга и их энергия взаимодействия уменьшается. В этом случае концентрация адсорбированных мономеров увеличивается за счет частичного распада адсорбированных димеризованных молекул красителя. Вследствие уменьшения числа димеров одновременно уменьшаются и потери на них энергии возбуждения. Это происходит за счет уменьшения как неактивного поглощения, так и потерь при переносе на димеры энергии от возбужденных адсорбированных мономеров. Тем самым создаются условия для разгорания люминесценции и появляется возможность для возникновения лазерной генерации.

Как видно из рис.3 (кривая 1), увеличение концентрации ПАК в растворе до $n = 50 - 100$ ведет к появлению лазерной генерации. Интенсивность ее близка к пороговой и ограничивается как малой концентрацией адсорбированных мономерных молекул, так и потерями на недиссоциированных димерах Р6Ж. Дальнейший рост концентрации ПК ($n > 100$) сопровождается соответствующим увеличением числа адсорбированных мономеров красителя и одновременным уменьшением числа димеризованных на полимерной цепи молекул Р6Ж вследствие их дальнейшей диссоциации. Данный процесс сопровождается снижением излучательных и безызлучательных потерь, что и приводит к дальнейшему увеличению выхода люминесценции (рис.1, кривая 2) и росту интенсивности лазерной генерации растворов (рис.3).

Спектры генерации молекул Р6Ж, адсорбированных на макромолекулах ПК при условии $n > 100$ (рис.4), значительно отличаются от спектров генерации при малых ($n < 1$) концентрациях ПК (рис.2). Вместо двухполосной генерации при $n < 1$ спектры генерации при $n > 100$ состоят из одной полосы, которая является спектром генерации мономерных молекул Р6Ж, адсорбированных на

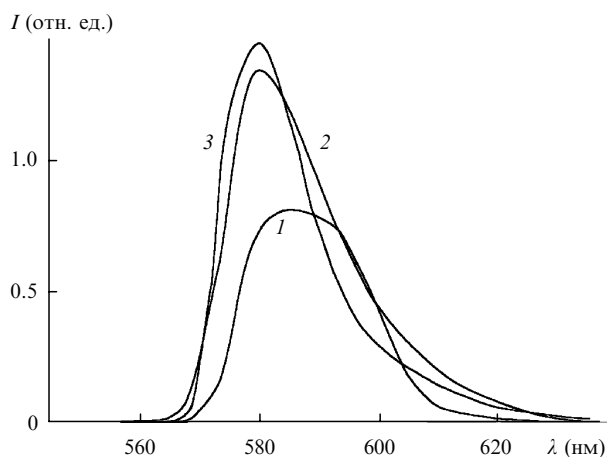


Рис.4. Спектры генерации водных растворов Р6Ж с добавкой ПАК для $n = 100$ (1), 300 (2) и 500 (3).

макромолекулах ПК (это относится как к ПАК, так и к ПМАК).

Спектр генерации, как видно из рис.4, с увеличением n и, следовательно, расстояния между адсорбированными мономерными молекулами красителя смещается в область более коротких длин волн. Однако даже для $n \gg 100$ спектр генерации имеет существенно большую длину волны ($\lambda_{\max} = 579$ нм для $n = 500$), чем мономерный максимум ($\lambda_{\max} \approx 568$ нм) генерации сильно разбавленного водного раствора Р6Ж. Смещение спектра генерации мономерных молекул красителя, адсорбированных на ПАК, относительно положения их спектра генерации в чисто водном растворе $\Delta\lambda_{\text{gen}} \approx 11$ нм. Причиной данного смещения можно считать длинноволновое смещение спектров люминесценции $\Delta\lambda_{\text{lum}} = 10$ нм, которое практически совпадает со смещением спектров генерации.

Рассмотренные выше особенности спектров абсорбции, люминесценции и лазерной генерации водных растворов красителя Р6Ж с добавками ПАК характерны также и для растворов с добавками ПМАК. Однако эти ПК существенно по-разному влияют на лазерную эффективность красителя Р6Ж в водном растворе. На рис.3 сравниваются зависимости от n эффективности лазерной генерации растворов Р6Ж для этих двух ПК.

Из рис.3 видно, что первые две из рассмотренных выше областей концентраций (когда $n < 50 - 100$) не представляют интереса с точки зрения практического использования соответствующих растворов в качестве активных сред: первая область – вследствие уменьшения выхода генерации по сравнению с чисто водным раствором, а вторая – из-за полного отсутствия генерации. Практический интерес представляет только третья область относительных концентраций, когда n заметно больше 100. Так, КПД лазерной генерации, как видно из рис.3, при $n \sim 1000$ повышается в 2.3 раза при добавлении ПАК и в 4.5 раза при добавлении ПМАК по сравнению с КПД водного раствора без ПК. Еще большего повышения КПД генерации Р6Ж в водном растворе удастся получить в случае добавки ПМАК при оптимизации отношения их концентраций.

Из рис.5 видно, что при $n = 1450$ КПД генерации η водным раствором Р6Ж с добавками ПМАК составлял 20.4%. Это значение близко к КПД генерации ($\eta = 22\%$) этанольного раствора Р6Ж [8] при его накачке в аналогичных нашим условиях возбуждения ($\lambda = 347$ нм) во вторую полосу поглощения красителя Р6Ж. Очевидно, что при накачке в основную полосу поглощения можно ожидать еще большего повышения эффективности генерации излучения.

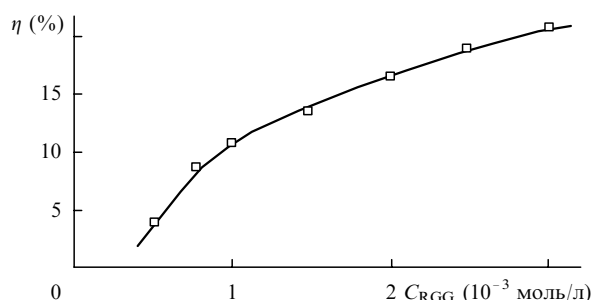


Рис.5. Зависимость КПД генерации η водным раствором Р6Ж с добавкой ПМАК от концентрации красителя Р6Ж при $n = 1450$.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что, изменяя отношение концентраций ПЭ и красителя Р6Ж в водном растворе $n = C_{PE}/C_{R6G}$ и тем самым, меняя структуру красителя, можно управлять спектрально-люминесцентными и генерационными характеристиками. При малых концентрациях ПЭ расстояние между адсорбированными молекулами красителя мало (порядка 5\AA), поэтому за счет их сильного взаимодействия образуются ассоциаты. Образование ассоциатов приводит к активному поглощению излучения накачки, в результате чего наблюдается тушение люминесценции и, как следствие, повышение порога генерации.

Такие растворы красителя характеризуются низким КПД генерации излучения. При увеличении концентрации ПЭ растет число свободных от молекул красителя заряженных сегментов, что приводит к росту расстояния между адсорбированными молекулами Р6Ж, а последнее ведет к разрушению ассоциатов и увеличению числа адсорбированных мономеров Р6Ж. Увеличение числа мономерных молекул Р6Ж вызывает разгорание люминесценции и, как следствие, увеличение эффективности генерации излучения.

Таким образом, меняя расположение молекул красителя на полимерной цепи за счет изменения относительной концентрации n , можно управлять энергетическими и спектральными характеристиками генерации, а также получать высокий КПД генерации водными растворами красителя. Наиболее высокие КПД генерации были достигнуты для $n > 100$. В этой области вариация n вызывает изменение КПД генерации от ~ 4 до $\sim 20\%$. При этом происходит сдвиг спектра генерации в длинновол-

новую область и его уширение. Данный метод регулирования эффективности лазерного излучения позволил получить рекордный для водного раствора красителя КПД генерации (при накачке во вторую полосу поглощения красителя), близкий к КПД для этанольного раствора [8].

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерения* (М., Изд-во МГУ, 1989).
2. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Лазеры на основе сложных органических соединений* (М., Изд-во МГУ, 1989).
3. Igarashi K., Maeda M., Takao T., Uchiumi M. *Jpn J. Appl. Phys.*, **34**, pt 1, 3093 (1995).
4. Jones II G. In: *Dye laser principles with applications* (N.Y., Acad. Press., 1990, p.331).
5. Мнускин В.Е., Тринчук Б.Ф., Токарева А.Н. *Обзоры по электронной технике. Сер. 11. Лазерная техника и оптоэлектроника. Вып. 9* (М., изд-е ЦНИИ «Электроника», 1987).
6. Jones II G., Rahman M.A. *Optics Comms*, **97**, 140 (1993).
7. Акимов А.И., Вязанкина Л.А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. *ЖПС*, **58**, № 3-4, 325 (1993).
8. *Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений*. Под ред. Б.И.Степанова (Минск, изд-е Ин-та физики АН БССР, 1977).

A.I.Akimov, A.M.Saletsii. The aqueous-polyelectrolyte dye solution as an active laser medium.

The spectral, luminescent, and lasing properties of aqueous solutions of a cationic dye rhodamine 6G with additions of anion polyelectrolytes – polyacrylic and polymethacrylic acids – are studied. It is found that the energy and spectral properties of lasing of these solutions depend on the ratio of concentrations of polyelectrolyte and dye molecules. It is also found that the lasing parameters of aqueous-polyelectrolyte dye solutions can be controlled by changing the structure of the molecular system. The variation in the structure of aqueous-polyelectrolyte dye solutions of rhodamine 6G resulted in an almost five-fold increase in the lasing efficiency compared to that in aqueous dye solutions.