

Desarrollo de Láseres de Colorantes en Matrices Solidas

R. DUCHOWICZ *

CENTRO DE INVESTIGACIONES ÓPTICAS (CIOP), CASILLA DE CORREO 124, LA PLATA.
e-mail: postmaster@ciop.edu.ar

A.U. ACUÑA^(a), F. AMAT-GUERRI^(b) y R. SASTRE^(c).

(a) INST. DE QUÍMICA FÍSICA ROCASOLANO, (b) INST. DE QUÍMICA ORGÁNICA, (c) INST. DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, CSIC, MADRID, ESPAÑA.

Resumen

Se han investigado las propiedades de emisión y de fotodegradación de nuevos materiales poliméricos dopados con colorantes, diseñados para su utilización como medio activo en láseres de colorantes. Fueron utilizadas muestras de rodamina 6G disuelta en copolímeros de composición variable de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y metilmetacrilato (MMA), o copolimerizada inicialmente en uno de dichos monómeros. Fueron obtenidas eficiencias láser del 17%, valores comparables a los obtenidos con disoluciones líquidas. La buena fotoestabilidad del material permitió obtener de este 75000 pulsos láser antes que la eficiencia cayera al 10% de la inicial. Se muestran resultados preliminares obtenidos al analizar la degradación de la muestra utilizando técnicas ópticas y fototérmicas (fotoacústica).

Abstract

The emission properties and the photodegradation mechanisms of new dye doped polymeric materials design as active medium of dye lasers were investigated. Rhodamine 6G dye dissolved or copolymerized in copolymers made up from 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) was used. Similar laser efficiencies to the liquid solution samples (17%) were obtained. The good material photoestability allows us to obtain a laser lifetime of 75000 pulses. It is shown the preliminary results corresponding to a degradation analysis performed by optical and photoacoustic techniques.

Introducción

En los últimos años se ha renovado el interés en la utilización de colorantes láser insertados en sustratos sólidos como una alternativa atractiva respecto de la solución líquida convencional. A pesar de que se ha realizado un importante progreso en dicho tema, la resistencia a la fotodegradación mostrada por los materiales investigados es mucho menor que la contraparte líquida [1]. Recientemente, se han hecho grandes avances utilizando geles de silicio fabricados con

la técnica de sol-gel [2]. Estos materiales presentaron ventajas sobre los poliméricos en sus propiedades fotoestables y láser. Sin embargo, el uso de polímeros sintéticos posee una mejor compatibilización con los colorantes orgánicos y pueden ser fabricados a muy bajo costo. Además, últimamente se han desarrollado nuevos materiales poliméricos cuyo umbral de daño a radiación es tan grande como los vidrios inorgánicos y cristales [3]. En este trabajo fueron investigadas las propiedades emisoras y la fotoestabilidad de muestras sólidas de Rodamina

* Investigador del Dto de Física, Fac. Ciencias Exactas, UNLP y CONICET

6G. Dos tipos de muestras fueron utilizadas: 1) con el colorante disuelto en copolímeros de composición variable de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y metil-metacrilato (MMA) y 2) con aquel copolimerizado en HEMA antes de su polimerización final con MMA. En el estudio fueron utilizadas técnicas ópticas y calorimétricas (fotoacústica).

Materiales y métodos

Los monómeros de HEMA y MMA fueron previamente purificados y el aire fue eliminado en las polimerizaciones burbujeando con argón. Esta fue realizada manteniendo las muestras en la oscuridad a 50°C por una semana. La concentración de la rodamina 6G fue 8.35×10^{-5} M (d.o. 10). Las muestras poliméricas fueron cilindros de 2 cm de largo, puliéndose el frente y las dos bases paralelas.

La excitación fue realizada utilizando la emisión de la segunda y tercera armónica de un láser de Nd-YAG (532 y 355 nm) a potencias menores de 4 mJ (potencia típica, 1.2 mJ). Los polímeros fueron excitados transversalmente enfocando el haz de bombeo con una lente cilíndrica de 15 cm. El oscilador fue conformado con un espejo aluminizado del 90% y la reflexión de Fresnel en la cara opuesta del polímero. La longitud de la cavidad fue de 15 cm. La emisión fue detectada con un fotodiodo rápido de Si, un Boxcar y un registrador.

Espectros de absorción y fluorescencia fueron obtenidos de muestras delgadas tomadas de los mismos cilindros utilizando un espectrofotómetro Shimadzu (modelo UV-265FS) y un fluorímetro Perkin-Elmer LS-5. Medidas de fotoacústica fueron realizadas utilizando un transductor piezoeléctrico utilizando una fluencia similar a la de operación del láser de colorante y un osciloscopio digital (Tektronik)

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para las distintas muestras son resumidos en la tabla 1. La figura 1 ((a) y (b)) muestra los decaimientos de las eficiencias en cada caso excitando la muestra a repeticiones de 5 y 10 Hz. No se observó una marcada diferencia al cambiar la frecuencia. La muestra de rodamina disuelta en el polímero disminuye su eficiencia según el número de pulsos (eficiencia inicial=17%) decayendo en forma bi-exponencial al 10% de la eficiencia inicial luego de 75000 pulsos (fig. 1(a)). La copolimerización facilita el intercambio calórico con la matriz. A pesar de ello, solo mejora la pendiente de la degradación (fig.1(b)), pero la eficiencia inicial disminuye en un 50%. Esto puede ser debido a la diferencia de interacción con el medio o al cambio de las propiedades ópticas del material por la alta fluencia de excitación. Las características espectroscópicas y láser de la rodamina en el polímero no difiere de las de una solución líquida, como se observa en la figura 2.

Tabla 1 : Parámetros láser de soluciones ópticas de rodamina 6G ($c=8.75 \times 10^{-5}$ M). Excitación a 532 nm, 10 Hz y 1.7 mJ/pulso. (1) Colorante disuelto en la matriz. (2) Col. copolimerizado en el monómero (HEMA:MMA 1:1) (a) Long. de onda del máximo de emisión láser sin sintonía. (b) Ancho de la emisión láser sin sintonía. (c) Energía del umbral láser.

Material de la matriz	$\lambda_{\max}^{(a)}$ (nm)	$\Delta\lambda^{(b)}$ (nm)	$E_u^{(c)}$ (mJ)	Ef. (%)	Pérdida de eficiencia	
					50%	90%
HEMA:MMA 1:1 ⁽¹⁾	568	10	0.5	17	10500	75000
Cop. con rod. 6G ⁽²⁾	571	11	0.6	8	20000	45000

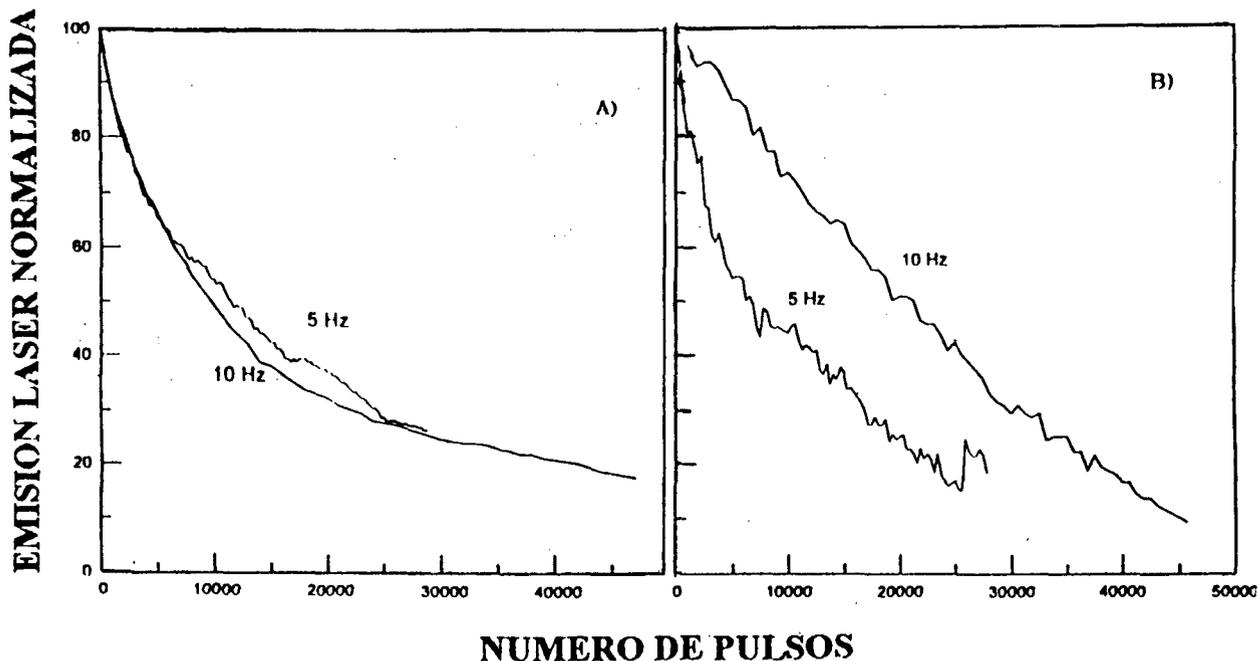


Figura 1: Decaimiento de la eficiencia láser con el número de pulsos de excitación.

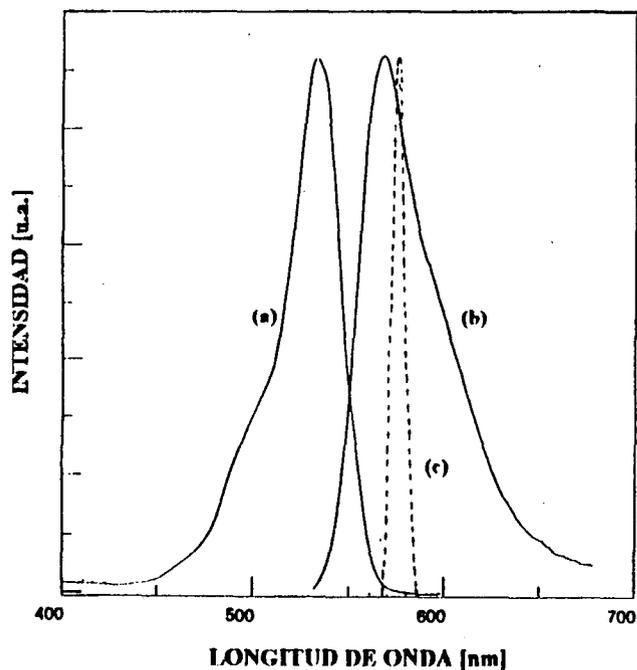


Figura 2: Características de la (a) absorción, (b) fluorescencia y (c) emisión láser (sin sintonizar) de la rodamina 6G disuelta en HEMA:MMA 1:1.

Un estudio preliminar de la degradación fue realizado excitando a 355 nm y observando el comportamiento de la señal fotoacústica con el número de pulsos. Dicha señal depende del calor generado en la muestra por todos los procesos

disipativos que ocurren en tiempos más cortos que la respuesta del piezoeléctrico y de las características termoelásticas del medio [4,5]. La figura 3(a) muestra la señal fotoacústica luego de excitar la muestra con un número determinado de pulsos. Se observa un cambio en la forma de la señal fotoacústica, indicando una variación de las propiedades termoelásticas del medio con el número de pulsos, que es mayor al comienzo de la irradiación de la muestra. El máximo de dicha señal, que se observa en la figura 3 (b), decae debido básicamente a una pérdida de colorante en el medio (fotoblanqueo). La proporción de caída es correlativa con la de la eficiencia láser a esta longitud de onda de excitación (355 nm) [6,7]. Debe mencionarse que los materiales poliméricos utilizados en este trabajo (sin colorante) no absorben dichas radiaciones, y más de 10000 pulsos de excitación no producen daño detectable. La fluorescencia lateral prácticamente no cambia, simplemente indicando que la excitación es dispersada o transmitida, actuando sobre un área diferente. Información complementaria es extraída de los espectros de absorción obtenidos para la muestra antes y luego de ser irradiada, donde se observa una caída general de la señal en el segundo caso (fig. 4). Se continuara analizando el tema.

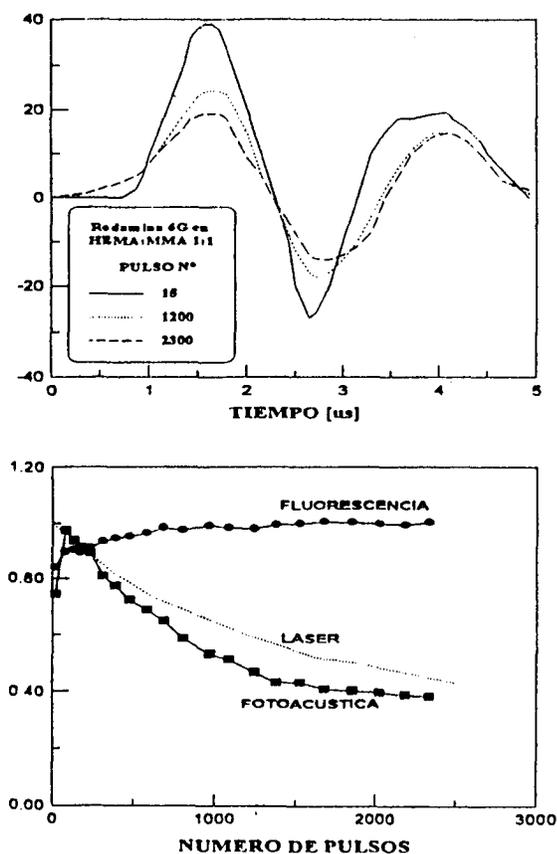


Figura 3: Análisis de la señal fotoacústica: a) Variación de la forma de la señal con el número de pulsos de excitación. b) Variación del máximo de la señal fotoacústica, de la eficiencia láser y de la fluorescencia total con el número de pulsos de excitación.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran un importante avance en el desarrollo de sistemas láser más simples y manuales. La durabilidad lograda para una geometría fija es potencialmente modificable con la utilización de muestras móviles a fin de variar la zona activa.

Las propiedades del colorante en las matrices experimentadas muestran similares propiedades (eficiencia láser, características espectroscópicas) a la correspondientes muestras líquidas. Los resultados producidos por la muestra con rodamina copolimerizada no indica ventajas importantes respecto del colorante disuelto en la matriz. Los resultados apuntan al colorante como responsable de la limitación en la vida activa del material.

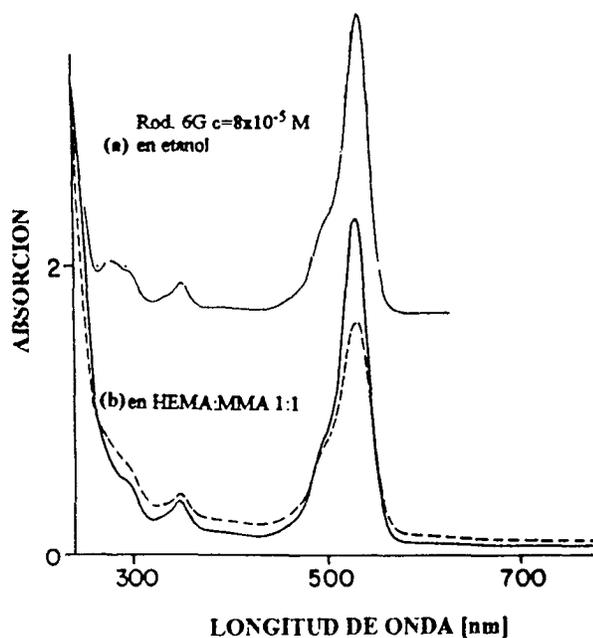


Figura 4: (a) Espectro de absorción de rodamina 6G en etanol. (b) Espectros de absorción de rodamina 6G en HEMA:MMA 1:1 antes y luego de irradiarlos (>2000 pulsos).

Referencias

- 1- L. Ferrer, A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido and R. Sastre *App. Opt.* (en prensa)
2. Zink, B. Dunn, R. B. Kaner, E. T. Knobbe and J. McKiernan *Materials for Non-Linear Optics*, ed. por S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky, American Chemical Society, Washington, 541-552, (1991).
3. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo, and A. M. Prokhorov. *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 143 (1992)
- 4-Tam, A. C. *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, O. E. Principles and Applications. D. S. Klinger (ed.) Academic Press, NY (1983).
- 5- Braslavsky, S. E. and Heibel, G. E. *Chem. Rev.* **92**, 1381 (1992).
- 6- Costela, F. Florido, I. Garcia-Moreno, R. Duchowicz, F. Amat-Guerri, J. M. Figuera, R. Sastre *Appl. Phys. B* (en prensa).
- 7- R. Duchowicz, M. Ferrer, F. Amat-Guerri, R. Sastre and A.U. Acuña. *Opt. Comm.* **104** 336-338 (1994).