

ANALISIS DE LASERES DE COLORANTES MULTIPLES POR TRANSFERENCIA DE ENERGIA

C.Gogorza, M.S.Torre y H.F.Ranea Sandoval*

*Instituto de Física Arroyo Seco, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
Pinto 399, 7000 Tandil.*

Se presentan los resultados teóricos del cálculo de la energía emitida en estado estacionario por una pareja "aceptor-donor" de colorantes orgánicos estudiados a través de un sistema de ecuaciones semiclásicas de Maxwell-Bloch con un modelado fenomenológico de la interacción. El estudio permite corroborar con una buena aproximación medidas experimentales realizadas con láseres pulsados y se puede afirmar que el mecanismo preponderante es el de transferencia por fluorescencia (trivial), siendo por lo general despreciable el mecanismo del tipo Förster. Se presentan asimismo resultados de la evolución temporal de ambos colorantes en diferentes mezclas. Las ecuaciones utilizadas corresponden a láseres de anillo, suponiendo la validez del Teorema de Campo Medio.

PLANTEO DEL PROBLEMA

Se realiza un análisis teórico acerca del mecanismo de transferencia de energía responsable de la emisión del colorante secundario en dos sistemas binarios bombeados en forma externa.

El sistema experimental cuyos resultados se modelan teóricamente puede observarse en la Ref. (1). Consiste en una celda dentro de la cual fluye la solución que constituye el medio activo bombeada por un láser de nitrógeno del tipo Blumlein. El resonador consiste de un espejo plano de aluminio de reflexión total y como reflector a la salida una placa plana paralela de vidrio óptico. Se colocó una red de difracción en incidencia rasante -un ángulo de aproximadamente 90°- con dos espejos manejados en forma independiente para sintonizar las dos longitudes de onda diferentes que se observan a la salida.

Los casos analizados son:

- a. Cumarina 102 - Rhodamina 6G
- b. Rhodamina 6G - Cresyl Violet

Luego de un análisis de las condiciones en las cuales se lleva a cabo el experimento y los de la bibliografía [2]-[9] se plantean las siguientes hipótesis:

a. Mientras el colorante primario está emitiendo, el mecanismo de transferencia de energía responsable de la emisión del colorante secundario es

el trivial. El fundamento principal en que se basa esta suposición es que se trabaja con bajas concentraciones del colorante secundario en prácticamente todo el experimento, lo que descarta transferencia Förster [3]-[5] y transferencia colisional [5].

La condición de espectros muy solapados necesaria para que se lleve a la transferencia Förster se cumple en solo uno de los sistemas analizados. Sin embargo el comportamiento cualitativo es el mismo para los casos estudiados.

b. Luego de que el colorante donador ha dejado de emitir para posteriores aumentos de la concentración del colorante secundario se supone que el mecanismo responsable de la emisión de D₂ es:

- Bombeo externo en el caso R6G-C102,
- Transferencia Förster para el caso CV-R6G.

MECANISMO DE TRANSFERENCIA TRIVIAL EN LASERES DE COLORANTES MULTIPLES

En la ecuación de variación del campo del primer colorante se agrega un término de pérdida cuya tasa está dada por [10]:

(1.a)

$$\chi_r = \sigma_a c/2 \eta$$

obtenida a partir de la Ley de Lambert-Beer.

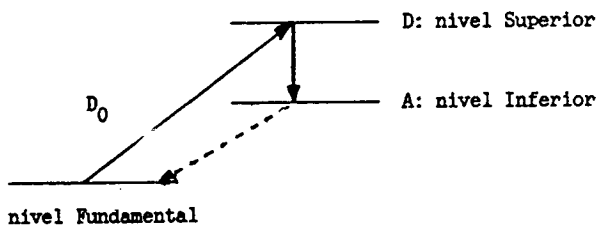
Para modelar el bombeo del colorante secundario por parte del colorante primario se "agrega" un término de bombeo en la inversión de población del segundo colorante. La constante de bombeo es [10]:

* Investigador CONICET

$$k_r = f \sigma_a \epsilon_0 c / h \nu \eta \quad (1.b)$$

ECUACIONES DINAMICAS

Los niveles de energía que se toman en cuenta para un único colorante son:



Las ecuaciones de trabajo son:

$$\frac{\partial \hat{F}_1}{\partial t} = \kappa_1 \hat{F}_1 D_1 - \kappa_1 \hat{F}_1 - \kappa_r (N_2 - D_2) \hat{F}_1 \quad (2.a)$$

$$\frac{\partial D_1}{\partial t} = \gamma_{D1} D_{01} - \gamma_{D1} D_1 - \gamma_{D1} D_1 \frac{|\hat{F}_1|^2}{2} - k_{et} C_2 D_1 \quad (2.b)$$

$$\frac{\partial \hat{F}_2}{\partial t} = \kappa \theta \hat{F}_2 D_2 - \kappa_2 \hat{F}_2 \quad (2.c)$$

$$\frac{\partial D_2}{\partial t} = \gamma_{D2} D_{02} - \gamma_{D2} D_2 - \gamma_{D2} (\gamma_D I \theta) D_2 \frac{|\hat{F}_2|^2}{2} + \kappa_r \frac{|\hat{F}_1|^2}{2} (N_2 - D_2) + k_{et} C_2 D_1 \quad (2.d)$$

κ_r : tasa de pérdida del donador por la presencia del aceptor adimensionalizada,

κ_r : tasa de bombeo del donador al aceptor (trivial) adimensionalizada,

K_{et} : tasa de transferencia por mecanismo Förster ^[4]

F_1 y F_2 : módulos del campo donador y aceptor,

D_1 y D_2 : inversiones de población del donador y aceptor,

σ_a : sección transversal de absorción del aceptor en la longitud de onda que emite el donador,

ν : frecuencia en la que emite el colorante donador.

C_2 : concentración del aceptor,

γ_{D1} , γ_{D2} , κ_1 y κ_2 : tasas de decaimiento de la población del donador, de la población del aceptor, del campo donador y del campo aceptor,

H , θ , I y γ_D : constantes que aparecen debido a la adimensionalización,

f : parámetro que ajusta la relación de moléculas aceptoras excitadas de fotones del donador absorbidos. Ajusta toda la curva.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES ACERCA DE LOS MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Luego de analizar dos de los posibles mecanismos de transferencia de energía entre el colorante donador y el colorante aceptor, de considerar la influencia del bombeo externo sobre el colorante aceptor y de estudiar los espectros de absorción y de emisión de los colorantes usados, se pueden resumir las siguientes conclusiones acerca de los mecanismos responsables de la emisión del colorante aceptor en las mezclas consideradas:

I. Se confirmó la hipótesis realizada de que en los experimentos cuyas salidas en intensidad se observan en la Ref. [1], el mecanismo de transferencia de energía -mientras el colorante donador se encuentra emitiendo- es el trivial puro en ambos casos. Ver figuras 1.b y 2.c .

II. Luego de que la salida del donador se ha extinguido el mecanismo responsable de la emisión del colorante aceptor es:

a. Bombeo externo en el sistema C102-R6G (figura 1.a).

b. Transferencia Förster y bombeo externo en el sistema R6G-CV (figuras 2.a y 2.b)

Se verificó la hipótesis realizada en el caso del sistema a. En el sistema b se observó que el bombeo externo sobre el segundo colorante es en parte responsable de la salida del mismo, hecho que no se había considerado.

III. El comportamiento cualitativo en ambos casos es análogo, las diferencias son de tipo cuantitativo. La causa de esto radica en la característica de los espectros de emisión de ambos colorantes;

en el primer caso separados y en el segundo muy solapados produciéndose efectos de competencia [11]

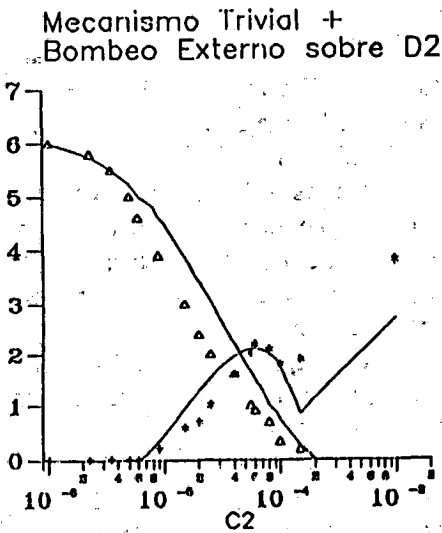


FIGURA 1.A

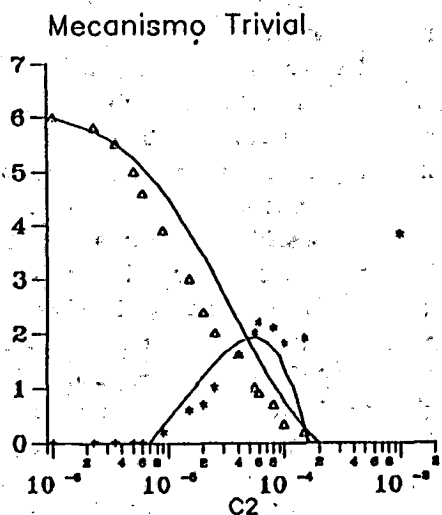


FIGURA 1.B

Figura 1: Sistema Cumarina 102 - Rhodamina 6G. Intensidad de emisión del donador y del aceptor en función de la concentración del aceptor.

* Datos experimentales - Datos teóricos

1.a) Mecanismo Trivial y bombeo externo

1.b) Mecanismo Trivial

Datos usados para los cálculos: $C_{Donor}: 5.10^{-3} M$, $\lambda_{Donor}: 470 nm$, $\lambda_{Aceptor}: 550 nm$, $R_{Donor}: 0.6$, $R_{Aceptor}: 0.6$, $\gamma_{Donor}: 2.10^8 S^{-1}$, $\gamma_{Aceptor}: 2.10^8 S^{-1}$, $\theta_{Donor}: 1.10^{-29} cl m$, $\theta_{Aceptor}: 1.10^{-29} cl m$, $\sigma_a: 3.6 10^{-20} m^2$, $f: 0.6$, Long. celda: 0.01 m, Long. cavidad: 0.12 m, $H: 3.32 10^{-13} (M s)^{-1}$, $k: 7.49^{12} (M s)^{-1}$.

Mecanismo Trivial + Mecanismo Förster + Bombeo Externo sobre D2

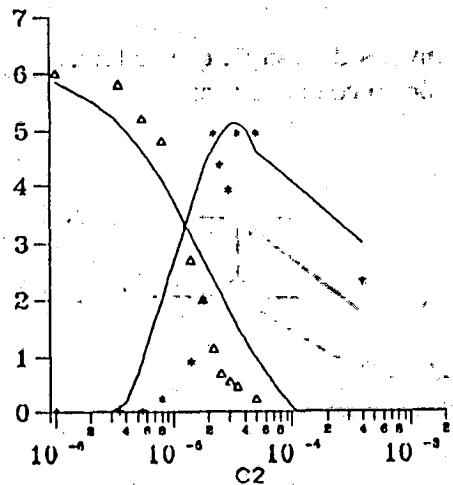


FIGURA 2.A

Mecanismo Trivial + Bombeo Externo sobre D2

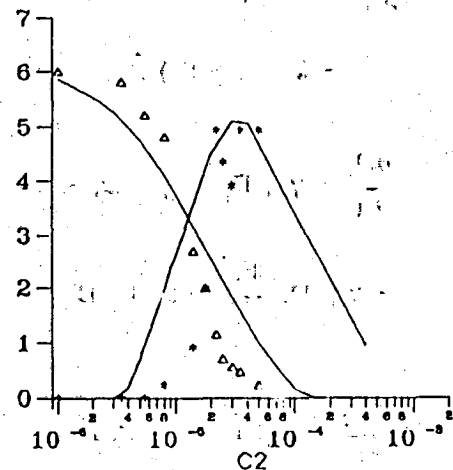


Figura 2.- Sistema Rhodamina 6G - CRESYL VIOLET. Intensidad de emisión del donador y del aceptor en función de la concentración del aceptor.

* Datos experimentales - Datos teóricos

2.a) Mecanismo Trivial, Mecanismo Förster y bombeo externo

2.b) Mecanismo Trivial y bombeo externo

2.c) Mecanismo Trivial

Datos usados para los cálculos: $C_{Donor}: 23.10^{-3} M$, $\lambda_{Donor}: 570 nm$, $\lambda_{Aceptor}: 630 nm$, $R_{Donor}: 0.6$, $R_{Aceptor}: 0.7$, $\gamma_{Donor}: 2.10^8 S^{-1}$, $\gamma_{Aceptor}: 5.10^8 S^{-1}$, $\theta_{Donor}: 1.10^{-29} cl m$, $\theta_{Aceptor}: 1.10^{-29} cl m$, $\sigma_a: 6.0 10^{-20} m^2$, $f: 1.0$, Long. celda: 0.01 m, Long. cavidad: 0.12 m, $H: 3.32 10^{-13} (M s)^{-1}$, $k: 2.08 10^{12} (M s)^{-1}$, $k_{et}: 1.4 10^{11} (M s)^{-1}$.

Mecanismo Trivial

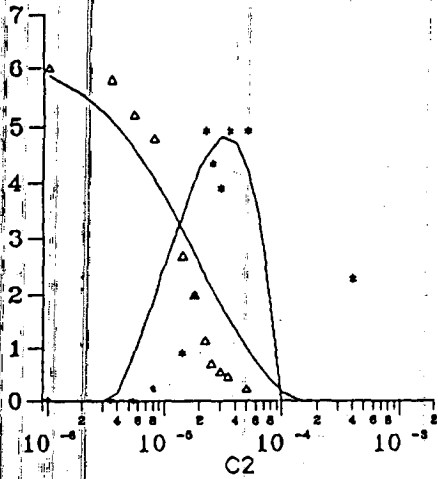


Figura 2c:

$C2 = 3.10^{-5}$

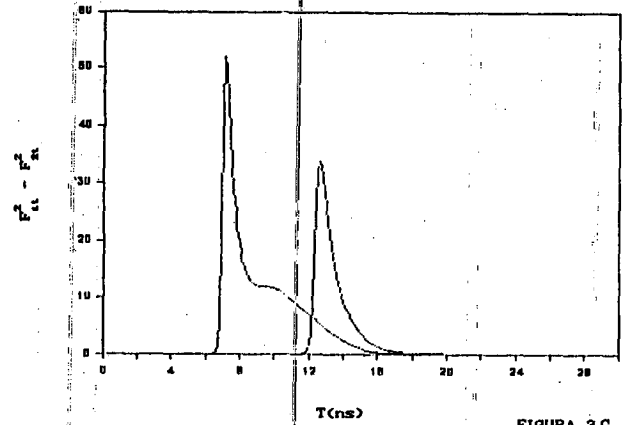


FIGURA 3.C

Figura 3c:

$C2 = 5.10^{-6}$

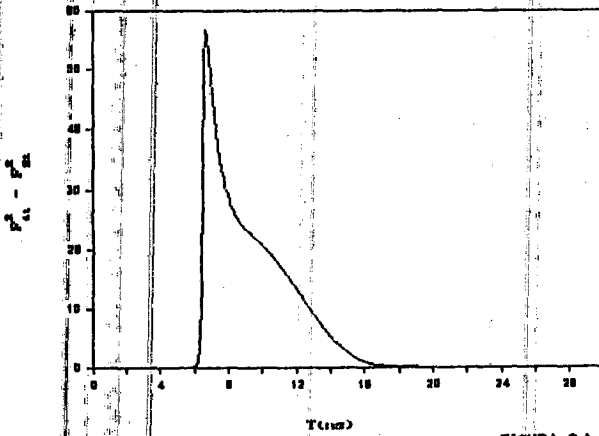


FIGURA 3.A

Figura 3a:

$C2 = 8.10^{-5}$

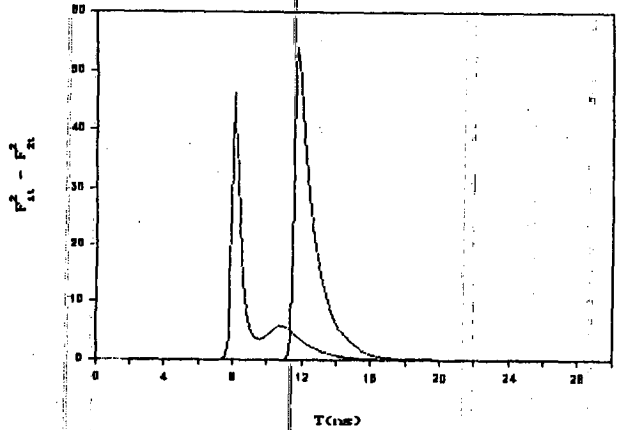


FIGURA 3.D

Figura 3d:

FIGURA 3. Evolución Temporal de las salidas en intensidad de ambos colorantes en función de la concentración del colorante aceptor (Sistema C102-R6G). Resultados Teóricos.

$C2 = 1.2 \cdot 10^{-5}$

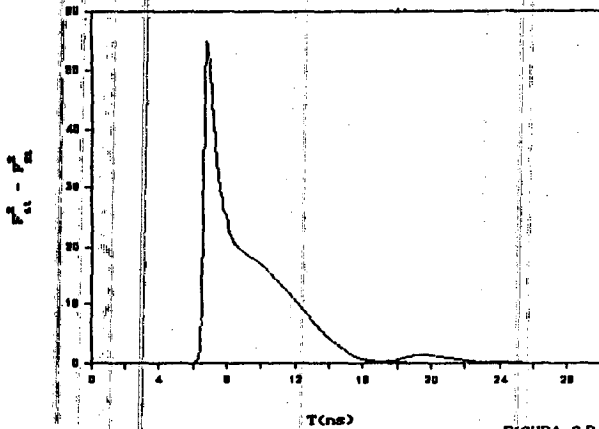


FIGURA 3.B

Figura 3b:

ANÁLISIS TEMPORAL DEL LASER DE DOS COLORANTES

Las ecuaciones de trabajo son (2.a)-(2.d). Se realizó este estudio variando la concentración del colorante aceptor. Ver figuras 3.a-3.d.

Cuando se analiza el comportamiento temporal variando el bombeo externo los resultados obtenidos son análogos al caso de colorante único⁽¹⁰⁾.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el CONICET: PID 3 - 155200/88

BIBLIOGRAFIA

- 1.- P.Burlamacchi and H.F.Ranea Sandoval; *Opt. Commun.*, **31**, 185 (1979).
- 2.- R.C.Hillborn and H.C.Brayman; *J. Appl. Phys.*, **45**, 4912 (1974).
- 3.- *Transfer Mechanisms of Electronic Excitation*, Th.Forster.
10th. Spiers Memorial Lecture, 7 (1959).
- 4.- C.Lin y A.Dienes; *J. Appl. Phys.* **44**, 5050 (1973).
- 5.- D.Goodall y D.Roberts; *J. of Chem. Educat.*, **62**, 711 (1985).
- 6.- H.Pilloff. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 339 (1973).
- 7.- H.Lotem y R.Lynch; *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 344 (1975).
- 8.- Tk.Govindanunny, B.Sivaram y M.Srinivasan, *Indian J. Phys.* **54B**, 32 (1980).
- 9.- *Dye Lasers*, F.P.Schafer, Chap. 4: *Structure and Properties of Laser Dyes*, K.H.Drexage, (1977).
- 10.- Tesis de Licenciatura, C.Gogorza. U.N.C.P.-B.A. (1991).
- 11.- Ver referencia 13 en la referencia 1