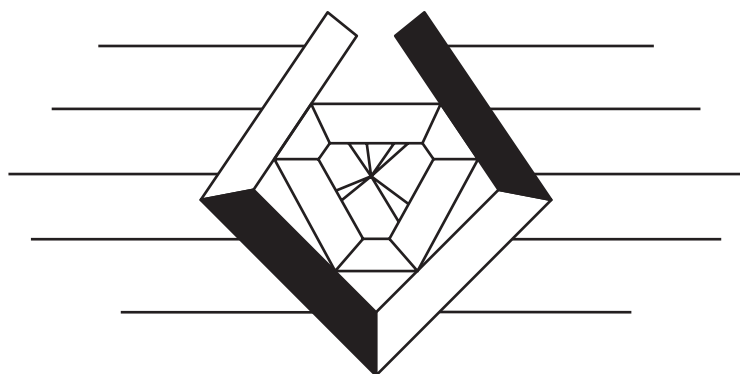


***Выдающиеся ученые***



***Университета ИТМО***

# ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ УНИВЕРСИТЕТА ИТМО

*Серия монографий ученых Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных технологий, механики и оптики  
(бывшего Ленинградского института точной механики и оптики)*



Выпуск 11

Основана в 2000 году по решению  
Ученого Совета университета  
в ознаменование 100-летия со дня создания  
в составе Ремесленного училища цесаревича Николая  
Оптико-механического и часового отделения,  
превращенного трудами нескольких  
поколений профессоров и преподавателей  
в один из ведущих  
университетов России

*Редакционная коллегия серии:*

*проф. В. Н. Васильев (председатель), проф. Г. Н. Дульнев,*

*проф. Ю. Л. Колесников, проф. Г. И. Новиков,*

*проф. М. И. Потеев (ученый секретарь)*

*Главный редактор — заслуженный деятель науки и техники РСФСР,*

*академик Российской академии естественных наук,*

*профессор Г. Н. Дульнев*

**В. И. Земский  
Ю. Л. Колесников  
И. К. Мешковский**

# **Физика и техника импульсных лазеров на красителях**

УДК 681.375.8

Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005.—176 с.

В монографии обобщен материал, отражающий основные проблемы в технике лазеров на красителях. Рассмотрены физические принципы фотовозбуждения и фотораспада основных классов органических красителей, используемых в лазерной технике. Проанализированы материалы, используемые для создания активных элементов лазеров на красителях. Обсуждены методы оптической накачки и пути компенсации фотораспада молекул красителей. Представлены эксплуатационные характеристики некоторых импульсных лазеров на красителях. Впервые освещены данные о современных мощных импульсных лазерах на основе нанопористых силикатных матриц с внедренными молекулами красителя.

Для студентов старших курсов и аспирантов, а также научных сотрудников и инженеров, специализирующихся в области создания и применения лазеров на красителях.

The monograph contains outcomes of fundamental problems in technology of dye lasers. Physical principles of photoexcitation and photodecomposition of basic classes of dye lasers applied in laser technologies are considered. Materials for creation of active elements of dye lasers are analyzed. Methods of optical pumping and ways of dye molecule decomposition compensation are discussed. Performance parameters of pulse dye lasers are presented. For the first time information on modern powerful pulse lasers on the basis of nanoporous silica matrices impregnated with dye molecules is shown.

For undergraduate and postgraduate students as well as for researches and engineers specializing in the field of development and application of dye lasers.

ISBN 5-7577-0187-0

© Санкт-Петербургский  
государственный университет  
информационных технологий,  
механики и оптики, 2005.  
© Издательство «ИВА», 2005.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея создания лазеров, работающих на жидких растворах органических красителей, возникла практически с момента появления лазеров. Такие лазеры были созданы и они появились на рынке.

Улучшение параметров жидкостных лазеров на красителях многие исследователи связывали с созданием твердотельных активных элементов на основе твердых растворов. Использование пластических масс в качестве растворителя не могло решить одной из главных проблем — необходимости повышения термооптических характеристик активных элементов.

Идея использования пористого стекла в качестве растворителя появилась в ЛИТМО в 1976 году и связана с именем И. К. Мешковского, который заведовал кафедрой «Общей и физической химии» и получил первое авторское свидетельство на активный элемент лазера на основе пористого стекла с внедренными молекулами красителя.

Успех этой идеи был обусловлен еще тем, что в работе принял активное участие опытный физик-исследователь В. И. Земский, который работал на той же кафедре.

Благодаря упорной работе, которую вели И. К. Мешковский и В. И. Земский, впервые была получена генерация на активных элементах из пористого стекла, в поры которого были введены молекулы красителя *Родамин 6G*. Настоящую оценку этому результату не могли дать специалисты ЛИТМО и произошло чудо... Дальнейшие события развивались по сценарию, достойному детективного жанра. Однажды в ЛИТМО приехал лауреат Нобелевской премии, член президиума АН СССР, академик А. М. Прохоров, и ректор ЛИТМО проф. Г. Н. Дульнев рассказал ему о полученном на кафедре «Общей и физической химии» результате и попросил А. М. Прохорова изложить свое мнение по поводу перспектив дальнейшего исследования в области твердотельных лазеров на основе активных элементов из пористого стекла с внедренными молекулами красителя.

Встреча проходила в кабинете профессора М. М. Русинова в здании ЛИТМО на пер. Гривцова. И. К. Мешковский детально рассказал А. М. Прохорову о полученных результатах.

В завершении А. М. Прохоров предложил в срочном порядке направить специалистов ЛИТМО в Москву в Институт общей физики

АН СССР для разработки и проведения эксперимента по созданию первого лазера на активном элементе из пористого стекла. Далее И. К. Мешковский и В. И. Земский в течение трех недель вместе с О. М. Стельмахом и Б. Б. Крынецким из лаборатории А. М. Прохорова впервые построили экспериментальный лазер на активных элементах из пористого стекла и были сделаны первые публикации в Известиях АН СССР и получено новое авторское свидетельство.

Далее по инициативе академика А. М. Прохорова и ректора ЛИТМО профессора Г. Н. Дульнева была создана межведомственная научная программа, утвержденная Президентом Академии Наук СССР академиком А. П. Александровым и Министром высшего и среднего специального образования СССР В. П. Елютиным.

В работу включились сотрудники ЛИТМО: К. И. Крылов, А. В. Сечкарев, Г. Б. Альтшулер, Ф. М. Алиев, аспиранты Ю. Л. Колесников, И. А. Соколов, Е. Г. Дульнева.

В результате проведения этих работ удалось реализовать основные преимущества твердотельных активных элементов на основе пористого стекла. Были созданы активные элементы, позволяющие получать импульсы до 40 Дж. В этих экспериментах особая роль принадлежит Ю. Л. Колесникову, который принял непосредственное участие в построении мощных импульсных лазеров.

По упомянутой тематике защитили докторские диссертации И. К. Мешковский, В. И. Земский, В. Н. Бегер, Ю. Л. Колесников.

*Г. Н. Дульнев,  
главный редактор серии*

Развитие методов лазерной спектроскопии, медицинских лазеров, методов лазерного зондирования, методов лазерного охлаждения частиц, методов дистанционного контроля продуктов питания и многих других применений стимулирует развитие лазеров на молекулах красителей, обладающих уникальным набором технических параметров. К основным достоинствам использования молекул красителей в квантовой электронике следует отнести:

- рекордно высокие коэффициенты преобразования энергии накачки в энергию излучения лазера (до 70 %);
- рекордные параметры возможной перестройки частоты лазерного излучения;
- нелинейные свойства молекул красителей, позволяющие создавать оптические лазерные усилители и автогенераторы импульсов света пикосекундной и фемтосекундной длительности.

Кроме этого, лазеры на красителях обладают умеренной ценой и поэтому широко доступны.

Число работ в упомянутых областях превышает 5 тыс., и ежегодно появляется несколько сотен новых работ. Нужно отметить, что известно несколько обзоров по лазерам на красителях, но они относятся к начальному периоду появления этих лазеров, которые блестяще отражены в монографии Шефера [153].

Настоящая работа ставит своей целью представить современное состояние работ в области лазеров на молекулах органических красителей, ретроспективы современных проблем и отразить новые тенденции, отмечаемые в литературе.

Монография подготовлена специалистами, которые много лет занимаются разработкой и применением лазеров на красителях. Это позволяет надеяться на то, что в ней представлены наиболее значительные и важные работы.

Авторы стремились сосредоточить внимание на рассмотрении основных проблем, связанных с недостатками лазеров на красителях. К их числу относятся проблемы:

- проблему низкой фотостойкости молекул красителей, ограничивающей срок службы активных тел лазеров;

— тепловых и конвективных оптических неоднородностей растворов органических красителей, ограничивающих яркость лазерного излучения из-за рассеяния;

— оптического пробоя на поверхности активных элементов и в объеме, ограничивающую энергетические характеристики лазеров;

— потерь энергии излучения лазера за счет снятия инверсии при возникновении поперечной генерации в широкоапертурных активных элементах;

— образования углеродных частиц в органических растворителях;

— нарушения сплошности растворителя при кавитации, приводящих к полной деградации активного тела лазера.

Рассмотрены и другие вопросы, связанные с созданием лазеров на красителях. По каждой из упомянутых проблем указаны пути их решения, представленные в литературе. На основе анализа литературных данных представлены возможные конструктивные решения лазера на молекулах красителя, которые позволяют избавиться от большинства перечисленных проблем.



# ГЛАВА 1. ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

## 1.1 СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Способность растворов красителей эффективно генерировать вынужденное излучение связана с большими сечениями оптических переходов ( $\sigma$ ) в этих соединениях, превышающими сечения переходов в твердотельных активных средах в тысячи раз. Это позволяет получать большие коэффициенты усиления и эффективную генерацию при малой концентрации молекул красителя ( $C=10^{-5}-10^{-4}$  М/л) и малой длине активной среды (1–10 мм). В то же время, предельно достижимые времена жизни возбужденных состояний ( $\tau$ ) красителей почти на пять–шесть порядков меньше, чем у твердотельных лазеров. Уровень пороговой плотности мощности накачки лазеров в значительной степени определяется величиной  $1/\sigma\tau$ . Отсюда следует, что, для лазеров на красителях плотность мощности накачки существенно выше, чем для твердотельных лазеров. Требования к интенсивности накачек красительных лазеров снижаются вследствие значительного длинноволнового смещения спектра флуоресценции относительно полосы поглощения (квази-четырёх-уровневая схема генерации) и больших значений сечений переходов с испусканием в этих средах. В первых лазерах на красителях для накачки использовалось моноимпульсное излучение наносекундных твердотельных лазеров. В настоящее время разработаны лазеры с накачкой от импульсных ламп и лазеров непрерывного действия.

Уже в первых публикациях, посвященных лазерам на красителях [193, 298, 300], сообщалось о генерации излучения растворами молекул из разных классов органических многоатомных соединений. К этому времени были достаточно хорошо известны общие закономерности фотофизических и фотохимических процессов в органических красителях, а также абсорбционные, флуоресцентные, кинетические и фотохимические свойства большого числа молекул разных классов в условиях малоинтенсивного возбуждения [196]. Эти сведения значительно облегчили поиск и направленный синтез оптимальных активных сред

для расширения спектрального диапазона генерации и спектральной области эффективных накачек. В то же время использование красителей в условиях мощных накачек поставило вопрос о влиянии длины волны, мощности и длительности возбуждения на нестационарные фотофизические и фотохимические параметры активных сред.

В период 60–80 гг. были выделены несколько классов органических соединений с сопряженными связями для активных сред и разработаны эффективные лазерные среды. Например, в каталоге [127] представлены сведения о 470 генерирующих красителях. В настоящее время спектры поглощения и генерации лазерных красителей перекрывают диапазон от ближней УФ до ближней ИК области.

За прошедший период были опубликованы несколько обзоров, посвященных лазерам на красителях и органическим активным средам, например, [294], и монографии [123, 153].

## 1.2 КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Кумариновые красители

Общая формула кумаринов изображена на рис.1. Хромофоры кумаринов имеют две мезомерные формы *A* и *B*. Оптические переходы в полярной форме *B* смещены в длинноволновую сторону относительно переходов в форме *A*. В основном состоянии  $S_0$  статистический вес формы *A* заметно больше.

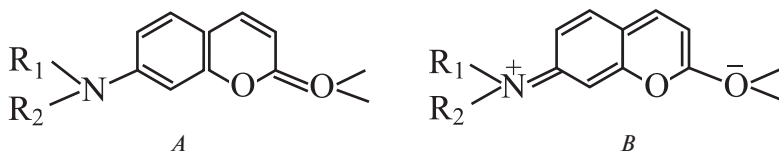


Рис. 1. Общая структура хромофора кумариновых красителей

Положение спектров поглощения и флуоресценции определяется соотношением статистических весов форм *A* и *B*. Изменение спектральных параметров достигается изменением заместителей или введением дополнительных циклических групп. Например, введение электронодонорных алкильных групп увеличивает статистический вес формы *B*. Для красителей кумарин 120 ( $R_1=R_2=H$ ), кумарин 2 ( $R_1=H$

и  $R_2=C_2H_5$ ) и кумарин 1 ( $R_1=R_2=C_2H_5$ ) максимум полосы поглощения смещается в последовательности  $\lambda_{\text{мп}}=351; 364$  и  $373$  нм. Сечения переходов кумаринов равны  $(1\div 2,5)\cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Вторые полосы поглощения кумаринов сдвинуты на  $(11000\div 14000)$  см<sup>-1</sup>, их плотности равны  $(20\div 80)\%$  плотности длинноволновой полосы.

В долгоживущем возбужденном состоянии  $S_1$  молекула преимущественно имеет форму *B*. Изменение электронного распределения в молекуле вызывает перестройку ее сольватного окружения. Все это приводит к сильному длинноволновому смещению полосы флуоресценции кумаринов, некоторому увеличению сечений переходов с испусканием и малому перекрытию спектров поглощения и флуоресценции (рис.10). Еще большее увеличение стоксова сдвига и рост сечений испускания в кумариновых соединениях возникает в результате реакций протонирования и депротонирования при изменении кислотно-основного равновесия в основном и возбужденном состояниях. Время жизни флуоресцентного состояния равно  $(3\div 4)$  нс. После излучения кванта флуоресценции молекула переходит в неустойчивое нижнее состояние флуоресцирующего комплекса, которое быстро релаксирует, переходя в основное состояние устойчивого комплекса, определяющего спектр поглощения.

Измерения наведенного поглощения из  $S_1$ , проведенные для некоторых кумаринов, показали, что спектр этого поглощения перекрывается со спектром поглощения из  $S_0$  стабильной формы.

Незначительное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции, малые потери на наведенное поглощение из возбужденных состояний и быстрая релаксация основного состояния флуоресцирующего комплекса обеспечивают малые потери излучения и широкую область перестройки спектра генерации растворов кумаринов.

В литературе приведены сведения о генерационных параметрах  $\sim 90$  кумаринов разного строения. Спектры генерации этих соединений перекрывают диапазон от 370 до 600 нм. Область перестройки длины волны генерации на одной активной среде (кислый раствор) — до 220 нм. Эффективность генерации до 30 % (моноимпульсная накачка в первую полосу поглощения).

Для кумариновых красителей характерна сравнительно малая фотостойкость, особенно при действии УФ излучения.

## Ксантеновые красители

*Ксантеновые красители* — соединения, содержащие в своей структуре ксантеновое ядро. К этому классу относятся флуоресцеиновые, родаминовые и пирониновые красители. В родаминовых и флуо-

ресцеиновых красителях в ксантеновое ядро введена циклическая карбоксифенильная группа в параположении относительно атома кислорода ядра. Введение в ксантеновое ядро различных заместителей и циклических групп позволяет изменять положение спектров поглощения и флуоресценции на  $\sim 100$  нм. Родаминовые и пирониновые красители относятся к типу т.н. катионных красителей, состоящих из органического катиона, и неорганического аниона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и др.). Спектральные свойства этих красителей определяются оптическими переходами в органическом катионе. Общая формула хромофора ксантеновых катионов представлена на рис. 2.

Ксантеновые катионы имеют две мезоструктуры, статистические веса которых равны и в основном, и в возбужденном флуоресцентном состояниях. Это приводит к отсутствию статического дипольного момента и малым изменениям сольватного окружения при возбуждении молекулы. Как следствие, спектры поглощения и флуоресценции ксантенов сильно перекрываются и близки к зеркально-симметричным. Стоксов сдвиг в этих соединениях не более 20 нм.

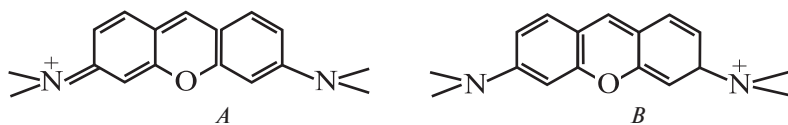


Рис.2. Общая структура катиона ксантеновых красителей

Сечения переходов в длинноволновой полосе  $(2,5+4,5) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Время жизни возбужденных состояний  $(3,5+7,5)$  нс. Вторые полосы поглощения родаминов сдвинуты на  $(12000+14000)$  см<sup>-1</sup>, их плотности равны  $(10+20)$  % плотности длинноволновой полосы.

Исследования родаминов 6Ж и 3В показали, что спектр поглощения из состояния  $S_1$  смещен в коротковолновую сторону относительно полосы перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ . Спектр триплет-триплетного перехода существенно шире синглетных полос и перекрывается со спектром испускания. Для многих родаминов характерны малые выходы внутренней и интеркомбинационной конверсии и, соответственно высокий выход флуоресценции (70–90 %). Выходы необратимого фотораспада растворов родаминовых красителей заметно меньше, чем для других классов генерирующих соединений (кроме оксазинов и феналеминов). Например, для этанольного раствора родамина 6Ж, находящегося в равновесии с кислородом воздуха, выход необратимого фотораспада  $\sim 10^{-7}$  мол/квант.

Большие значения сечений переходов и времен жизни возбужденного состояния, малые потери на наведенное поглощение,

высокий выход флуоресценции и высокая фотостойкость делают родаминовые соединения отличными лазерными средами (эффективность генерации до 25 % при моноимпульсной накачке во вторую полосу поглощения). В настоящее время известны ~30 эффективно генерирующих ксантеновых соединений, спектры генерации которых перекрывают диапазон 500–850 нм. К недостаткам этих соединений следует отнести сравнительно малый диапазон перестройки спектра генерации (~50 нм), что связано с малым стоковым сдвигом спектров поглощения и флуоресценции.

## Оксазиновые красители

Структура *оксазинового ядра* отличается от ксантенового ядра атомом азота, введенным в центральное параположение относительно атома кислорода. Спектры поглощения оксазинов смещены на ~100 нм в длинноволновую сторону относительно спектров пиронинов с теми же заместителями. Спектры поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, стоковый сдвиг ~30 нм. Сечения переходов в длинноволновой полосе и времена жизни возбужденного состояния оксазинов близки к  $\sigma_{01}$  и  $\tau_1$  родаминов. Вторые полосы поглощения сдвинуты на  $(13000 \div 15000)$   $\text{см}^{-1}$ , их плотности составляют  $(15 \div 20)$  % плотности длинноволновой полосы.

Интенкомбинационная конверсия имеет малый выход. Выходы внутренней конверсии больше, а выходы флуоресценции меньше (30–40 %), чем у родаминов. Входы необратимого фотораспада оксазинов меньше, чем у ксантеновых красителей. Имеются сведения о 9 оксазиновых соединениях, спектры генерации которых перекрывают диапазон 645–900 нм. Эффективность генерации этих сред ~5 % при моноимпульсной накачке во второй полосе поглощения и до 15 % при накачке в длинноволновой полосе.

## Полиметиновые красители

Строение *полиметиновых красителей* позволяет изменять положение спектров переходов  $S_0 \leftrightarrow S_1$  в широком спектральном диапазоне. На рис. 3 представлена одна из мезоструктур полиметинового катиона. Хромофор этих красителей включает так называемую полиметиновую цепь, состоящую из нечетного числа метиновых групп СН и конечных атомов азота. На длину волны перехода влияет строение концевых групп и длина метиновой цепи. В лазерных средах используются красители с гетероциклическими концевыми группами. При одинаковых концевых группах увеличение длины цепи на одну карбоцианиновую

группу (содержащую две метиновые группы) приводит к длинноволновому смещению полосы поглощения на  $\sim 100$  нм.

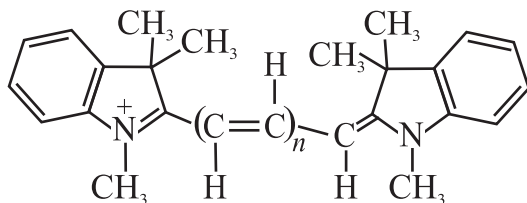


Рис.3. Катион симметричного полиметинового красителя с индолиновыми концевыми группами:  $n$  — число карбоцианиновых групп. НІДСІ ( $n=2$ ), НІТСІ ( $n=3$ )

Полиметиновый катион с одинаковыми концевыми группами (симметричный краситель) имеет две мезоструктуры с одинаковым статистическим весом. Спектры поглощения и испускания почти зеркально-симметричны (рис. 8), стоксов сдвиг лежит в диапазоне 20–50 нм, перекрытие спектров поглощения и флуоресценции значительно. Сечения переходов в полиметинах зависят от длины цепи и имеют максимальные величины для красителей с двумя и тремя карбоцианиновыми группами. В ди- и трикарбоцианинах величины сечений  $S_0 \rightarrow S_1$  переходов —  $\sigma_{01} = (7-9) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Вторые полосы поглощения ди- и трикарбоцианинов сдвинуты на (12000÷16000) см<sup>-1</sup>, их плотности равны (2÷8) % плотности длинноволновой полосы.

Время жизни состояния  $S_1 - \tau_1 = (1 \div 2)$  нс. Величина  $\tau_1$  полиметинов в значительной степени определяется процессом фотостероизомеризации — поворотом фрагмента молекулы вокруг связи цепи. В результате поворота молекула либо безызлучательно переходит в состояние  $S_0$  исходной стабильной молекулы, либо преобразуется в  $S_0$  нестабильной стереоформы (фотоизомера). Вероятность первого процесса в несколько раз больше вероятности образования фотоизомера. Интеркомбинационная конверсия в полиметиновых красителях незначительна. В жидких растворителях выход флуоресценции ди- и трикарбоцианинов не превышает 55 %. Смещение длины волны поглощения в ИК область приводит к сильному падению выхода флуоресценции в тетра- и пентакарбоцианинах.

Время жизни основного состояния нестабильного фотоизомера лежит в диапазоне  $10^{-4} - 10^{-3}$  с. Спектр поглощения фотоизомера ди- и трикарбоцианинов смещен в длинноволновую сторону относительно спектра  $S_0 \rightarrow S_1$  стабильных молекул. Выход флуоресценции нестабильных фотоизомеров в несколько раз меньше выхода для стабильной

формы. Нестабильные фотоизомеры полиметинов способны генерировать вынужденное излучение.

Положение максимума длинноволновой полосы наведенного поглощения из  $S_1$  зависит от длины цепи. Например, в трикарбоцианине НТСИ положение этой полосы близко к полосе перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  (длинноволновый сдвиг на  $\sim 4$  нм), а в дикарбоциане НДЦИ с теми же концевыми группами длинноволновый сдвиг полосы наведенного поглощения существенно больше ( $\sim 50$  нм). Полоса триплет-триплетного поглощения полиметинов сдвинута в длинноволновую сторону относительно полосы  $S_0 \rightarrow S_1$  [238].

Фото- и термостабильность полиметиновых красителей зависит от длины цепи и строения концевых групп. Для наиболее стойких дикарбоцианинов при накачке в первую полосу поглощения выход необратимого фотораспада  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$  мол/квант ( $C = 3 \cdot 10^{-6}$  мол/л). Увеличение длины метиновой цепи приводит к росту выхода фотодеструкции и к падению времени деструкции микрокристаллов и растворов красителя при хранении в темноте.

В настоящее время имеются сведения приблизительно о 170 генерирующих полиметиновых соединениях. Спектры генерации сравнительно устойчивых полиметинов перекрывают диапазон 540–1320 нм. Эффективность генерации до 40 %. Область перестройки спектра генерации на одной активной среде до 50 нм (симметричные красители) и до 100 нм (несимметричные красители). Полиметиновые среды способны генерировать за один моноимпульс накачки в двух спектральных диапазонах, что связано с вынужденными переходами в стабильных молекулах и в нестабильных фотоизомерах. В [261] сообщается о получении генерации в диапазонах 1,18–1,54 и 1,4–1,8 мкм.

## Сцинтилляторы

Для получения генерации в коротковолновой области используют соединения разной структуры, некоторые из которых относятся к классу *сцинтилляторов*. Многие из этих соединений представляют собой цепи, составленные из фенильных и пятиугольных циклических групп, иногда с включением четного числа метиновых групп. На рис. 4 приведены структуры двух соединений, генерирующих в УФ и синей области.

Спектры поглощения и флуоресценции красителей этой группы перекрываются незначительно, стоксовы сдвиги 70–90 нм. Сечения переходов в первой полосе поглощения  $(1,6 \div 2,5) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, время жизни флуоресценции  $(1 \div 1,5)$  нс. Вторая полоса поглощения сдвинута на  $(7000 \div 12000)$  см<sup>-1</sup>. Ее плотность составляет  $(60 \div 80)$  % плотности

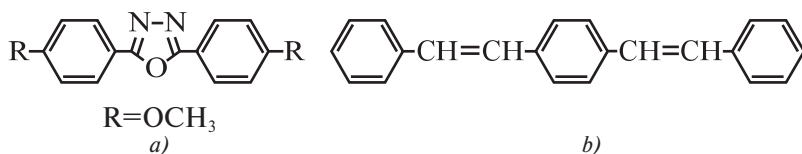


Рис. 4. Структура красителей, генерирующих у 365 нм (дифенилоксиадиазол, а) и 416 нм (дистирилбензол, б)

длинноволновой полосы. Для этих соединений характерен высокий выход флуоресценции (до 99 %).

В литературе представлены данные приблизительно о 90 активных сред такого типа, спектры генерации которых перекрывают диапазон от 340 до 490 нм.

## Пирилевые соли

Общая формула *пирилевых катионов* представлена на рис. 5. Спектральные свойства пирилевых солей варьируются при изменении заместителей  $R_i$ . В основном состоянии стабильная молекула как правило неплоская. Переход стабильной молекулы в возбужденное состояние  $S_1$  вызывает внутримолекулярный перенос заряда, изменение геометрической структуры и сольватного окружения. Флуоресценция связана с переходом из возбужденного состояния перестроенной формы. Основное состояние перестроенной формы нестабильно и релаксирует в  $S_0$  стабильной молекулы. Время этой релаксации меньше времени жизни флуоресценции.

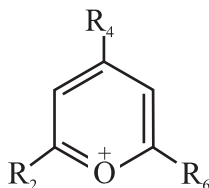


Рис. 5. Общая формула катиона пирилевой соли

Спектры длинноволнового поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, но стоксов сдвиг велик (100–125 нм) и перекрытие спектров мало. Сечения переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  стабильной молекулы лежат в диапазоне  $(1,6\text{--}2,8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . В пирилевых солях в спектре поглощения присутствуют несколько заметно перекрывающихся полос



с близкими плотностями. Например, для соединения, спектр которого представлен на рис. 9, максимумы таких полос расположены у 515, 435 и 331 нм, а отношения плотностей этих полос равны 0.7 : 1 : 0.4. Время жизни флуоресцентного состояния  $2\pm 4$  нс.

В молекуле перестроенной формы спектр переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  сдвинут в длинноволновую сторону, а сечения заметно (в 2–3 раза) больше, чем у стабильной молекулы. Спектр поглощения из  $S_1$  перестроенной формы сдвинут в коротковолновую сторону относительно  $S_0 \rightarrow S_1$  стабильной молекулы (рис. 9).

Выходы фотораспада пирилиевых солей при накачке в длинноволновой полосе поглощения составляют  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мол/квант ( $C=3\cdot 10^{-5}$  М/л).

В литературе сообщается о 64 генерирующих пирилиевых соединениях. Спектры генерации перекрывают диапазон 440–770 нм, ширина перестройки спектра на одной активной среде до 130 нм, эффективность генерации до 20 %.

## Феналемины

Лазерные параметры красителей этого класса исследованы позднее представленных здесь других органических соединений. Общая формула *феналеминовых красителей* показана на рис. 6. Для изменения спектральных параметров заместители вводятся в положения, отмеченные цифрами.

Стоксовы сдвиги спектров феналеминов находятся в диапазоне 26–50 нм. Входы флуоресценции велики, фотостабильность некоторых соединений выше, чем у родамина 6Ж.

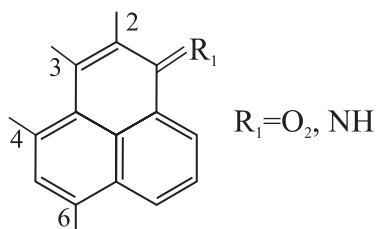


Рис. 6. Общая формула феналеминовых красителей

Имеются сведения о нескольких эффективно генерирующих феналеминах. У них при накачке второй гармоникой неодимового лазера спектр генерации перекрывает диапазон 600–670 нм, а перестройка спектра генерации на одной активной среде происходит до 50 нм.

## Промышленное производство лазерных красителей и новые разработки

Выбор основных классов генерирующих соединений и наиболее эффективных и стабильных красителей осуществлялся в течение 70–80 гг. Отобранные соединения преимущественно использовались при накачках гармониками твердотельных лазеров, излучением импульсных и непрерывных газовых лазеров (азотный, аргоновый и криптоновый) или при ламповой накачке.

В последующие годы интерес проявляется к подбору активных сред лазеров для накачки УФ излучением эксимерных лазеров (XeCl-лазер,  $\lambda=308$  нм, KrF-лазер,  $\lambda=248$  нм). Исследуются как красители из известных классов, так и новые соединения. Разработаны новые среды для области генерации 340–440 нм (Exalite – производные терфенилов (terphenyl) [279] и трифенила (triphenyl) [234]), а также стироловые соединения (styryl) с длинной цепью сопряжения, спектры генерации которых перекрывают диапазон 730–1084 нм [280]. В [211] сообщается о разработке нового класса водорастворимых соединений – белых – активных сред для синей области ( $\lambda$  440 нм) с КПД ~20 % и большим сроком службы.

Разработан новый класс органических соединений пиррометинов, (pyrromethene), эффективно генерирующих в зеленой области при накачке импульсными лампами [214, 215, 224]. Синтез и фотофизические свойства ряда новых полиметинов и стиролов описаны в [87]. В [251, 253, 302] представлены сведения о новых активных средах для генерации в видимой области спектра, полученных на производных акридиновых соединений. Новые лазерные среды в видимой области разработаны также на основе изомеров двух родаминовых красителей [289]. В [307] представлены сведения о пяти производных стильбена, генерирующих  $\lambda$  630 нм при двухфотонной накачке излучением неодимового лазера (1064 нм) с эффективностью ап-конверсии (up-conversion) ~11 %.

В настоящее время налажено промышленное производство большого числа эффективных лазерных красителей из классов *сцинтилляторов, эксалитов, кумаринов, пиррометинов, ксантенов, оксазинов, стиролов, феналеминов и полиметинов*, – всего около 100 соединений, генерирующих в диапазоне 311–1320 нм (можно указать фирмы «Альфа-Аконис», Россия и Exciton. Inc., США). Некоторые генерирующие пирилеиновые соединения и полиметиновые красители выпускаются как сенсibilizаторы фотоматериалов и фотополупроводников.

## 1.3 ФОТОФИЗИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

### Строение молекул красителей и тип межуатомных связей

Органические соединения, используемые в лазерной физике как активные среды и модуляторы добротности, представляют собой ненасыщенные производные углеводородов с одиночными и двойными связями. Чередующиеся одиночные и двойные связи называются сопряженными. Цепочка из атомов углерода и включенных в нее гетероатомов (N, O и др.), соединенных сопряженными связями, называется цепью сопряжения. Фрагмент молекулы с цепью сопряжения, определяющий сечения переходов и положение полосы поглощения, называют хромофором. В образовании двойных связей в таких молекулах участвуют как  $\sigma$ , так и  $\pi$  – электроны. При  $\sigma$ -связи волновые функции электронов вращательно симметричны относительно направления связи. Для  $\pi$ -связи волновые функции электронов имеют вращательную симметрию относительно направления, перпендикулярного связи, и узел у ядра. Наибольшая энергия  $\pi$ -связи атомов соответствует параллельному расположению осей симметрии орбит  $\pi$ -электронов. Максимальная прочность  $\pi$ -связей и минимальная свободная энергия молекулы достигаются при плоском строении цепи сопряжения, при этом максимумы электронной плотности  $\pi$ -электронов расположены симметрично выше и ниже плоскости цепи. Таким образом для молекул с цепью сопряжения характерно существование жесткого плоского молекулярного скелета.

Молекулы с цепью сопряженных связей имеют большие величины сечений оптических переходов:  $\sigma = (1 \div 10) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , что приводит к интенсивной окраске их кристаллов и растворов. Благодаря этому свойству соединения такого строения, поглощающие видимый свет, получили наименование *красители*. В лазерной физике это название используется для всех соединений с сопряженными связями.

### Система энергетических состояний молекул красителей

Интенсивное поглощение оптического излучения молекулами с сопряженными связями определяется разрешенными переходами в системе синглетных состояний с антипараллельными спинами ( $S_i$ ). Это связано с синглетной природой нижнего энергетического состо-

яния красителей ( $S_0$ ). Теоретическое рассмотрение показывает, что каждому возбужденному синглетному состоянию соответствует состояние с параллельными спинами — триплетное состояние  $T_i$  с несколько меньшей энергией (рис. 7).

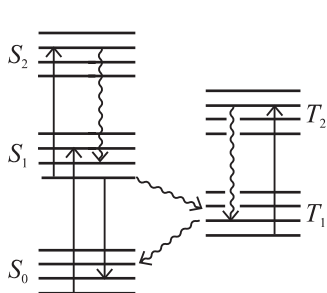


Рис. 7. Система энергетических состояний молекул красителей. Прямые и волнистые стрелки — оптические и безызлучательные переходы соответственно

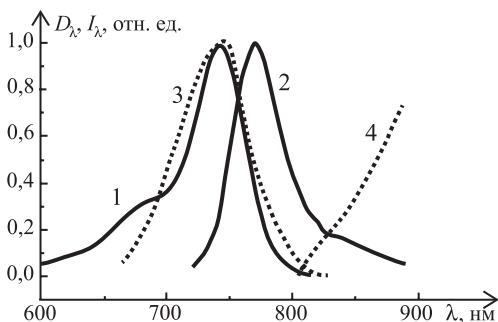


Рис. 8. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора полиметинового красителя HITCI в этиловом спирте (переходы  $S_{if} \rightarrow S_j$ ). Спектры переходов  $S_i \rightarrow S_n$  (3) и  $T_i \rightarrow T_n$  (4)

Таким образом, система энергетических состояний молекул красителей содержит две подсистемы уровней с разными спинами. Переходы внутри каждой подсистемы разрешены и имеют силы осциллятора, близкие к единице. В то же время существует жесткий спиновый запрет для оптических переходов между состояниями разных подсистем.

## Процессы релаксации возбуждения

При поглощении кванта излучения молекула, находящаяся в основном состоянии  $S_0$ , переходит в одно из возбужденных синглетных состояний  $S_i$ . Время релаксации энергии возбуждения (время жизни этого состояния  $\tau_i$ ) зависит от ряда процессов. Верхний предел значений  $\tau_i$  определяется процессами спонтанного испускания с  $\tau_{ik\text{rad}} = 1/A_{ik}$ , где  $A_{ik}$  — коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода  $S_k \leftarrow S_i$ . Энергия возбуждения теряется вследствие безызлучательных переходов между уровнями подсистемы синглетных термов (внутренняя конверсия,  $\tau_{ic}$ ) и между уровнями разных подсистем (интеркомбинационная конверсия,  $\tau_{icc}$ ). Кроме того, распад возбужденных состояний происходит при фотохимических реакциях ( $\tau_{ph}$ ), приводящих к обратимой или необратимой деструкции молекулы, и в результате процессов меж-

молекулярной передачи энергии (тушение  $\tau_q$ ). Скорость релаксации возбужденного состояния  $S_i$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum \left( \frac{1}{\tau_{ikrad}} + \frac{1}{\tau_{ikic}} + \frac{1}{\tau_{ikicc}} + \frac{1}{\tau_{iph}} + \frac{1}{\tau_{iq}} \right) \quad (1)$$

для излучательных и безызлучательных переходов во все нижележащие уровни  $S_k$  с номерами  $k$  от 0 до  $(i-1)$  и  $T_k$  с номерами  $k$  от 1 до  $(i-1)$ .

Для подавляющего большинства красителей спектр флуоресценции определяется переходами  $S_0 \leftarrow S_1$  из долгоживущего первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$ . Выход флуоресценции многих красителей не зависит от конечного состояния перехода при поглощении квантов возбуждения с разными длинами волн. Это свидетельствует о быстрой безызлучательной внутренней конверсии энергии высоких возбужденных состояний во флуоресцирующее состояние  $S_1$ . Квантовый выход флуоресценции ( $\phi$ ) в этом случае зависит от соотношений радиационного времени жизни  $S_1$  ( $\tau_{rad}$ ), времени внутренней конверсии в  $S_0$  ( $\tau_{ic}$ ) и интеркомбинационной конверсии в нижнее триплетное состояние  $T_1$  ( $\tau_{icc}$ ), а также от времени фотохимической реакции ( $\tau_{ph}$ ), проходящей в состоянии  $S_1$ , и от процесса тушения  $S_1$  примесями. Величина  $\phi$  определяется соотношением

$$\phi = \frac{\tau_1}{\tau_{rad}}; \quad \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{ic}} + \frac{1}{\tau_{icc}} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_q}. \quad (2)$$

Величины  $\tau_{rad}$  для перехода  $S_0 \leftarrow S_1$  красителей лежат в диапазоне 1–10 нс. Соотношения  $\tau_{rad}$ ,  $\tau_{ic}$ ,  $\tau_{icc}$ ,  $\tau_{ph}$  и  $\tau_q$  зависят от строения молекулы, а также от влияния типа растворителя, температуры раствора и типа и количества примесей.

В процессе прямой внутренней конверсии  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  происходит передача избыточной энергии на колебания растворителя. Эксперименты показывают, что этот процесс идет эффективнее при уменьшении энергетического зазора между  $S_1$  и  $S_0$  состояниями красителя. Внутреннюю конверсию вызывают и колебания отдельных молекулярных групп красителя. На этот процесс оказывает влияние строение молекулы (жесткость скелета, объемные заместители) и вязкость растворителя.

Спиновый запрет на переходы  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  приводит к малым значениям вероятности интеркомбинационной конверсии. Скорость этого перехода увеличивается в результате спин-орбитального взаимодействия. Вероятность спин-орбитального взаимодействия зависит от строения

молекулы, в частности, от распределения электронной плотности в возбужденной молекуле. Спин-орбитальное взаимодействие растет под действием включенных в состав молекулы тяжелых атомов. Скорость интеркомбинационной конверсии увеличивается также в растворителях, молекулы которых содержат тяжелые атомы. Увеличение скорости релаксации  $T_1$  наблюдается при увеличении концентрации кислорода в растворах. Населенности триплетов падают при введении в растворы красителей молекул циклогексадиена, циклооктатраена, дифенилбутadiена и дициклопентадиена. Предполагалось, что все эти примеси вызывают увеличение скорости распада триплетного состояния. В [259] показано, что кислород не только увеличивает скорость  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ , но и приводит к росту скорости интеркомбинационной конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ . Из результатов [51] следует, что уменьшение населенности  $T_1$  родаминов и оксазинов при добавлении в раствор больших концентраций циклооктатраена и дифенилбутadiена ( $C \approx 10^{-3}$  М/л) связано не с тушением триплета, а с падением скорости конверсии  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ . Такое уменьшение скорости интерконверсии вызвано экранирующим действием мицелл, образованных из молекул этих добавок.

Скорость дезактивации возбуждения при фотохимических реакциях также зависит от строения молекулы. В качестве примера можно привести фотостереоизомеризацию (перестройку пространственной структуры красителей), а также образование агрегатов возбужденной молекулы с невозбужденными молекулами красителя (эксимеры) или с молекулами другого строения (эксиплексы). Существование в красителе объемных заместителей может препятствовать как агрегации его молекул, так и развороту частей молекулы при стереоизомеризации. На вероятность внутримолекулярных движений и агрегации существенно влияет растворитель, например, увеличение его вязкости приводит к росту  $\tau_{ph}$ .

Для многих лазерных красителей величины времени жизни  $S_1(\tau_1)$  близки к значению  $\tau_{rad}$  и выходы флуоресценции близки к 100 %.

## **Поглощение и испускание излучения при переходах между основными и возбужденным состояниями**

Генерация излучения в активной среде на красителях связана с наиболее длинноволновым синглет-синглетным переходом  $S_0 \leftarrow S_1$ . Длины волн максимумов полос поглощения ( $\lambda_{am}$ ) и испускания ( $\lambda_{fm}$ ) при переходах  $S_0 \leftrightarrow S_1$  увеличиваются с ростом длины цепи сопряжения. Величины  $\lambda_{am}$  и  $\lambda_{fm}$  зависят также от строения других частей молекулы — концевых групп, присоединенных к цепи сопряжения (ауксохромов),

и заместителей в цепи, влияющих на внутримолекулярное распределение электронной плотности и на геометрическое строение молекулы. Исследования большого числа соединений выявили характер влияния строения красителей разных классов на их спектральные свойства, что позволяет проводить направленный синтез молекул.

На рис.8 представлены типичные для красителей спектры длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции раствора полиметинового красителя НТСІ в этиловом спирте. Большая ширина полос и присутствие нескольких неявно выраженных максимумов связаны с влиянием электронно-колебательного взаимодействия. В многоатомных молекулах число возможных колебаний атомов велико, и оптические переходы осуществляются между системами электронно-колебательных подуровней двух электронных состояний. Кроме того, спектры оптических переходов уширены из-за влияния вращательной подструктуры, а также вследствие взаимодействия с молекулами растворителя. При комнатной температуре ширины спектров красителей составляют сотни обратных сантиметров.

Для многих красителей формы полос  $S_0 \leftrightarrow S_1$  поглощения и флуоресценции при комнатной температуре близки к зеркально-симметричным. Это объясняется установлением квазиравновесной населенности подуровней долгоживущего возбужденного состояния (термализация) за время, малое по сравнению со временем жизни  $S_1$ . В этом случае, как поглощение, так и испускание осуществляются из наиболее заселенных колебательных подуровней, расположенных вблизи дна потенциальной поверхности исходного электронного состояния, на подуровни конечного для перехода электронного состояния.

Зеркально-симметричные спектры флуоресценции возникают в том случае, когда переход молекулы красителя в возбужденное состояние мало влияет на ее геометрическую структуру и внутримолекулярное распределение заряда и, как следствие, на переориентацию молекул растворителя, окружающих краситель (сольватное окружение). Такие изменения приводят к сравнительно малому длинноволновому сдвигу максимума спектра флуоресценции относительно  $\lambda_{am}$  и к заметному перекрыванию спектров поглощения и флуоресценции. Например, для пиронинов, родаминов и некоторых полиметинов величина  $\Delta\lambda_{st} = \lambda_{fm} - \lambda_{am}$  (стоксов сдвиг) составляет  $10 \div 30$  нм.

Сильное изменение внутримолекулярного распределения заряда при возбуждении вызывает последующую перестройку пространственного строения молекулы красителя и строения сольватного окружения. Если эти процессы проходят за время, существенно меньшее времени релаксации возбуждения, то строения стационарных поглощающих и нестационарных излучающих комплексов молекула-сольват сильно

отличаются. Это приводит к резкому увеличению стоксова сдвига и к уменьшению области перекрытия спектров поглощения и испускания. В качестве примера можно привести спектры раствора одного из пирилевых соединений (рис. 9) в полярном растворителе [259]. Как видно, стоксов сдвиг в этом случае велик ( $\Delta\lambda_{st} \approx 120$  нм). Процесс образования возбужденного пространственно-перестроенного состояния с переносом заряда (так называемое ТИСТ-состояние) наблюдается и в лазерных средах на основе производных стильбена (stilbene) [244]. Увеличение  $\Delta\lambda_{st}$  способствует уменьшению потерь излучения генерации и расширению области перестройки длины волны генерации в дисперсионных резонаторах.

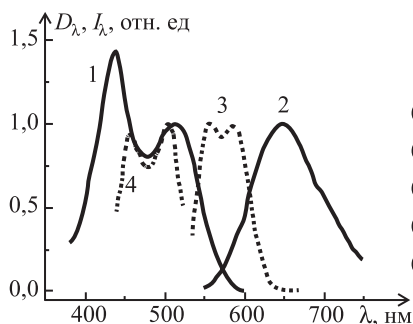


Рис. 9. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора пирилевой соли в этилметилкетоне и спектры наведенного поглощения при переходах  $S_0 \rightarrow S_1$  (3) и  $S_1 \rightarrow S_n$  (4) нестационарной флуоресцирующей формы

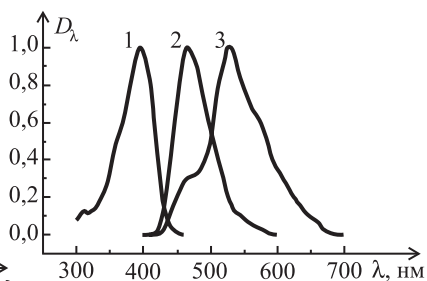


Рис. 10. Спектры поглощения (1) и флуоресценции раствора кумарина 102 в этиловом спирте (2) и в этиловом спирте с добавкой 1.5%  $\text{HClO}_4$  (3)

Еще большее влияние на взаимное положение спектров поглощения и флуоресценции красителя оказывают процессы изменения кислотно-основного равновесия при возбуждении молекулы. Например, если краситель может существовать в протонированной и непротонированной формах, соотношение равновесных концентраций которых меняется при возбуждении, то спектры поглощения и испускания будут определяться молекулами с разным химическим и электронным строением, что приведет к сильному стоксову сдвигу. На величину этого сдвига и форму полосы флуоресценции влияет кислотность растворителя. На рис. 10 показано увеличение стоксова сдвига спектров кумаринового красителя при переходе от нейтрального ( $\Delta\lambda_{st} \approx 80$  нм) к кислому раствору ( $\Delta\lambda_{st} \approx 135$  нм) [153, стр.172].



Помимо полосы перехода в  $S_1$ , в спектре поглощения красителей в области прозрачности растворителя присутствуют несколько УФ полос поглощения, которые также могут быть использованы для накачки активной среды. Сдвиг и интенсивность этих полос относительно полосы перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  зависит от строения красителя.

Характеры влияния процессов внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии на процесс генерации отличаются. В первом случае безызлучательные переходы вызывают потери части энергии возбуждения и рост потерь генерации, связанных с нагревом активной среды, т.е. к росту пороговой энергии накачки. Однако внутренняя конверсия не приводит к выводу молекул из канала синглет-синглетных переходов  $S_0 \leftrightarrow S_1$ , т.е. не исключает их из процесса накачка-генерация.

В результате интеркомбинационной конверсии в течение накачки происходит накопление молекул в состоянии  $T_1$ , тем большее, чем больше время жизни  $T_1$ . Переход молекул в подсистему триплетных состояний выводит их из процесса накачка—генерация, что эквивалентно уменьшению концентрации молекул красителя в активной среде. Кроме того, заселение триплетного состояния вызывает появление добавочных полос триплет-триплетного поглощения, которое может привести к потерям накачки или излучения генерации. Вследствие спинового запрета радиационное время процесса  $S_0 \leftarrow T_1$  очень велико ( $\sim 1$ с), поэтому время жизни  $T_1$  определяется процессами интеркомбинационной конверсии  $S_0 \leftarrow T_1$  и передачи энергии на примеси (тушение). Примером эффективного тушителя триплета является молекула кислорода. В азрированных растворах красителей время жизни триплетного состояния сокращается до микросекунд. Кроме того, триплетное состояние может распадаться в результате эффективно происходящих в нем химических реакций.

Характер влияния фотохимических реакций на генерационные характеристики зависит от параметров образующихся фотопродуктов. В [259] отмечено, что обратимой продукт фотореакции родаминовых и оксазиновых красителей поглощает излучение в области спектра генерации. В ряде случаев фотохимические процессы приводят к образованию возбужденного фотопродукта, полностью определяющего флуоресцентные параметры среды.

## Наведенное поглощение

Мощное оптическое возбуждение, приводящее к переходу большого числа молекул в возбужденное состояние, вызывает обратимое уменьшение оптической плотности поглощения из основного состо-

яния  $S_0$  исходной молекулы (просветление) и появление дополнительных полос нестационарного поглощения. Такое наведенное поглощение имеет разную природу, определяемую типом начального состояния перехода. Измерение спектра и сечений нестационарного наведенного поглощения и идентификация отдельных полос представляет довольно сложную задачу. Исследования наведенного поглощения красителей проведены лишь для отдельных представителей различных классов органических соединений, причем триплет-триплетное поглощение изучено для существенно большего числа молекул, чем переходы из долгоживущего синглетного состояния.

### **Поглощение излучения при переходах между возбужденными состояниями**

Для наведенного поглощения этого типа начальным состоянием перехода является возбужденное состояние ( $S_i$  или  $T_i$ ). Вследствие спиновых запретов это поглощение эффективно проявляется только при переходах в каждой из энергетических подсистем (синглетной или триплетной). Силы осцилляторов таких переходов близки к единице, а максимальные величины сечений переходов  $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Величины коэффициентов поглощения зависят от населенности начальных состояний такого перехода. При накачках с длительностью, превышающей единицы наносекунд, наиболее интенсивны полосы переходов из долгоживущих состояний  $S_i$  и  $T_i$ . Относительное положение полос переходов из основного и возбужденных состояний зависит от строения молекул. На рис. 8 и 9 приведены наиболее длинноволновые полосы переходов с поглощением из состояний  $S_0$  и  $S_1$  для двух красителей а также полоса триплет-триплетного поглощения. Видно, что полосы поглощения для перехода из  $S_1$  могут быть сдвинуты как в коротковолновую, так и в длинноволновую сторону относительно переходов  $S_0 \rightarrow S_1$ . Для большинства исследованных соединений полосы триплет-триплетного поглощения расположены в длинноволновой области относительно  $S_0 \rightarrow S_1$ .

### **Поглощение излучения при переходах из основного состояния нестационарных молекулярных форм**

Если переход стабильной молекулы красителя в возбужденное состояние вызывает перестройку ее электронной и пространственной структуры, то образуется другая, нестабильная молекулярная структура и соответственно другой комплекс молекула-сольват, исходная

равновесная концентрация которого мала. Такая перестройка приводит либо к образованию возбужденной перестроенной молекулы, которая затем переходит в свое нижнее синглетное состояние, либо прямо к образованию невозбужденной нестабильной формы. При мощном возбуждении концентрация нестабильных молекул, находящихся в своем нижнем энергетическом состоянии, может быть заметно больше равновесной. Это приводит к появлению наведенного поглощения из основного состояния неравновесной нестабильной формы. Интенсивность такого поглощения зависит от соотношения времен жизни возбужденного и основного состояний неравновесной формы. На рис. 9 приведены спектры поглощения и флуоресценции нестабильной формы раствора пирилеевой соли. При наносекундном возбуждении населенность основного состояния нестабильной формы приблизительно в 3 раза меньше населенности ее возбужденного состояния.

## **1.4 ФОТОРАСПАД МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

Деструкция молекул красителей и образование продукта деструкции происходит как в основном, так и в возбужденных состояниях. В ряде случаев нестабильный продукт деструкции релаксирует, регенерируя исходную молекулу. Такой тип распада называется обратимым. Тип продуктов деструкции определяется строением молекулы и ее окружения, а также энергетическим состоянием, в котором находилась молекула. Большинство лазерных красителей в основном состоянии достаточно стабильны. Исключением являются соединения, спектры поглощения которых расположены в ИК области (например, полиметиновые красители пентакарбоцианины с очень длинной цепью сопряжения).

Переход молекулы в одно из возбужденных состояний, увеличивает вероятность химических реакций. Реакции, протекающие после оптического перехода молекулы в возбужденное состояние, называются фотохимическими реакциями. К фотохимическим реакциям относят как изменения химической или электронной структуры молекулы (ее химического состава, заряда или межатомных связей), так и изменения ее геометрической структуры (изменения углов связей, развороты отдельных фрагментов и т. п.). Известно, что триплетные молекулы более реакционно-способны, чем молекулы, находящиеся в синглетном состоянии.

Примером фотореакции, приводящей к образованию обратимого фотопродукта, может служить фотостереоизомеризация. В результате этой реакции образуется нестабильная молекула с той же химической формулой и типом связей, но с другой пространственной структурой и, как правило, с несколько отличающимся внутримолекулярным распределением заряда. Вероятность такой перестройки в основном состоянии на несколько порядков меньше, чем в возбужденных состояниях. К обратимым реакциям, приводящим к изменению химического строения, относятся реакции присоединения протона, образования эксиплексов и эксимеров. Реакции такого типа могут влиять на эффективность генерации, но не приводят к уменьшению срока службы активной среды.

Необратимые фотохимические реакции, в значительной степени определяющие срок службы активной среды, зависят от строения возбужденной молекулы и ее взаимодействия с другими молекулами красителя, примесями и молекулами растворителя. Следует различать процессы распада, происходящие непосредственно в возбужденной молекуле, и процессы, вызванные передачей энергии от возбужденного красителя на активацию реагента, увеличивающую вероятность деструкции молекул красителя. Процессы первого типа (процессы в «одной клетке») не зависят от концентрации красителя, процессы второго типа могут зависеть от концентрации молекул и реагентов и от скорости диффузии в растворе. Выход фотораспада первого типа, как правило, растет по мере повышения энергии возбужденного состояния. При увеличении роли ступенчатых переходов с поглощением и заселения высоковозбужденных состояний происходит резкое увеличение выходов фотораспада такого типа. Для процессов второго типа, связанных с передачей энергии возбуждения и диффузией, большую роль играет время жизни возбужденного состояния, поэтому такие фотореакции происходят преимущественно после перехода молекул в долгоживущие возбужденные состояния.

Одним из важнейших процессов фотодеградации красителей является процесс самосенсибилизированного фотоокисления, приводящий к образованию необратимого продукта [244]. Этот процесс проходит в два этапа. На первом этапе возбужденная молекула красителя передает энергию молекуле кислорода, переводя кислород из химически малоактивного основного триплетного состояния в возбужденное синглетное состояние. Синглетный кислород очень сильный окислитель с большим временем жизни. При встрече его с невозбужденной молекулой красителя вероятность образования фотопродукта (второй этап) близка к единице. Выход фотохимической реакции определяется концентрациями кислорода и красителя

и временем жизни синглетного кислорода в растворителе. В качестве примера можно привести результаты исследования фотораспада одного из трикарбоцианинов в этаноле (концентрация красителя  $10^{-5}$  М/л, время жизни синглетного кислорода  $\sim 10$  мкс) [198]. При понижении концентрации кислорода в растворе выход фотораспада постепенно уменьшался от начальной величины  $2,3 \cdot 10^{-4}$  мол/квант (концентрация кислорода  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М/л) до предельной величины  $< 10^{-7}$  мол/квант (при концентрации  $O_2 \ll 10^{-5}$  М/л).

Исследования показали, что введение в растворы диазабициклооктана [260], 1,3 дифенилобензофурана,  $\beta$ -каротина, некоторых пиролоцианинов [269] и нафтацена [145] уменьшает выход фотораспада и сокращает время жизни синглетного кислорода.

К фотодеструкции красителя может приводить и фотолиз молекул растворителя, если продукт фотолиза вступает в химическую реакцию с невозбужденной молекулой красителя. В [307] показано, что выход обратимого фотопродукта такого типа в этанольных растворах оксазиновых и ксантеновых красителей падает при добавках циклооктатетраена и дифенилбутадиена, что объяснено экранирующим действием мицелл, образующихся из молекул добавок.

## **ГЛАВА 2. ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ АКТИВНЫЕ ТЕЛА ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

### **2.1 ЖИДКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ**

Наиболее часто в лазерах на красителях используются *жидкостные активные среды*. Их преимуществами являются относительная дешевизна и возможность простой замены активной среды в зоне генерации путем принудительной циркуляции. Это позволяет осуществить эффективный теплообмен из зоны генерации и увеличить ресурс работы раствора красителя за счет увеличения его объема, а также путем его очистки от продуктов фото- и термодеструкции (см. главу 6).

К недостаткам жидкостных активных сред следует отнести возникновение в них сравнительно больших оптических потерь под действием излучения накачки. Эти потери обусловлены термическими и акустическими искажениями оптической однородности активной среды и явлением кавитации, приводящим к дополнительному светорассеянию в активной среде. Часто кавитация сопровождается образованием сажи и других поглощающих свет продуктов, накопление которых приводит к постепенной деградации активной среды. Рассмотрим эти явления.

*Искажения оптической однородности* связаны с изменением показателя преломления среды. Показатель преломления  $n$  связан с плотностью среды  $\rho$  [212] соотношением

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = A\rho/W, \quad (3)$$

где  $A$  – молекулярная рефракция данного вещества,  $W$  – молекулярная масса. Изменение показателя преломления определяется, в первую очередь, изменением плотности среды, зависящей от температуры и давления. Рост температуры приводит к понижению плотности, рост давления к ее повышению. Основную роль при этом играют градиенты

температуры и давления в направлении перпендикулярном оптической оси резонатора.

Если длительность импульса накачки много меньше времени распространения звуковой волны давления в активной среде по радиусу светового пучка, то градиенты температуры и давления в значительной степени компенсируют друг друга, и оптические искажения минимальны. Такой случай обычно реализуется при лазерной накачке с длительностью импульсов, лежащей в наносекундном диапазоне. За время  $10^{-8}$  с звук в жидкости успевает пройти расстояние около  $10^{-3}$  см, что много меньше радиуса светового пучка. Поэтому жидкостные лазеры на красителях с импульсной лазерной накачкой обладают хорошими пространственно-угловыми характеристиками излучения генерации.

Если же длительность импульса накачки сравнима со временем распространения звуковой волны по радиусу пучка или больше его, то появляются термические и гидроакустические градиенты плотности и, следовательно, градиенты показателя преломления среды [212]. Такой случай реализуется при ламповой накачке. Длительность импульса накачки при этом лежит в микросекундном диапазоне, и звук успевает пройти за время импульса расстояние сравнимое с радиусом кюветы (ячейки) с раствором красителя.

Так, например, в работе [173] описан лазер на красителях с ламповой накачкой, угловая расходимость излучения которого при длительности импульса накачки 4,5 мкс и внутреннем диаметре кюветы с раствором родамина 6Ж в этаноле 11,6 мм составляла десятки миллирадиан. За 4,5 мкс звук проходит в этаноле расстояние 5,2 мм практически равное радиусу использовавшейся кюветы.

Уменьшить угловую расходимость излучения до нескольких мрад удавалось лишь ценой потери КПД в 2-3 раза путем снижения концентрации красителя и использования специальной профилированной кюветы. Но даже в этом случае угловая расходимость излучения превосходила таковую в случае лазерной накачки и росла со временем в течение импульса накачки. Это обстоятельство является одной из причин, препятствующих увеличению энергии генерации путем увеличения длительности импульса ламповой накачки. Увеличение длительности импульса накачки приводит сначала к увеличению расходимости излучения, а затем к срыву генерации.

Таким образом, при ламповой накачке большое значение имеет тепловой коэффициент показателя преломления лазерной среды, равный

$$\gamma = \frac{dn}{dq} = \frac{dn}{c\rho dT}, \quad (4)$$

где  $q$  — количество тепла, выделяющегося в единице объема,  $c$  — удельная теплоемкость,  $T$  — температура среды.

Из (3) и (4) следует

$$\gamma = \frac{(n^2 + 2)^2 \text{Adp}}{6nWc\rho dT} = - \frac{\beta A(n^2 + 2)^2}{6nWc}, \quad (5)$$

где  $\beta$  — температурный коэффициент расширения.

Из соотношения (5) следует, что предпочтение следует отдавать растворителям с меньшими величинами температурного коэффициента расширения, показателя преломления и отношения молекулярной рефракции к молекулярной массе, а также обладающим большей удельной теплоемкостью. Обычно жидкости имеют существенно большие величины коэффициентов  $\beta$  по сравнению с твердыми телами. Исключение составляет вода при температуре 4 °С. В этой точке она имеет температурный коэффициент расширения  $\beta = 0$ .

Гидроакустические искажения пропорциональны коэффициенту сжимаемости среды. Жидкости имеют более высокие значения коэффициентов сжимаемости, чем твердые тела. Здесь следует заметить, что скорость звука в среде обратно пропорциональна корню квадратному из коэффициента сжимаемости среды [195]. Поэтому с увеличением коэффициента сжимаемости рост величины акустических искажений сопровождается уменьшением размеров области, на которую они успевают распространиться за время импульса накачки.

Другим источником индуцированных излучением накачки оптических потерь в жидкостной активной среде является *кавитация*, т. е. образование микропузырьков (микрополостей). Возникновение пузырьков в жидкости при отрицательном давлении и при кипении — хорошо известные явления. Явление кавитации в жидкости при воздействии мощного светового излучения имеет другую природу. Пузырьки здесь образуются на поглощающих свет нано- и микровключениях, которые разогреваются до очень высоких температур.

Это явление было обнаружено авторами работы [135]. В какой-то степени оно похоже на точечный микровзрыв в жидкости, теория которого для случая идеальной несжимаемой жидкости рассмотрена, например, в [185]. Роль поглощающих микровключений могут выполнять агрегаты молекул красителей, а также различные примеси, в первую очередь частицы сажи, которые всегда присутствуют в атмосфере [180] и, следовательно, в материалах, технология изготовления которых не предусматривает специальных мер очистки.

Температура, до которой разогревается микровключение, зависит от его размера и сечения поглощения, от плотности энергии и дли-



тельности светового импульса, а также от физико-химических свойств окружающей жидкости. По мере роста температуры могут наблюдаться следующие явления: образование светорассеивающего ореола вокруг микровключения [65], образование и рост микропузырька [294, 298], образование сажи и смол в результате пиролиза прилегающих к микровключению слоев жидкости и газа [68], возникновение плазмы и световой пробой жидкости [66].

Все процессы носят лавинообразный характер, поскольку на каждой стадии есть положительная обратная связь по температуре. На первых двух стадиях она обусловлена уменьшением теплоотвода от микровключения, на последующих — увеличением тепловыделения. Размеры образующихся пузырьков растут с увеличением длительности светового импульса. Это является второй причиной, препятствующей увеличению энергии генерации путем увеличения длительности импульса накачки.

Следует отметить еще одну особенность жидкостных активных сред, отличающую их от твердотельных, касающуюся механизмов протекания фотохимических реакций. Это высокий коэффициент диффузии всех компонентов раствора, в том числе и растворенного кислорода, позволяющий им участвовать как в первичных фотохимических, так и в последующих темновых стадиях химических процессов. Эта особенность с одной стороны приводит к большему многообразию процессов фотохимической деструкции красителя, а с другой стороны дает более широкие возможности введения различных стабилизирующих добавок.

В случае ламповой накачки существенный вклад в деградацию лазерной жидкости может внести фотолиз растворителя под действием коротковолновой части спектра излучения лампы [142, 168, 169], если это излучение поглощается растворителем. В работе [89] показано, что за слабое поглощение этилового спирта в интервале длин волн 220 нм ÷ 270 нм отвечает растворенный в нем молекулярный кислород, точнее контактные комплексы между молекулами кислорода и растворителя.

При поглощении излучения эти комплексы разлагаются с высоким квантовым выходом (десятки процентов). Это сопровождается образованием перекисных радикалов и продуктов окисления спирта — пероксида водорода, уксусной кислоты, ацетальдегида и формальдегида. Эти процессы весьма негативно влияют на фотостабильность лазерных красителей. Такие контактные комплексы образуются во многих растворителях, в том числе в воде. Их концентрация зависит от концентрации растворенного кислорода и потенциала ионизации растворителя.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные требования к физико-химическим свойствам растворителей для жидкостных лазеров на красителях:

- хорошая растворимость используемого красителя, исключающая образование димеров и агрегатов молекул красителя;
- минимальное тушение флуоресценции красителя, особенно по механизму интеркомбинационной конверсии;
- высокая степень чистоты в отношении поглощающих микровключений (это требование распространяется и на систему циркуляции активной жидкости);
- отсутствие образования сажи и смол в условиях работы лазера;
- химическая инертность.

Для лазеров с ламповой накачкой к этим требованиям следует добавить:

- низкий коэффициент температурного расширения;
- низкий коэффициент сжимаемости;
- низкие величины показателя преломления и отношения молекулярной рефракции к молекулярной массе;
- высокий коэффициент удельной теплоемкости;
- прозрачность для излучения лампы накачки.

Очевидно, что эти требования не могут быть выполнены полностью, поэтому в каждом конкретном случае при выборе растворителя нужно стремиться к оптимальному компромиссу между ними для решения поставленной задачи.

Специфические требования возникают в случае использования схемы лазера с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) [42, 133, 134, 154, 155].

Генерация при этом возникает при внутреннем отражении излучения на границе между прозрачным оптическим материалом, например, стеклом и раствором лазерного красителя под углом близким к углу полного внутреннего отражения. В этом случае требования к растворителю, относящиеся к его термооптическим и термоакустическим искажениям, могут быть значительно уменьшены. Зато возрастают требования к растворимости используемого лазерного красителя, поскольку в данной схеме используются гораздо более высокие концентрации растворов.

В зависимости от условий применения лазеров на красителях могут возникнуть дополнительные требования к растворителю (рабочий температурный диапазон, требования по токсичности, пожаро- и взрывобезопасности и др.). В случае ламповой накачки желательным свойством растворителя является отсутствие поглощения в УФ области спектра излучения импульсных ламп.

Наиболее простым методом контроля наличия в жидкости микровключений является нефелометрический метод, однако, для лазерных жидкостей его чувствительности не всегда достаточно. Более чувствительным является метод измерения порога лазерного пробоя, однако, его использование часто приводит к загрязнению контролируемой жидкости продуктами ее пиролиза. Наиболее чувствительным и неразрушающим методом является предложенный авторами работ [61, 69] метод лазерной пузырьковой камеры. В этом методе использован принцип действия пузырьковых камер, применяемых для регистрации проникающей радиации. Отличие заключается в том, что критические зародыши в метастабильной жидкости здесь образуются в результате нагрева поглощающих микровключений импульсом лазерного излучения. Метастабильное состояние жидкости достигается здесь путем создания в ней отрицательного давления. Преимуществом такого способа перед обычно используемым в пузырьковых камерах методом перегретого состояния является возможность работы с широким кругом жидкостей при комнатной температуре.

## 2.2 ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

Наиболее часто для лазерных красителей используются *органические растворители*. На начальном этапе исследований лазеров на красителях из огромного множества органических растворителей опытным путем были выбраны несколько наиболее подходящих. Понимание причин, по которым многие растворители оказывались непригодными, приходило по мере исследований физических и химических процессов, происходящих в лазерах на красителях. Большую роль здесь сыграли также исследования жидкостных модуляторов добротности для лазеров на рубине, которые исторически предшествовали исследованиям лазеров на красителях.

Анализ свойств органических растворителей показывает, что выбор их для лазерных сред весьма ограничен. Ароматические углеводороды токсичны и пожароопасны. Галогенпроизводные углеводородов, как правило, фотохимически нестойки. Простые эфиры при хранении образуют перекиси и взрывоопасны. Производные органических кислот подвергаются фотохимическому разложению и токсичны. Нитропроизводные токсичны, фотохимически активны и часто тушат флуоресценцию красителей.

Известно, что кремнийорганические соединения менее пожароопасны, чем соответствующие им углеводороды. Их недостатком

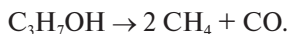
является пониженная растворимость в них лазерных красителей. Применяются также некоторые сложные эфиры неорганических кислот (например, пропиленгликолькарбонат [150]), отличающиеся пониженной пожаро- и взрывоопасностью. Эти вещества имеют низкую температуру замерзания, высокую температуру кипения и высокую температуру вспышки. Довольно часто в качестве растворителя для лазерных красителей используется диметилсульфоксид, однако он при хранении образует сульфиды, которые весьма активны в фотодеструкции красителей.

подавляющее большинство органических растворителей не удовлетворяет требованию отсутствия образования сажи на поглощающих микровключениях под действием мощного излучения лазерной или ламповой накачки. Поэтому рассмотрим это явление более детально.

Большинство органических растворителей состоит из атомов углерода, водорода и кислорода. Если температура разогрева микровключения импульсом излучения достаточно высока для диссоциации окружающих молекул растворителя на атомы, то последующая рекомбинация этих атомов должна приводить к образованию наиболее термодинамически устойчивых молекул.

Анализ показывает, что в случае атомов углерода, водорода и кислорода такими молекулами при высоких температурах являются метан ( $\text{CH}_4$ ) и оксид углерода ( $\text{CO}$ ). *Если в исходной молекуле растворителя имеется избыток атомов углерода над стехиометрическим соотношением при образовании этих продуктов, то должен дополнительно образовываться свободный углерод в сажевой модификации.*

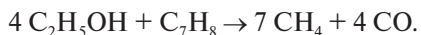
Эта гипотеза была высказана и нашла экспериментальное подтверждение в работе [68], авторы которой установили, что в ряду спиртов общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  при лазерном пробое сажа не образуется только в первых трех – метаноле ( $n = 1$ ), этаноле ( $n = 2$ ) и изопропаноле ( $n = 3$ ). Легко видеть, что изопропанол является последним в ряду спиртов соединением, способным разлагаться без остатка на  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ :



Начиная с бутанола ( $n = 4$ ), наблюдалось выделение углерода. В амиловом спирте ( $n = 5$ ) оно уже было сравнимо по интенсивности с сажевыделением в гептане, который был взят в качестве соединения, моделирующего случай  $n \rightarrow \infty$ . Именно спирты: метанол, этанол и реже изопропанол, – обычно применяются в качестве растворителей для лазерных красителей. Их недостатком является высокая пожароопасность.

Критерий отсутствия сажеобразования исключает из числа растворителей для лазеров на красителях с ламповой накачкой все непредельные и особенно ароматические углеводороды. Некоторые из них нашли применение при лазерной накачке невысокой мощности (например, толуол) благодаря хорошей растворимости в них большинства лазерных красителей.

Однако при высоком уровне мощности излучения в них происходит эффективный процесс образования сажи. В той же работе [68] при исследовании лазерного пробоя смесей этанола с толуолом ( $C_7H_8$ ) появление сажи начиналось при содержании толуола  $>20\%$  и ее количество быстро росло с увеличением его концентрации. Этот результат также хорошо согласуется с выдвинутой гипотезой, поскольку при отношении концентраций этанола и толуола 4:1 смесь еще может разлагаться на метан и оксид углерода:



При большем содержании толуола дополнительно выделяется свободный углерод. Хорошее совпадение расчета с экспериментом было получено в этой работе и на смесях этанола с непредельным углеводородом метилметакрилатом ( $C_5H_8O_2$ ), мономером, из которого получают прозрачное органическое стекло полиметилметакрилат. Обычный пиролиз этих смесей при температуре  $400^\circ C$  также показал увеличение сажеобразования с ростом содержания метилметакрилата [63].

Пиролиз органических растворителей на поглощающих микровключениях при более низких, чем при лазерном пробое, температурах, могущих достигать однако нескольких тысяч градусов [66], качественно носит такой же характер. Отличие заключается в том, что при отсутствии пробоя заметный эффект может быть получен лишь при большом числе световых импульсов.

Процесс существенно ускоряется, приобретая лавинообразный характер, если сажевые продукты пиролиза остаются фиксированными в пространстве. Такая ситуация имеет место, например, при разогреве излучением поглощающих включений, находящихся на поверхности и особенно в микротрещинах поверхностного слоя стенок кюветы (ячейки), находящихся в контакте с раствором красителя.

Хорошо известно, что окна кювет, содержащих ароматические соединения, например, толуол или хлорбензол, довольно быстро разрушаются при многократном воздействии лазерного излучения. Несколько лучше выдерживают излучение окна в кюветах с нитробензолом, а в случае этанола — примерно так же, как на воздухе.

Эту закономерность легко понять, поскольку разрушение наступает в результате роста локального поглощения света при выделении углерода в микротрещинах поверхностного слоя стекла в результате пиролиза растворителя. При этом в первых трех случаях в области разрушения стекла отчетливо наблюдаются невооруженным глазом следы углерода, а в случае этанола их обнаружить не удастся.

Хорошим соотношением атомов углерода, водорода и кислорода обладают этиленгликоль ( $C_2H_6O_2$ ) и глицерин ( $C_3H_8O_3$ ). К тому же они имеют более низкий по сравнению с большинством органических растворителей коэффициент объемного расширения и более высокую плотность. Например, при  $20^\circ C$  метанол имеет коэффициент объемного расширения  $dv/dT = 1,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , этанол —  $1,12 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , изопропанол —  $1,09 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , этиленгликоль —  $0,64 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ , глицерин —  $0,5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ . При той же температуре метанол и этанол имеют плотность  $0,79 \text{ г/см}^3$ , этиленгликоль —  $1,1 \text{ г/см}^3$ , глицерин —  $1,26 \text{ г/см}^3$  [181]. Благодаря этому этиленгликоль и глицерин имеют меньшие тепловые коэффициенты изменения показателя преломления по сравнению с большинством органических растворителей. Их недостатком является высокая вязкость, особенно глицерина, поэтому их целесообразно использовать в смесях с менее вязкими растворителями. Так поступают, в частности, в непрерывных струйных лазерах на красителях, где специально добавляют этиленгликоль в активную среду для увеличения ее вязкости и повышения в результате этого стабильности формы струи.

Итак, существует удобный критерий, позволяющий заведомо отсеять подавляющее большинство органических растворителей как непригодных для использования в мощных жидкостных лазерах на красителях. Он заключается в том, что, если брутто формулу растворителя или смеси растворителей можно представить в виде  $C_iH_jO_k$ , то должно выполняться соотношение

$$i \leq j/4 + k. \quad (6)$$

Это не означает, однако, что в растворителях, удовлетворяющих этому критерию, сажа или смолообразные продукты не будут образовываться при любых условиях облучения. Этот критерий справедлив для коротких импульсов (наносекундный диапазон). С увеличением же длительности импульса положение осложняется тем, что происходит термодиффузионное разделение первоначальных продуктов пиролиза растворителя в поле градиентов температуры и плотности среды вокруг поглощающего микровключения [59].

При этом наиболее легко диффундирующие атомы и ионы водорода покидают центральную зону пиролиза и затем рекомбинируют на

периферии, образуя молекулярный водород. В центральной же зоне из-за дефицита водорода образуется избыток углерода, приводящий к образованию сажи.

Особенно эффективно такое разделение происходит в газовой фазе, где коэффициенты диффузии продуктов пиролиза выше, чем в конденсированной среде. Поэтому при достаточно длинных импульсах ламповой накачки, сопровождающихся образованием пузырьков газовой фазы, постепенное накопление сажи можно наблюдать даже в этаноле.

Другой механизм, приводящий к образованию сажи и смол, несмотря на выполнение критерия (6), реализуется в некоторых органических соединениях, подвергающихся пиролизу при низких температурах недостаточных для диссоциации их на атомы. Если среди фрагментов диссоциации таких соединений имеются молекулы воды ( $H_2O$ ), то составляющие их атомы водорода и кислорода выбывают из участия в процессе дальнейшего связывания атомов углерода, избыток которого приводит к образованию сажи и смол. Ярким примером таких соединений являются сахара ( $C_nH_{2n}O_n$ ). Склонность к такому поведению проявляет глицерин ( $C_3H_8O_3$ ).

Таким образом, критерий (6) является необходимым, но не всегда достаточным условием пригодности органического растворителя для лазеров на красителях. Поэтому чем лучше выполняется неравенство (6) в каком-либо гомологическом ряду растворителей, тем предпочтительнее данный растворитель по критерию устойчивости к сажеобразованию.

Так, например, по этому критерию среди спиртов метанол предпочтительнее этанола, который, в свою очередь, предпочтительнее изопропанола. В таком же ряду они располагаются по растворяющей способности. В то же время по критерию пожаровзрывобезопасности эти спирты располагаются в противоположной последовательности. По теплофизическим характеристикам различия между этими спиртами невелики.

По критерию фотостабильности красителя в данном растворителе иногда предпочтительнее изопропанол. В работе [131] исследовалась скорость фотодеградации растворов родамина 6Ж в этаноле и изопропаноле при ламповой накачке. При этом если использовался весь спектральный диапазон ламп накачки, включая жесткий ультрафиолет, то при выключенной системе циркуляции генерация как этанольных, так и изопропанольных растворов прекращалась к третьему-четвертому импульсу.

Если же между лампами и кюветой с раствором помещался стеклянный светофильтр не пропускающий излучение с длиной волны

короче 310 нм, то генерация родамина 6Ж в этаноле по-прежнему исчезала к четвертому импульсу, тогда как растворы в изопропанолe вели себя иначе. Вначале от импульса к импульсу энергия генерации возрастала, достигая к седьмому-восьмому импульсу максимального значения, затем начинала снижаться и исчезала к пятнадцатому-двадцатому импульсу.

Эффект воспроизводился при повторении опытов с использованием другой системы ламповой накачки. Авторы не смогли дать ему объяснения. Возможно, различие между спиртами было бы не таким большим, если бы использовался обычный этанол, а не абсолютизированный, как это было в описанных экспериментах.

Вопрос о том, как ведут себя по отношению к сажеобразованию растворители, молекулы которых содержат дополнительно другие атомы, например, азота, серы, кремния или галоидов мало исследован. Это связано с тем, что такие растворители часто не удовлетворяют другим требованиям, предъявляемым к растворителям для лазерных красителей.

Так, например, введение в молекулу растворителя нитрогруппы ( $\text{NO}_2$ ) обогащает молекулу кислородом и в случае, если среди продуктов пиролиза в числе прочих присутствуют молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{NO}$ , наличие избыточных атомов кислорода может привести к выполнению критерия (б) или, по крайней мере, к уменьшению количества остающегося свободного углерода. Действительно, известно, что в нитробензоле ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) под действием лазерного излучения образуется меньше сажи, чем в бензоле ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), а в нитрометане ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) она обычно не образуется.

Однако наличие электроноакцепторной нитрогруппы в молекуле растворителя приводит как правило к уменьшению фотостабильности растворенного в нем лазерного красителя в результате первичного фотохимического процесса переноса электрона с возбужденной молекулы красителя на молекулу растворителя. Используемый иногда в качестве растворителя лазерных красителей диметилсульфоксид ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ ) образует, как было уже сказано, химически активные сульфиды.

Кремнийорганические соединения используются иногда в качестве растворителей, когда к последним предъявляются требования пожаробезопасности. Замена углерода на кремний при этом приводит к образованию вместо сажи микрочастиц кристаллического кремния, которые также обладают интенсивным поглощением в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра.

Недостатком кремнийорганических жидкостей является пониженная растворимость в них лазерных красителей, приводящая к сни-



жению КПД генерации. Очевидно, что замена в молекуле растворителя атомов водорода атомами галоидов не может улучшить ситуацию с сажеобразованием, поскольку валентности атомов водорода полностью используются для связывания углерода в продуктах пиролиза.

Фотостабильность же растворенного красителя при этом часто ухудшается, а в случае тяжелых атомов брома и особенно иода увеличивается также вероятность интеркомбинационной конверсии, что сопровождается снижением КПД генерации и дополнительным ухудшением фотостабильности красителя. Исключение составляют фторзамещенные растворители, в первую очередь те же фторированные спирты метанол, этанол и изопропанол, которые также используются в лазерах на красителях.

Следует заметить, что появление сажи в лазерной жидкости даже в ничтожных количествах, которые нельзя обнаружить спектрофотометрическими методами, приводит к фатальному падению КПД генерации вследствие эффекта нелинейного рассеяния света на микропузырьках, образующихся на частицах сажи под действием излучения накачки и генерации. Это обстоятельство часто не учитывается исследователями при объяснении причин ухудшения генерационных характеристик лазеров на красителях в процессе работы.

## 2.3 ВОДА И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Все сказанное в предыдущем разделе указывает на то, что вода ( $H_2O$ ) могла бы быть почти идеальным растворителем для лазеров на красителях. В ней не может образовываться сажа из-за отсутствия углерода, и она обладает уникальными теплофизическими характеристиками. Коэффициент температурного расширения воды при  $20\text{ }^{\circ}C$  равен  $0,18 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$  [195], а в точке максимальной плотности воды ( $4\text{ }^{\circ}C$ ) он вообще обращается в нуль, тогда как, например, для этанола при  $20\text{ }^{\circ}C$  эта величина составляет  $1,12 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$  и слабо меняется с температурой [195]. Удельная теплоемкость воды ( $4,2\text{ Дж/г}\cdot\text{K}$  при  $20\text{ }^{\circ}C$ ), также в несколько раз выше, чем у органических растворителей. Показатель преломления воды ( $n = 1,33$ ) и отношение молекулярной рефракции к молекулярной массе ( $A/W = 0,2$ ) [212] существенно ниже, а плотность выше, чем у большинства органических растворителей. Кроме того, вода нетоксична и пожаровзрывобезопасна.

Еще одной особенностью воды является низкая растворимость в ней молекулярного кислорода по сравнению с органическими растворителями. Так, например, в нормальных условиях концентрация

кислорода в воде составляет  $2,4 \cdot 10^{-4}$  М, что в 4,6 раза меньше, чем в этаноле, и в 7,7 раза меньше, чем в метаноле [259].

Растворенный кислород оказывает существенное влияние на процессы генерации и фотодеструкции в растворах лазерных красителей, причем это влияние может быть как положительным, так и отрицательным. С одной стороны кислород участвует в тушении флуоресценции красителя. Так, например, константа скорости этого процесса для родамина 6Ж в этаноле равна  $0,85 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$  [70]. При этом в нормальных условиях это тушение мало влияет на квантовый выход флуоресценции красителя, но в несколько раз увеличивает квантовый выход интеркомбинационной конверсии [57], что отрицательно влияет на эффективность генерации и фотостабильность раствора.

С этой точки зрения более низкая концентрация кислорода в воде является положительным фактором. С другой стороны кислород является эффективным тушителем триплетных состояний молекул красителей по механизму переноса энергии с образованием возбужденной молекулы кислорода (синглетный кислород). Константа скорости этого бимолекулярного процесса для большинства лазерных красителей имеет порядок величины  $10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Так, например, для родамина 6Ж, по данным работы [188], она равна  $1,7 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ . В этом случае время жизни триплетного состояния молекулы красителя в нормальных условиях в воде составит около 2,4 мкс, в этаноле — 0,5 мкс и в метаноле — 0,3 мкс.

При отсутствии же кислорода в растворе это время обычно составляет сотни микросекунд [196]. Это означает, что данный процесс тушения триплетов в нормальных условиях сильно доминирует над другими процессами тушения триплетов, в том числе химическими, приводящими к образованию свободных радикалов красителя и растворителя с последующей необратимой деградацией красителя [15, 62, 90, 128, 148, 196, 256]. Кроме того, кислородное тушение триплетов положительно влияет на генерационные характеристики лазера на красителях [297].

Однако полезную функцию кислорода как тушителя триплетов могут выполнять и другие тушители триплетных состояний красителя, например, циклооктатетраен и циклогептатриен [274, 275], N-аминогетеропиперидин, 1,3-циклооктадиен и нитритный ион [268], тогда как вышеуказанное негативное влияние кислорода можно уменьшить только снижением концентрации его в растворе. При этом следует учитывать, что полное удаление кислорода из раствора часто приводит к ухудшению генерации и фотостабильности раствора [168]. В этом случае на первый план выступают процессы фотовосстановления красителя.

В то же время в работе [237] показано, что удаление кислорода из лазерной среды путем длительного барботирования аргона дает эффект увеличения генерационной фотостабильности в 2 раза. Если в деградации раствора доминируют процессы фотовосстановления, то кислород на первых порах оказывает стабилизирующее действие, забирая электрон у полувосстановленной молекулы красителя. Если же, как это часто бывает на практике, главную роль играют процессы окисления, в которых участвует кислород, то в нормальных условиях более низкая концентрация кислорода в воде по сравнению с органическими растворителями является благоприятным фактором.

Благодаря низкой концентрации растворенного кислорода в воде и высокому потенциалу ионизации воды концентрация контактных комплексов [89] молекул кислорода с молекулами воды невелика. Это уменьшает эффективность фотодегradации лазерных красителей в воде в результате процессов фотолиза таких комплексов (см. выше).

Теплофизические свойства воды давно привлекали к ней внимание исследователей как к потенциально наиболее предпочтительному растворителю для лазеров на красителях [153]. Однако большинство лазерных красителей недостаточно хорошо растворяются в воде, образуя димеры и более крупные ассоциаты. Поэтому литературные данные по лазерной генерации водных растворов органических красителей не многочисленны, особенно при ламповой накачке.

Растворимость красителей в воде может быть увеличена введением в их молекулы группировок, придающих растворимость в воде, например, сульфогрупп или карбоксигрупп, а также солеобразующих группировок, обеспечивающих растворимость в щелочных или кислых водных растворах — оксигрупп или аминогрупп соответственно. Так, например, описана генерация водных растворов замещенных стильбен-2,2-дисульфокислот при накачке азотным лазером, причем энергия генерации была соизмерима для растворов в воде и в метаноле [226, 257].

Эффективными генерирующими соединениями являются хорошо растворимые в спиртах и в воде сульфокислоты *n*-дистирилбензола, и *n,n'*-дистирилдифенила. Получена их генерация в области 415–468 нм в водных растворах в присутствии неионного эмульгатора [303, 304]. Производные пиренсульфокислоты в водных растворах также генерируют излучение в синей области спектра под действием накачки излучением азотного лазера [257, 291].

При сульфировании арилоксалонов получены соединения, генерирующие в воде в ближней УФ области спектра. Так, сульфокислота красителя РОРОР в воде по эффективности не уступает исходному красителю РОРОР в толуоле [4].

Довольно эффективными и сравнительно стабильными лазерными красителями в водных растворах являются четвертичные соли пиридилоксазолов [4, 221]. Они генерируют излучение, как при лазерной, так и при ламповой накачке [226]. 7-оксикумарины генерируют излучение в водных щелочных растворах, превращаясь в анион [153], как при лазерной, так и при ламповой накачке. Ограниченная растворимость 7-аминокумаринов в воде была повышена введением в их молекулы солюбилизирующих групп —  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{COOH}$ . Растворы таких производных в воде эффективно генерируют излучение в синей области спектра при ламповой накачке [161, 235].

Растворимость лазерных красителей в воде может быть увеличена также путем применения добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) [226]. Причины сравнительно скромных достижений на этом пути получения эффективных лазерных сред на основе водных растворов почти не исследованы. Не исключено, что образующиеся в таких растворах мицеллы ПАВ, препятствующие ассоциации молекул красителя, разрушаются под действием мощного излучения накачки.

В работах [97, 98] исследовались генерационные характеристики водных растворов ряда лазерных красителей, растворимость которых в воде была увеличена путем образования их комплексов с  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD). Последний, как известно, позволяет увеличить растворимость соединений в воде при образовании комплекса включения типа «хозяин-гость». При этом для некоторых производных кумарина наблюдалось увеличение квантового выхода флуоресценции и повышение фотостойкости.

По мнению авторов, среди всех исследованных ими комплексов включения производных кумаринов с  $\beta$ -CD наибольший практический интерес представляют комплексы  $\beta$ -CD с кумарином 120 (средняя длина волны генерации 447 нм). Эффективность генерации и фотостойкость водных растворов этого комплекса не уступают соответствующим величинам, полученным для растворов кумарина 120 в этаноле при сходных концентрациях. При этом важно, что, в отличие от этанольных растворов, увеличение концентрации водных растворов практически не приводит к увеличению расходимости лазерного излучения. Использование комплексообразования красителей с циклодекстрином для увеличения фотостабильности изучалось в работе [123].

Направление синтетического конструирования молекул органических лазерных красителей и более сложных наноструктур с целью получения соединений, растворы которых в воде эффективно генерируют лазерное излучение, имеет, по нашему мнению, хорошие перспективы.

Наиболее простой путь преодоления основного недостатка органических растворителей — склонности к сажеобразованию — и основ-

ного недостатка воды — плохой растворимости большинства лазерных красителей — это использование водно-органических смесей. Так, например, согласно [117], натриевая соль сульфокислоты *n*-кватерфенила эффективно генерирует излучение в области 378 нм в 10 %-ом водном растворе дипропилацетамида при накачке излучением эксимерного лазера. В работе [98] проведено сравнение генерационных характеристик растворов ряда красителей в этаноле и в смесях воды с этиленгликолем. Последние позволяют повысить яркость излучения путем увеличения концентрации красителя.

Такой путь позволяет использовать широкий круг органических растворителей, которые, согласно критерию (6), не могут применяться самостоятельно в лазерах на красителях. Если на одну молекулу органического растворителя  $C_nH_jO_k$  приходится в среднем  $x$  молекул воды  $H_2O$  ( $x$  — необязательно целое число), то условие (6) принимает вид

$$i \leq j/4 + k + 1,5x. \quad (7)$$

В этом случае для любого смешивающегося в требуемой пропорции с водой растворителя может быть выбрана такая величина  $x$ , что условие (6) будет выполняться с запасом. Кроме жидких растворителей могут быть использованы растворимые в воде твердые органические вещества.

Молекулярная рефракция такой смеси может быть рассчитана [212] по формуле

$$A = (A_s + xA_a)/(1 + x), \quad (8)$$

где  $A_s$  и  $A_a$  — молекулярные рефракции органического растворителя и воды соответственно.

Подставив в формулу (8) найденную величину  $A$  и среднюю молекулярную массу раствора, получим

$$W = (W_s + xW_a)/(1 + x), \quad (9)$$

где  $W_s$  и  $W_a$  — молекулярные массы органического растворителя и воды соответственно, можно найти показатель преломления смеси.

Удельная теплоемкость смеси может быть рассчитана по аналогичной формуле. Таким же способом можно приближенно оценить величины плотности и коэффициента температурного расширения смеси. Для оценки температур плавления и кипения смеси такой способ не всегда пригоден. Их величины иногда бывают ниже, чем у более легкоплавкого и легкокипящего компонента смеси соответственно.

Температурный диапазон вблизи 4 °С, в котором величина температурного коэффициента расширения воды и, следовательно, термооптические искажения минимальны, может быть расширен при добавлении органического растворителя.

Влияние растворенного кислорода и некоторых добавок на фотостабильность кумаринов рассмотрено в работе [237].

## 2.4 ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ СВОЙСТВА

Преимуществом *твердотельных матриц* для лазерных красителей перед жидкими растворителями являются меньшие термооптические искажения, связанные с меньшим температурным коэффициентом расширения и с меньшим коэффициентом сжатия. Особенно велико это преимущество в случае матриц на основе пористых силикатных стекол с полимерной иммерсией (см. раздел 3.3).

В случае же чисто полимерных матриц оно не так велико, особенно по сравнению с водой. Так, например, при 20 °С светотехническое органическое стекло имеет коэффициент объемного расширения  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , в то время как вода —  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , метанол —  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , этанол —  $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , изопропанол —  $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , этиленгликоль —  $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , глицерин —  $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [195]. В твердых матрицах могут возникать также тепловые механические напряжения, приводящие к появлению двулучепреломления.

Следует заметить, что указанное преимущество имеет значение только в лазерах на красителях с ламповой накачкой, где из-за большой длительности импульса накачки термооптические искажения успевают развиваться в течение одного импульса (см. главу 2). В случае же лазерной накачки наносекундного диапазона длительностей циркуляция жидкости позволяет сохранять ее высокую оптическую однородность в зоне генерации. Если учесть, что в лазерах на красителях с ламповой накачкой использование твердотельных матриц вызывает большие сложности (см. главу 4), то обсуждаемое преимущество может иметь значение лишь в редких случаях.

Другим преимуществом твердотельных матриц перед большинством органических растворителей является пожаровзрывобезопасность.

Основным недостатком всех твердотельных матриц является сложность замены активной среды при деградации красителя или матрицы, тогда как в случае жидких сред такая замена осуществляется просто путем циркуляции. В твердотельных матрицах сложнее осуществляется

также теплосъем из активной зоны генерации. Он ограничивается теплопроводностью матрицы, тогда как в жидкости система циркуляции снимает это ограничение.

Поскольку полимерные матрицы могут быть изготовлены практически любой требуемой формы и размеров, они позволяют в определенных пределах решать эти задачи путем перемещения большого образца, например, пластины через зону генерации. В этом случае отсутствие системы циркуляции, которая может быть источником загрязнения активной среды, дает некоторые преимущества.

Основным недостатком полимерных матриц является их низкая лучевая стойкость, то есть стойкость к действию мощного светового излучения. Исследованию механизма повреждения полимерных материалов лазерным излучением в научной литературе посвящено большое число статей. Однако они часто скорее запутывают, чем проясняют проблему. Изложим наше понимание этого вопроса [60, 63, 64, 66, 67, 135].

За лазерное повреждение прозрачных оптических материалов, в том числе и полимеров, ответственны присутствующие в них поглощающие нано- и микровключения, которые нагреваются лазерным излучением. В работе [66] на примере этанола и метилметакрилата (ММА) впервые показано, что очистка этих органических жидкостей от таких включений приводит к повышению энергетического порога их лазерного пробоя в десятки раз. Очистка производилась методом многократной медленной дистилляции (модифицированный метод Мартина). При этом порог пробоя полученного из ММА полимера, полиметилметакрилата (ПММА), вырос в несколько раз.

Более низкий порог пробоя полимера по сравнению с мономером объясняется тем, что одни и те же оставшиеся после очистки более мелкие, чем исходные, включения, в твердом полимере нагреваются до более высокой температуры, чем в жидком мономере. В жидкой среде большую роль в отводе тепла от нагретого включения играют кинетическая энергия, получаемая прилегающими слоями жидкости, и теплота испарения при образовании микропузырька.

При уровнях плотности мощности облучения ниже порога пробоя одним лазерным импульсом очищенный по указанной методике ПММА выдерживал без повреждения примерно на два порядка большее число лазерных импульсов, чем неочищенный образец [64]. Характер повреждения очищенного и контрольного образцов был также различен.

После воздействия 400 импульсов с плотностью мощности, составляющей 0,5 от порога повреждения одним импульсом, в контрольном образце появилось большое количество ( $> 10^8 \text{ см}^{-3}$ ) повреждений черного цвета из-за образовавшихся сажевых продуктов. В очищенном

образце наблюдалось лишь одно повреждение, образовавшееся, очевидно, на наиболее крупном оставшемся после очистки включении.

При неоднократном воздействии лазерных импульсов на полимерные материалы порог повреждения сильно снижается по сравнению с однократным воздействием. Этот эффект, получивший название *эффекта накопления*, известен для многих оптических материалов [67], однако для органических полимеров он выражен наиболее сильно.

Объясняется он постепенным накоплением жидких и газообразных продуктов пиролиза полимера в окрестности поглощающего включения, рост давления которых приводит, в конце концов, к разрушению материала. Существенную роль в этом процессе играет положительная обратная связь, возникающая из-за образования при пиролизе сажи и смол, накопление которых приводит к росту температуры включения при каждом последующем импульсе [64].

Расчет давления  $P$ , возникающего в полимере при термической деполимеризации (процесс обратный полимеризации, сопровождающийся образованием из твердого полимера жидкого мономера) внутри него сферической полости любого размера даже без образования газообразных продуктов, дает величину [63]

$$P = \delta / [\chi + 3(1 + \sigma)/2E], \quad (10)$$

где  $\delta$  — относительное приращение удельного объема вещества при деполимеризации,  $\chi$  — коэффициент сжимаемости мономера,  $\sigma$  и  $E$  — коэффициент Пуассона и модуль упругости полимера соответственно.

Подставив в равенство (10) значения соответствующих параметров для случая ПММА, получим  $P \cong 2 \cdot 10^3$  атм. Неизвестно, каков предел прочности ПММА в микроскопических условиях, но в макроскопических условиях предел его прочности составляет около  $6 \cdot 10^2$  атм. Аналогичного вида зависимость давления от механических свойств материала получается при образовании в результате пиролиза газообразных продуктов. Абсолютные величины возникающих при этом давлений значительно выше, поскольку выше приращение удельного объема.

Из уравнения (10) следует важный вывод о том, что уменьшение модуля упругости полимера ведет к уменьшению возникающего давления и, следовательно, к увеличению лучевой стойкости полимера, причем  $P \rightarrow 0$  при  $E \rightarrow 0$ . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными. Известно, что при пластификации полимеров их лучевая стойкость возрастает [53], а при нагреве полимера выше температуры стеклования его лучевая стойкость скачкообразно увеличивается [106].

В обоих случаях помимо снижения модуля упругости увеличению лучевой стойкости способствует увеличение газопроницаемости по-



лимера, что также приводит к снижению величины давления в нагретой области. Путем пластификации удалось добиться значительного повышения лучевой стойкости полимеров [107, 228].

Низким модулем упругости и, соответственно, высокой лучевой прочностью обладают эластомеры. В работах [35, 37] описаны активные лазерные элементы на основе сетчатых полимеров — полиуретана [36, 37] или полиуретанакрилата, полученного методом радикальной полимеризации олигоуретанакрилата [35].

Конструкция такого элемента представляет собой *триплекс*, в котором слой полимера с красителем ограничен обработанными подложками из стекла, кварца или сапфира, или мультиплекс, в котором число фотополимерных слоев, ограниченных подложками, составляет два или более. Такая конструкция устраняет необходимость оптико-механической обработки поверхности полимера, которая для эластомеров трудновыполнима, и улучшает теплоотвод из активной зоны благодаря более высокой теплопроводности стекла (тем более сапфира) и дополнительной теплоемкости образца. Она с успехом может быть использована при лазерной накачке. Использование таких элементов при ламповой накачке проблематично. Описана технология полимеризации и получения образцов.

Другим путем увеличения лучевой стойкости полимеров является снижение эффективности образования сажевых продуктов пиролиза в окрестности нагретого включения. В работе [63] путем хроматографического анализа газообразных продуктов лазерного пиролиза ПММА показано, что в этом случае, как и в случае лазерного пиролиза органических жидкостей, основными продуктами являются метан ( $\text{CH}_4$ ) и оксид углерода ( $\text{CO}$ ).

Таким образом, в случае органических полимеров требования к соотношению в их составе атомов углерода, водорода и кислорода также определяются соотношением (6). Наиболее распространены полимераами, позволяющими получать прозрачные стекла в блоке, являются различные полиэфирь акриловой кислоты и полистирол.

Некоторые авторы в активных элементах используют полиуретан [36, 37], полиуретанакрилат [35], или различные эпоксиды [41, 52]. Все они не удовлетворяют соотношению (6), но в разной степени. Для оценки степени отклонения состава полимера от соответствия критерию (6) удобно ввести условный «коэффициент сажеобразования». Если брутто формула мономера, из которого получен полимер,  $\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k$ , то коэффициент сажеобразования равен

$$\theta = \frac{i - (j/4 + k)}{i + (j/4 + k)}. \quad (11)$$

Среди полиэфиров акриловой кислоты меньшее количество свободного углерода после образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  образуется в ПММА, где коэффициент сажеобразования  $\theta = 1/9$  (брутто формула мономера  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ). Полиуретан обладает близким к ПММА коэффициентом сажеобразования, эпоксиды — более высоким (около 0,3). Наибольшее количество углерода получается в случае полистирола ( $\theta = 0,6$ ; брутто формула мономера  $\text{C}_8\text{H}_8$ ).

Эксперименты показывают, что полистирол действительно обладает более низкой лучевой стойкостью. В работе [64] исследовалась лучевая стойкость сополимеров ПММА с полистиролом при многократном воздействии лазерных импульсов. Она менялась в зависимости от соотношения этих компонентов. С увеличением содержания стирола в исходной смеси мономеров лучевая стойкость существенно падала.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные требования к физико-химическим свойствам полимерной матрицы для лазеров на красителях:

- высокая прозрачность блока для излучения накачки и генерации;
- высокая оптическая однородность блока;
- хорошая растворимость используемого лазерного красителя, исключающая образование димеров и агрегатов молекул красителя;
- высокая степень чистоты в отношении поглощающих микровключений;
- минимальное образование сажи и смол при лазерном облучении (минимальный «коэффициент сажеобразования»);
- минимальный модуль упругости, обеспечивающий, однако, устойчивость формы лазерного элемента;
- максимальная газопроницаемость.

Дополнительные требования, касающиеся термооптических и акустооптических искажений здесь отступают на второй план перед основными, которые настолько сужают круг пригодных для лазеров на красителях полимеров, что не оставляют возможности существенного варьирования их свойств по дополнительным параметрам.

По критерию минимального сажеобразования и прозрачности в ультрафиолетовой области спектра ПММА является наиболее подходящим исходным полимером для получения полимерной матрицы, содержащей лазерный краситель. Он же чаще всего и используется в этом качестве, так как не уступает другим полимерам в части остальных требований. Некоторые красители лучше растворяются в полистироле, однако, он не удовлетворяет критерию сажеобразования.

Улучшение лучевой стойкости ПММА может быть достигнуто, как было уже сказано, путем пластификации, которая понижает величину

модуля упругости и увеличивает газопроницаемость полимера. При выборе пластификатора для ПММА следует стремиться не ухудшить свойства полимера по остальным параметрам. Так, например, широко применяемые для пластификации технических полимеров эфиры фталевой кислоты в данном случае непригодны из-за того, что увеличивают сажеобразование, благодаря наличию у них ароматических фрагментов.

При использовании в качестве пластификаторов ПММА высококипящих органических растворителей с благоприятным соотношением атомов углерода, водорода и кислорода теоретически можно даже достичь соответствия полимера критерию (6) ценой, однако, ухудшения ряда механических свойств, в частности, стабильности формы. Поэтому в каждом конкретном случае следует искать компромиссное решение.

Другим путем уменьшения сажеобразования в ПММА является его сополимеризация с подходящим полимером, в частности, с полиакриловой кислотой (брутто формула мономера  $C_3H_4O_2$ ;  $\theta = 0$ ). Как видно из брутто формулы, сама полиакриловая кислота удовлетворяет критерию (6). Однако она не образует блоков с удовлетворительными оптическими качествами. Сополимеры ПММА с полиакриловой кислотой обладают меньшим коэффициентом сажеобразования по сравнению с ПММА, однако, они имеют больший модуль упругости и поэтому требуют более значительной пластификации.

Еще один путь уменьшения коэффициента сажеобразования полимеров, использование в качестве добавок твердых веществ с отрицательными величинами коэффициента  $\theta$ , практически не исследован.

Использование схемы лазера с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) [42, 133, 134, 154, 155] (см. главу 2) позволяет значительно расширить круг полимеров, которые могут быть использованы в лазерах на красителях, так как в этом случае отпадает необходимость получения блочного образца. В данной схеме могут быть использованы прозрачные полимерные пленки, среди которых есть материалы с отрицательным коэффициентом  $\theta$ , например, целлюлоза (целлофановые пленки) и ее производные.

В лазерах на красителях с полимерными матрицами обычно используется лазерная накачка из-за сложности замены в лазерах с ламповой накачкой быстро выходящих из строя полимерных образцов. В качестве матрицы чаще всего используется пластифицированный ПММА и его модифицированные композиции [85, 86, 94, 105, 107, 144, 228]. Оптическое качество образцов достигается оптико-механической обработкой [85].

По данным авторов работы [86], изготовленные ими образцы модифицированного ПММА выдерживали без повреждения однократное облучение импульсом второй гармоники лазера на стекле с неодимом при плотности энергии 13 Дж/см<sup>2</sup> и длительности импульса 50 нс, а при плотности энергии 2 Дж/см<sup>2</sup> выдерживали 10<sup>4</sup> импульсов. Родаминовые красители в этом полимере выдерживали около 10<sup>3</sup> импульсов при плотности энергии 1 Дж/см<sup>2</sup>. КПД генерации при этом достигал 50 %.

Те же авторы в работе [144] сообщают о получении КПД до 70 % и ресурсе работы более  $6 \cdot 10^4$  импульсов изготовленных ими полимерных образцов на основе ксантеновых красителей 11А и 11Б. При плотности мощности накачки излучением второй гармоники неодимового лазера начальный КПД составил 69 % и последующий ресурс работы —  $2 \cdot 10^4$  импульсов.

В работе [94] сообщается о ресурсе работы полимерных активных элементов на основе ПММА с родамином 6Ж более 10<sup>5</sup> импульсов без падения КПД (30 ÷ 35 %) при поперечной накачке второй гармоникой излучения неодимового лазера. Длина зоны возбуждения составляла 40 мм, ширина — от 4 мм до 10 мм. Средняя плотность мощности возбуждения была не более 0,15 Вт/см<sup>2</sup>.

Применение эластомеров —полиуретанов и полиуретанакрилатов — в виде триплексов или мультиплексов также представляется оправданным в тех случаях, когда нужны минимальные термооптические искажения. Кроме того, некоторые красители в этих полимерах растворяются лучше, чем в ПММА [36].

Таким образом, существуют пути получения полимерных лазерных элементов с достаточной лучевой стойкостью, превышающей фотохимическую стойкость растворенных в них лазерных красителей.

Выбор и оптимизация молекул красителей для генерации в полимерной матрице имеет ряд особенностей в сравнении с жидкими средами. Торможение вращения молекулярных фрагментов, увеличивающее квантовый выход флуоресценции, приводит к появлению генерации для ряда красителей, не генерирующих в жидких средах (например, трифенилметанового красителя бриллиантового зеленого или полиметинового красителя астрафлксина). В полимерной матрице также снижаются потери, связанные с заселением фотоизомерных состояний, что особенно сильно проявляется для полиметиновых красителей ближнего ИК диапазона. С другой стороны, не все красители хорошо растворяются в полимерах.

Фотохимическая нестабильность лазерных красителей в полимерных матрицах является главным фактором, ограничивающим использование полимеров в лазерных системах. Поэтому исследование

механизмов фотораспада является важным этапом в создании фотохимически прочных лазерных сред. Исследования кинетики фотораспада ряда лазерных красителей в полиуретанакрилате выполненные в работе [35], привели авторов к заключению, что при интенсивных световых потоках фотораспад идет в основном через высшие возбужденные синглетные состояния.

Наиболее сильная зависимость скорости фотораспада от плотности мощности возбуждающего излучения наблюдается для полиметиновых красителей. При ее увеличении от 10 МВт/см<sup>2</sup> до 200 МВт/см<sup>2</sup> вероятность разрушения каждой молекулы красителя, приходящаяся на единицу дозы лазерного излучения, увеличивается в 10–30 раз. Для феноленоновых и оксазиновых красителей такая зависимость отсутствует.

Самой высокой из исследованных в работе красителей фотостабильностью в интенсивных световых потоках обладает 6-аминофеноленон. Авторы предполагают, что основным каналом фотораспада феноленоновых красителей в полиуретанакрилате является реакция фотовосстановления. Во всех случаях для увеличения ресурса работы полимерных лазерных элементов авторы рекомендуют использовать по возможности более низкую плотность мощности накачки.

Если требования к лазеру на красителях по ресурсу работы или по частоте следования импульсов таковы, что неподвижный полимерный элемент им не удовлетворяет из-за фотодеградации красителя или из-за термооптических искажений, то площадь элемента может быть увеличена, и предусмотрена соответствующая система его вращения или поступательного перемещения, обеспечивающая своевременную замену облучаемой области.

Кардинальным путем повышения лучевой стойкости и уменьшения термооптических искажений полимерных матриц является переход к микрокомпозиционным материалам, представляющим собой микропористые неорганические стекла, поры которых заполнены полимером. Размеры этих образцов, однако, ограничены технологией их получения.

## 2.5 МАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА БАЗЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

### Пористое силикатное стекло

Предложенный И. К. Мешковским в 1977 году пористый активный элемент лазера на красителе [21] был впервые исследован в 1978 году в макете твердотельного лазера на красителе [102, 103], а затем более подробно изучен в ряде работ [6, 9, 10, 22, 287].

Эти работы послужили началом детального исследования возможности создания лазеров на красителях на основе матриц пористого стекла. Главным образом были использованы стекла, полученные из натрийборосиликатных стекол.

На рис.11 изображена тройная система  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ , на которой нанесена область составов, образующих пористое стекло. При варке указанные компоненты находятся в гомогенной смеси, которая при охлаждении до температур 500–700 °С способна к фазовому распаду. Возникают области химической неоднородности, обогащенные кислоторастворимыми компонентами стекла:  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Величина этих областей зависит от условий, при которых выдерживается стекло в диапазоне температур 500–700 °С [64].

Наибольшее число работ, посвященных пористому силикатному стеклу, относится к составу:  $\text{Na}_2\text{O}$  — 7 (% , мол),  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 23 (% , мол),  $\text{SiO}_2$  — 70 (% , мол). На базе этого состава сотрудниками ГОИ им. С. И. Вавилова создана технология стекла ДВ-1, из которого выпускаются так называемые мелкопористые (ДВ-1М) и широкопористые (ДВ-1Ш) пластины. ОСТ 3-1899-81 и РТМ 3-652-75 представляют технологические документы, регламентирующие режимы варки и выщелачивания при производстве мелкопористых и широкопористых пластин на одном из стекольных заводов. Как видно из этой документации, технология состоит из трех этапов: 1) стекловарение и выработка заготовок, 2) отжиг заготовок, 3) химическая обработка (выщелачивание). Технологии широкопористых и мелкопористых пластин различаются режимами термической и химической обработки.

Если исходить из того, что стекло состоит из полностью нерастворимых и полностью растворимых областей, и считать, что растворимая фаза в виде мелких вкраплений одинакового размера распределена в нерастворимой, то, изменяя концентрацию растворимой фазы, можно получить следующие крайние случаи.

Во-первых, когда концентрация включений мала, то эти включения будут «замкнутыми», то есть кислота не сможет проникнуть

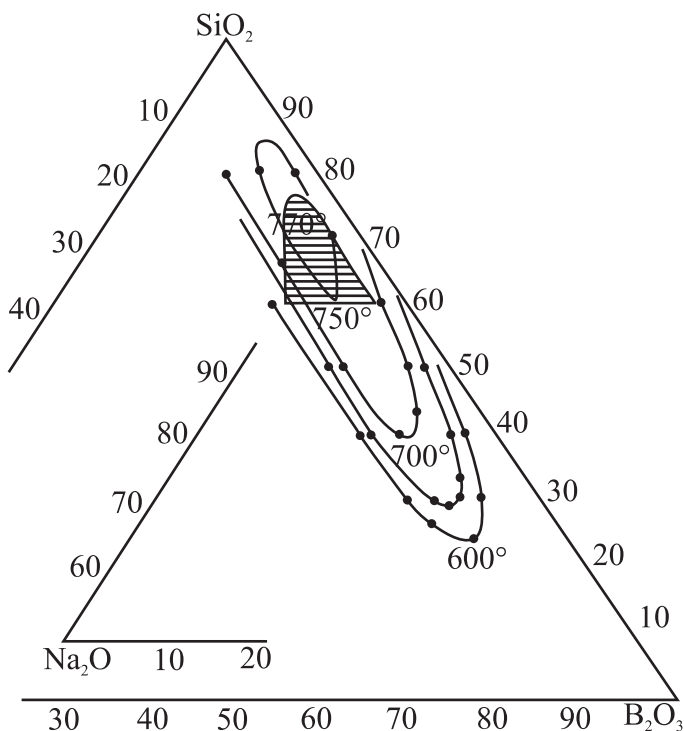


Рис. 11. Изотермы метастабильной ликвидации в системе  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$  по [5] и область составов стекол (заштрихована), из которых могут быть получены пористые стекла [167]

с поверхности образца к этим включениям, и образец не будет сквознопористым.

Во-вторых, при постепенном увеличении концентрации растворимых включений они начнут касаться друг друга. При этом можно определить некоторую пороговую концентрацию  $m_c$ , выше которой может быть получен сквознопористый образец.

В-третьих, когда концентрация растворимых включений превысит определенный предел, вся структура будет разрушаться при растворении, и жесткой сквознопористой матрицы образоваться не может.

В [167] представлены результаты, хорошо иллюстрирующие указанные изменения химической устойчивости в 3Н растворе  $\text{HCl}$ .

В основе процессов образования пористой матрицы при растворении («выщелачивании») растворимого компонента лежат процессы переноса массы из твердого тела в раствор. В [104] показано, что в гете-

рогенных системах со случайным распределением частиц одной фазы в другой пороговая концентрация  $m_c$  (порог перколяции), при которой наблюдается изменение свойств, соответствует (в объемных долях)

$$m_c = 0,15 \pm 0,03.$$

В работе [115] приведены данные о выщелачивании щелочно-силикатных стекол. Из этих данных можно вычислить порог перколяции для процесса перехода химически устойчивых составов к интенсивно растворяющимся стеклам. Данные для трех щелочносиликатных стекол представлены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Порог перколяции для перехода химически устойчивых составов к интенсивно растворяющимся стеклам**

Стекло	Порог перколяции	
	Эксперимент	Теория
$\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	0,160	$0,15 \pm 0,03$
$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	0,136	
$\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	0,148	

Из таблицы видно, что экспериментальный результат вполне соответствует предсказаниям теории.

В случае трехкомпонентных двухфазных стекол, каким является отоженное определенным образом стекло ДВ-1, химическая устойчивость зависит от пространственного распределения в стекле частиц растворяющегося компонента.

По экспериментальным данным, опубликованным в [167], пористые стекла в системе  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  образуются в пределах следующих концентраций (объемные доли)  $\text{SiO}_2$ : 0,23–0,42.

Превышение пороговых значений можно объяснить тем, что экспериментальные данные практически не затрагивают область значений концентраций, соответствующих по порядку величин порогу протекания ( $0,15 \pm 0,03$ ).

Кроме того, первоначально возникающий «бесконечный кластер», обеспечивающий сквозную проводимость для диффундирующих ионов, из-за малой площади диффузионных сечений будет затягивать во времени процесс выщелачивания. Эта чисто кинетическая причина может быть принята экспериментаторами за отсутствие сквозного выщелачивания.



Если исходить из того, что выводы теории протекания верны, то в сквознопористых стеклах, полученных выщелачиванием из ликвированного стекла, суммарный объем пор не может быть ниже порога протекания ( $0,15 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ). Имеющиеся в нашем распоряжении данные соответствуют этому правилу (см. рис. 11).

Кинетика процесса выщелачивания должна зависеть от пространственного распределения ликвировавшей части. При этом особенно сильно изменяются кинетические характеристики процесса при переходе от стекол с концентрациями областей химической однородности, существенно превышающими порог протекания, к стеклам, у которых концентрация ликвировавших областей близка к пороговой.

Если в первом случае должны наблюдаться высокая скорость процесса образования пористого слоя в направлении, перпендикулярном поверхности, и образование оптической оси благодаря повышению скорости процесса в указанном направлении, то во втором случае неоднородность структурной сетки начинает вносить существенный вклад в процесс выщелачивания. Пористая структура пористого стекла, полученного выщелачиванием силикатных стекол, в которых проведено фазовое разделение, определяется не только составом, но и существенно зависит от условий термообработки.

Изучение этого вопроса нашло свое отражение как в ряде экспериментальных работ, посвященных возможности управления пористой структурой стекол путем изменения условий термообработки, приводящей к фазовому разделению [112–114], так и в специальных исследованиях, посвященных теории фазового разделения [5, 12, 80, 246, 258]. Упомянутые работы показывают, что, изменяя состав стекол и режимы процесса фазового распада, можно в широких пределах управлять пористой структурой матриц.

Одним из существенных технологических процессов, при котором образуется пористая матрица, является «выщелачивание». Исследованию сложного механизма этого процесса посвящена работа [163]. В ней на основе физико-математического моделирования получено выражение, определяющее кинетику «выщелачивания» и имеющее вид

$$\xi(t) = A_0 \sqrt{t \ln t}, \quad (12)$$

где  $\xi(t)$  — толщина пористого слоя,  $t$  — относительное время процесса.

На рис. 12 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики выщелачивания в 3Н HCl пластин из стекла 7/23, подвергнутых отжигу при температуре 530 °С в течение 72 часов.

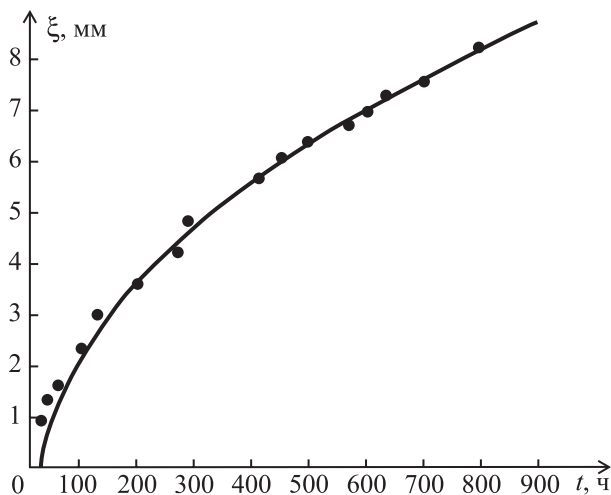


Рис. 12. Зависимость толщины выщелоченного слоя  $\xi$  от времени  $t$  (час): точки — эксперимент; сплошная линия — аппроксимация формулой

## Оптические элементы из композиционных материалов на основе пористых материалов

Матрицы из пористого стекла ДВ-1М обладают максимальным объемом пор порядка  $0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ . Следовательно, именно такая доля объема может быть использована для заполнения другими компонентами. Удельная поверхность пор, полученная из адсорбционных измерений, составляет  $120\text{--}150 \text{ м}^2/\text{см}^3$ . Эта величина позволяет вычислить предельную объемную концентрацию участков поверхности, на которую можно уложить монослой молекул активного вещества.

Если удельная поверхность пористой матрицы составляет  $150 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , то удельная объемная концентрация молекул, например, бензола (площадка  $50 \text{ \AA}^2$ ), уложенных в монослой, составит  $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Поры приводят к рассеянию света на неоднородностях показателя преломления, однако из-за малых размеров (для ДВ-1  $< 100 \text{ \AA}$ ) это рассеяние мало.

Спектральное пропускание пористой матрицы из стекла ДВ-ВД позволяет работать в области прозрачности  $0,4\text{--}2 \text{ мкм}$ . Оптическая анизотропия элементов из пористого стекла ДВ-1М выражается в возникновении оптической оси в направлении, перпендикулярном поверхности элемента. Анизотропия возникает в процессе образования пор (при выщелачивании). Величина  $\Delta n$  соответствует  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ .

Средний показатель преломления пористых матриц из стекла ДВ-1М для света видимого диапазона равен  $\sim 1,36$  и слабо зависит от толщины. Плотность таких матриц составляет  $1,57 \text{ г/см}^3$ .

Весь этот комплекс свойств открывает широкие возможности для создания оптических элементов и композиционных материалов на основе пористых матриц. Механической основой конструктивного элемента является пористая матрица, поэтому именно она определяет форму элемента, его оптическое качество. Матрицы из пористого стекла обладают определенными особенностями, некоторые из которых необходимо учитывать при создании элементов:

1) наличие пор приводит к неизбежному проникновению технологических сред в объем элемента (например, проникают в поры наклеечные смолы);

2) проникновение смачивающих жидкостей в поры вызывает изменение механических свойств, следовательно, неоднородно пропитанные пластины будут обладать неоднородностью обрабатываемости;

3) элемент из пористой матрицы невозможно посадить на оптический контакт из-за наличия сквозных пор;

4) элемент из пористого стекла обладает оптической анизотропией;

5) резкое нагревание элементов, содержащих капельножидкую фазу, приводит, как правило, к разрыву элементов. Замораживание воды в пористом элементе приводит к его разрыву;

6) нагревание пористых элементов ведет к их спеканию.

Построение оптических элементов связано с разработкой технологических операций, обеспечивающих высокую точность геометрической формы и высокое качество поверхностей элементов.

Приклеивание пластин к инструменту с помощью наклеечных смол по известной технологии [197] предполагает разогревание деталей и инструмента со смолой и приклеивание при температурах, при которых вязкость смол невелика и наблюдается достаточное растекание. При этом компоненты смолы смачивают пористую пластину и частично текут в поры. Если наклеечная смола не пропитает полностью поры со стороны приклеивания на достаточную глубину (не менее  $0,3 \text{ мм}$ ), то силы капиллярного давления, развивающегося при механической обработке абразивами, благодаря течению воды в порах произведут отрыв поверхности детали от основной массы смолы, соединяющей деталь с инструментом.

Детали, пропитанные наклеечной смолой, являются оптически несовершенными, так как находящаяся в порах смола интенсивно поглощает и рассеивает свет. Нами была разработана технология [23], позволяющая вести обработку пористых деталей с наклеечной

смолой после соответствующей пропитки. Заготовку пористого силикатного стекла, предназначенную для обработки, подвергают отжигу при температуре 550–600 °С в течение 40–60 минут. При этом в ней протекают необратимые изменения пористой структуры и ряда физико-механических и теплофизических параметров. После полной обработки детали с использованием наклеечных смол осуществляется удаление смолы.

Этот процесс состоит из двух технологических операций: растворение продуктов, заполняющих поры в бензине и последующий осветляющий отжиг в окислительной атмосфере. При растворении в бензине на поверхности пор в пористой матрице образуется тонкая однородная пленка светло-коричневого цвета. Для этого время выдержки в сосуде с чистым бензином (соотношение объема деталей к объему бензина не менее 1:20) должно быть не менее 20–25 часов. После получения однородной пленки детали подвергают сушке на воздухе или в вакуумном шкафу с откачкой.

Осветляющий отжиг осуществляется на деталях, из которых полностью удалена жидкость, и прогретых до 130 °С в сушильном шкафу в течение часа. Детали помещаются в кварцевые лодочки и вводятся в печь с кварцевой трубкой, заранее нагретой до 500–550 °С. При этом по мере нагревания детали становятся коричневыми, затем черными, что свидетельствует о процессах карбонизации органических веществ в порах. Дальнейшая выдержка приводит к постепенному осветлению образцов. Полной прозрачности образцы достигают обычно через 20–60 минут. Поскольку они предварительно подвергались термообработке при температурах 550–600 °С, осветляющий отжиг не приводит к заметным изменениям размеров. Необходимо отметить, что солевые загрязнения, а также избыток органических веществ при большой длительности осветляющего отжига может привести к переходу стеклообразного  $\text{SiO}_2$  в кристобаллит, присутствие которого создает оптическую неоднородность, интенсивно рассеивающую свет.

Важной особенностью технологии является операция удаления воды из пористой матрицы. Интенсификация этого процесса необходима с целью повышения производительности. Очевидно, что повышение температуры влажных пористых деталей выше 100 °С приводит к их разрыву. Поэтому влажные детали необходимо промывать в ацетоне с целью замены воды на ацетон. Это дает значительное уменьшение времени сушки, которую можно интенсифицировать откачкой в вакуумном шкафу. Измерение параметров формы и совершенства поверхности при обработке необходимо строить таким образом, чтобы учитывалась непрозрачность детали из-за частичного заполнения пор жидкостью.

## Свойства матриц из пористого стекла

Исследования пористой структуры *пористого стекла*, использованного в настоящей работе в качестве матрицы, убедительно показали, что она относится к губчатой, в отличие от корпускулярных, в которых поры образованы промежутками между компактно уложенными частицами, образующими каркас твердого тела. Губчатая структура напоминает природную губку.

В пористом стекле губчатое строение обусловлено процессами, протекающими при его образовании. На первом этапе приготавливается гомогенный расплав, содержащий  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Затем этот стеклообразный отвердевший раствор окислов подвергают термической обработке, при которой протекает распад гомогенного раствора на две фазы.

Этот процесс создает в твердом теле области химической неоднородности, причем такие области, в зависимости от количественного состава компонентов и режима термообработки, образуют дисперсную фазу в виде замкнутых включений, а затем, по мере углубления распада раствора на две фазы, дисперсная фаза образует бесконечный кластер. Все составы и режимы, обеспечивающие возникновение в дисперсной фазе бесконечного кластера, могут привести к процессу выщелачивания, в результате которого образуются пористые тела.

Выщелачивание приводит к переходу в раствор основной доли  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и некоторой части  $\text{SiO}_2$ , поскольку окислы, переходящие в раствор, образовывали фрагменты структуры стекла, то переход их в раствор приводит к возникновению каверн, совокупность которых образует губчатую структуру пористой матрицы.

По мнению авторов [201], структура пор в подобных стеклах хорошо описывается моделью хаотично расположенных сфер (ХРС). При этом предполагается, что поры представляют собой систему пересекающихся полостей, имеющих сферическую форму. Центры сфер расположены в пространстве хаотично. Удельный объем пор (пористость)  $V_\Sigma$  равна объему пересекающихся сфер

$$V_\Sigma = 1 - e^{-\alpha}, \quad (13)$$

где  $\alpha = 4/3\pi R^3 n_0$ ,  $R$  – радиус сферических полостей,  $n_0$  – число сферических полостей в единице объема.

Из модели ХРС могут быть вычислены некоторые параметры пористого тела, например, удельная поверхность, функция распределения радиусов горл

$$\varphi(\rho_{\text{гр}}) = \frac{3\rho_{\text{гр}}\sqrt{R^2 - \rho_{\text{гр}}^2}}{R^3}, \quad (14)$$

где  $\rho_{\text{гр}}$  — радиус горла поры. Наиболее вероятный радиус горл  $\rho_{\omega} = (2^{-1/2})R$ , а средний радиус  $\rho_{\omega} = (2\pi/16)R$ .

Модель ХРС может быть использована для оценки геометрии пористой матрицы.

Проведем вычисления некоторых важных геометрических параметров конкретной исследованной экспериментально пористой матрицы.

Исходные данные:

— суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 0,183 \text{ см}^3/\text{г}$ ;

— кажущаяся плотность  $\rho_k = 1,6 \text{ г/см}^3$ , отсюда  $V_{\Sigma} = 0,293 \text{ см}^3/\text{см}^3$  (пористость);

— радиус пор, соответствующий максимуму кривой распределения,  $R = 43\text{\AA}$ .

Расчетная величина  $V_{\Sigma}^P = 1 - e^{-\alpha}$ ,  $\alpha = 4/3\pi R^3 n_0$ .

Величина  $n_0$  может быть получена только из экспериментальных данных при предположении о равномерном распределении пор в пространстве. При этом  $\alpha \approx V_{\Sigma}$ . Величина среднего линейного интервала между центрами сферических пор может быть легко вычислена, если предположить, что сферы расположены не хаотично, а регулярно и образуют кубическую решетку. Объемная концентрация пор  $n_0 = V_{\Sigma}/V_{\Pi}$ , где  $V_{\Pi}$  — объем сферической поры.

$$V_{\Pi} = \frac{4}{3}\pi R^3 = 0,33 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3,$$

$$n_0 = \frac{0,293}{0,33 \cdot 10^{-18}} = 0,88 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Количество пор в любом выбранном направлении по осям симметрии куба определяется равенством:

$$n_1 = \sqrt[3]{0,88 \cdot 10^{18}} = 0,96 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда среднее расстояние между центрами  $h_{\Pi} \approx 104\text{\AA}$ .

Расстояние между сферами  $h_{\text{сф}} \approx 18\text{\AA}$ .

В  $1 \text{ см}^3$  при  $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2$  содержится  $2 \cdot 10^{21}$  поверхностных центров размером  $5(\text{\AA})^2$ .

На рис. 13 представлена зависимость объемной доли поверхностных центров указанных размеров от величины удельной поверхности пор. Из этой зависимости следует, что даже при адсорбции молекул в количестве 0,1 от числа молекул в плотном монослое концентрация адсорбированных частиц в объеме будет порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Очевидно, что даже в тонких слоях оптическая плотность в области полос поглощения при столь небольших значениях адсорбции может быть высокой.

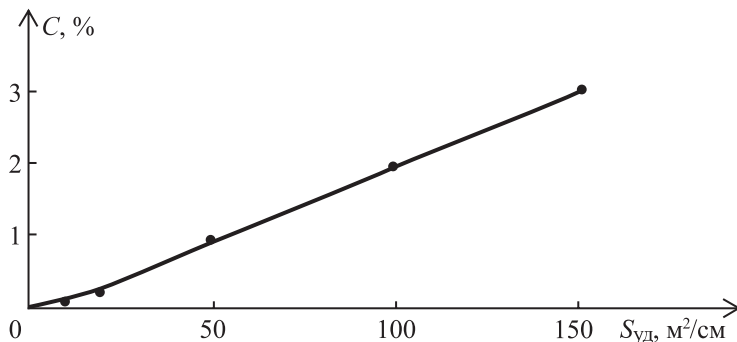


Рис. 13. объемная доля  $C$  (%) поверхностных центров в зависимости от удельной поверхности  $S_{уд}$  пористого стекла

Было показано, что при повышении температуры термообработки тел из пористого стекла от 130 до 800 °С (при постоянной длительности — 40 минут) в них наблюдается две стадии изменений. Первая — в диапазоне 130—650 °С — характеризуется сравнительно небольшой усадкой и малым изменением суммарной пористости. При этом наблюдаются перераспределение объема пор, средний радиус пор несколько увеличивается. Вторая стадия относится к интервалу температур 680—800 °С. здесь резко возрастает усадка и уменьшается суммарная пористость. К концу этой стадии уже почти полностью исчезает объем пор, а усадка достигает своих предельных значений. Упомянутые стадии спекания соединены промежуточной областью 550—680 °С.

Представляется целесообразным сопоставить спекание матрицы из пористого стекла со спеканием ансамбля пор в кристаллах [81]. На рис. 14 показаны кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам, рассчитанные из изотерм десорбции бензола (с учетом поправки на толщину адсорбционной пленки), для пластинок пористого стекла, подвергнутых термообработке при различных температурах и длительностях. Некоторые другие параметры пористой структуры представлены в табл. 2.

Характеристика пористой структуры пластинок из пористого стекла, подвергнутых термообработке при различных условиях

№ п/п	Условия термообработки пластинок		Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г	Предельный объем сорбционного пространства, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Удельная поверхность		Радиус пор, соответствующий максимуму кривой распределения, Å	Примечания
	Температура, °С	Длительность, мин					скелета по БЭТ, м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	адсорбционной пленки, м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>		
1	130	120	1,57	2,26	0,195	0,279	153	112,18	39	Исходный образец
2	300	40	1,58	—«—	0,191	0,289	150	96,38	43	
3	550	40	1,60	—«—	0,184	0,280	127,2	106,53	39-51	Максимум на кривой распределения размыт
4	680	40	1,65	—«—	0,164	0,256	92,7	89,1	45-59	то же
5	550	80	1,64	—«—	0,177	0,276	128	111	39	
6	550	160	1,65	—«—	0,170	0,269	131	115	38	
7	680	80	1,72	—«—	0,150	0,237	109	90	39	
8	720	40	2,04	—«—	0,048	0,098	-	-	-	
9	750	40	2,13	—«—	0,028	0,060	-	-	-	



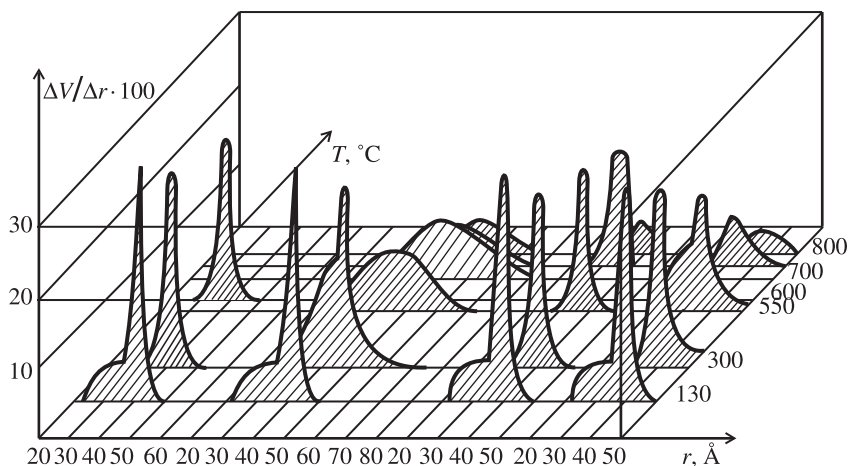


Рис. 14. Кривые распределения объемов пор  $V$  по эффективным радиусам  $r$  (Å) эквивалентного модельного пористого тела для пластин из пористого стекла ДВ-1М, подвергнутых термообработке на воздухе при различных режимах

На рис. 15 представлены данные исследования зависимости линейной  $\Delta l/l$  и объемной усадки  $\Delta W/W$  от температуры и длительности выдержки при термообработке.

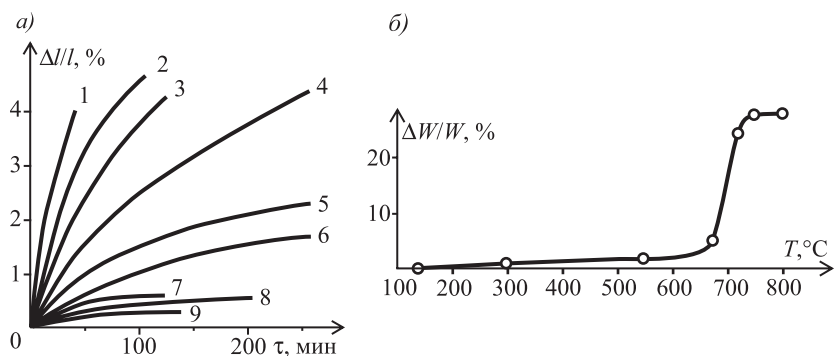


Рис. 15. Зависимость усадки тел из пористого стекла ДВ-1М от условий термообработки на воздухе:

- а) линейная усадка при температурах 1 – 750 °С, 2 – 728 °С, 3 – 700 °С, 4 – 680 °С, 5 – 670 °С, 6 – 650 °С, 7 – 600 °С, 8 – 590 °С, 9 – 450 °С;  
 б) объемная усадка при выдержке 40 мин

При изучении пористой структуры пористого стекла ДВ-1М анализировались кривые распределения объемов пор по их радиусам.

На рис. 16 показаны кривые распределения, рассчитанные из изотерм сорбции паров бензола с учетом толщины адсорбированной пленки.

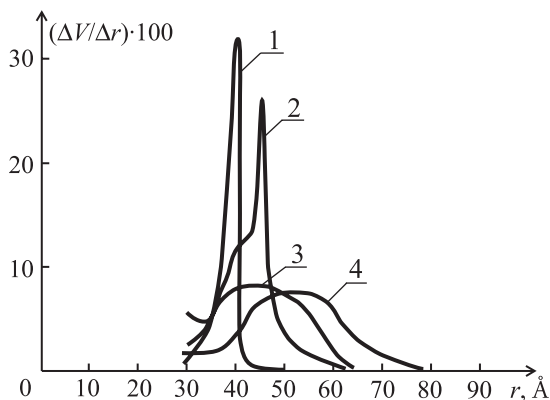


Рис. 16. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам модельного эквивалентного пористого тела, построенные из изотерм десорбции паров бензола для пористого стекла ДВ-1М, подвергнутого термообработке при различных температурах и выдержке 40 мин: 1 – 130 °С, 2 – 300 °С, 3 – 550 °С, 4 – 680 °С

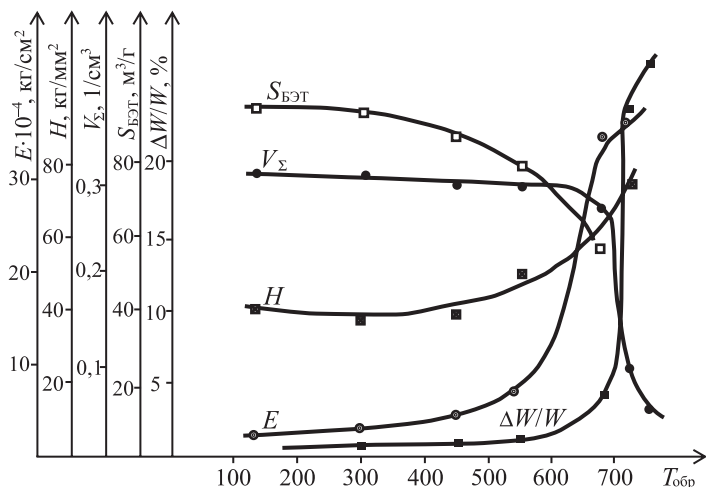


Рис. 17. Физико-механические свойства пластин из пористого стекла ДВ-1Ш, подвергнутых термообработке.  $E$  – модуль Юнга,  $H$  – микротвердость,  $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор,  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность по БЭТ,  $\Delta W/W$  – объемная усадка

На рис. 17 изображены зависимости модуля Юнга  $E$ , суммарной пористости  $V_{\Sigma}$ , микротвердости  $H$  и удельной поверхности, рассчитанной по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) от температуры термообработки образцов  $T_{\text{обр}}$ .

На рис. 18 дана характеристика теплопроводности (кривая 1) и плотности (кривая 2) пористой стеклянной матрицы, выдержанной в течение 40 минут при фиксированных температурах в интервале от 120 °С до 760 °С.

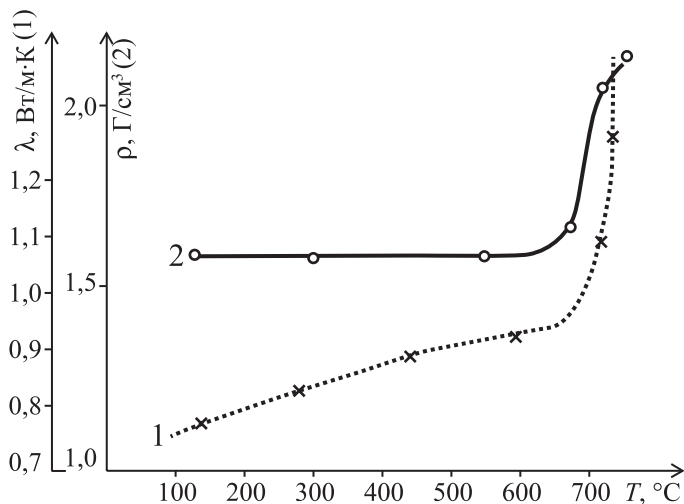


Рис. 18. Теплопроводность  $\lambda$  и плотность  $\rho$  пористой матрицы из стекла ДВ-1М в зависимости от температуры термообработки на воздухе (длительность 40 мин)

## Фотофизические свойства пористых стекол

Пористое стекло (ПС), как отмечалось выше, само рассеивает свет: значение абсолютного коэффициента рассеяния на длине волны  $\lambda=632,8$  нм составляет величину  $R \sim 0,05$  см<sup>-1</sup>. Поэтому для реализации практических применений композиционных оптических материалов на основе импрегнированных пористых стекол необходимо добиваться существенного уменьшения рассеяния света в этих средах. Поставленную задачу возможно решить посредством введения в пористую матрицу иммерсий, имеющих показатель преломления близкий к каркасу.

В работах [7, 8, 10, 108] изучались композиционные оптические материалы с жидкостной иммерсией. Композиционные оптические материалы на основе импрегнированных пористых стекол, в порах

которых была синтезирована твердотельная иммерсия, были созданы авторами [58]. В работе был проведен широкий круг исследований таких материалов, способствующий отработке технологии их создания, изучению оптико-физических, спектрально-люминесцентных и генерационных свойств, что в конечном итоге обуславливает возможность их использования в конкретных приборных образцах. В качестве иммерсии изучался ряд полимеров, сополимеров, жидких кристаллов и других материалов. Полиметилметакрилат (ПММА) показал наиболее высокую практическую пригодность [118, 254].

Измерения температурного коэффициента показателя преломления  $\Delta n/\Delta T$  композиций проводились на установке, созданной на базе интерферометра Цендера-Маха. Для проведения измерений были использованы образцы в форме параллелепипедов, размером  $20 \times 10 \times 15$  мм.

Было исследовано 4 серии образцов: серия I – образцы из невыщелаченного стекла ДВ-1(М), серия II – образцы, изготовленные из ПММА, серия III – образцы из ПС, в порах которых был синтезирован ПММА (ПС+ПММА), серия IV – образцы из стекла К8 (эталонные образцы). В табл. 3 приведены результаты измерений  $\Delta n/\Delta T$  для образцов серий I–IV, а также литературные значения для этанола [121] и ПММА [191].

Знак величины  $\Delta n/\Delta T$  определялся из сопоставления направления смещения интерференционной картины изучаемых объектов и жидкостей (этанола), для которого знак  $\Delta n/\Delta T$  известен [121]. Как видно из табл. 3, величина  $\Delta n/\Delta T$  для образцов типа II, которые использовались как объекты сравнения, имеет значение  $\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , что по порядку величины согласуется с данными [191] и свидетельствует о корректности методики.

*Таблица 3*

**Значения температурного коэффициента показателя преломления  $\Delta n/\Delta T$   
исследованных материалов на длине волны  $\lambda=632,8$  нм**

Серия образцов	Материал	$\Delta n/\Delta T \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$
I	ДВ-1(М)	$-(1,0 \pm 0,1)$
II	ПММА (полиметилметакрилат)	$-(100 \pm 10)$ $-200$ [329]
III	ПС+ПММА	$-(2,0 \pm 0,2)$
IV	К8	$-(2,0 \pm 0,2)$
V	Этанол	$-400$ [328]

Следует обратить внимание на результаты, полученные на образцах типа III (ПС+ПММА). Величина  $\Delta n/\Delta T = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  показывает, что ПММА, синтезированный в порах твердотельного каркаса, для которого величина  $\Delta n/\Delta T \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , не имеет возможности расширяться при нагревании, то есть стабилизируется твердотельным каркасом. Это приводит к тому, что твердотельные активные элементы, выполненные из такого материала, обладают более стабильными энергетическими и пространственными параметрами излучения при работе в частотном режиме, чем жидкостные активные элементы.

Для измерения дисперсионной зависимости показателя преломления композиций  $n(\lambda)$  был использован метод призмы (гониометрический метод) [202]. Метод состоит в том, что исследуемому веществу придается призматическая форма с преломляющим углом призмы  $\Psi$  близким к  $60^\circ$ , а на гониометре измеряется угол наименьшего отклонения  $\varphi_{\min}$ . Вычисление показателя преломления  $n$  осуществляется по формуле

$$n = \frac{\sin \frac{\Psi + \varphi_{\min}}{2}}{\sin \frac{\Psi}{2}}. \quad (15)$$

Источниками излучения являлись различные газовые лазеры, позволяющие исследовать объекты на фиксированных длинах волн. Экспериментально определялся преломляющий угол призмы  $\Psi$  и угол падения  $\alpha$ , соответствующий симметричному ходу лучей в призме. При этом  $\varphi_{\min} = 2\alpha - \Psi$  и соответственно

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin 0,5\Psi}. \quad (16)$$

Для измерений были изготовлены несколько серий по 6 образцов, полученных из единых исходных дисков диаметром 45 мм. Образцы имели вид секторов с углом  $\Psi = (60,0 \pm 0,2)^\circ$  и толщиной 5 мм. Образцы прошли различную подготовку: I – исходные невыщелаченные образцы ДВ-1(М); II – выщелаченные образцы, прошедшие термообработку – ПС; III – образцы – ПС+ПММА.

Измерения  $n(\lambda)$  проводились на каждой длине волны не менее 9-ти раз в различных точках, при этом результаты измерений усреднялись. Результаты приведены на рис. 19. Экспериментальные точки аппроксимировали различными дисперсионными формулами [77]. Наилучшее совпадение было достигнуто в случае использования формулы Гартмана

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{C_0}{(\lambda - \lambda_0)^\beta}, \quad (17)$$

где  $n_0$ ,  $\lambda_0$ ,  $C_0$  – некоторые постоянные.

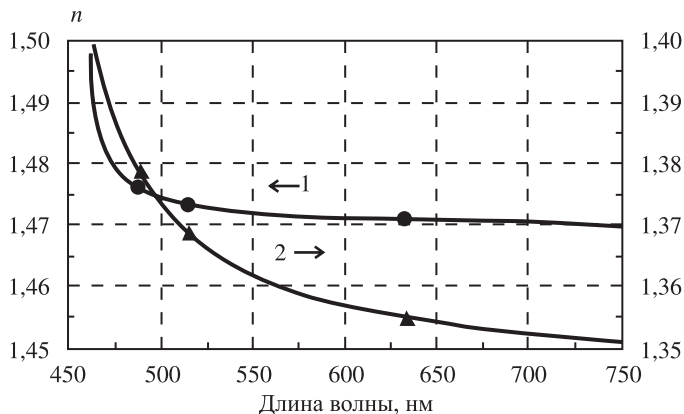


Рис. 19. Дисперсионные зависимости показателя преломления образцов исходного стекла ДВ-1М (1) и ПС (2)

Для стекол с показателем преломления  $n < 1,5$  значение постоянной  $C_0$  можно положить равной значению, близкому к единице. Значения других параметров вычислялись с использованием метода наименьших квадратов. Используя значения этих параметров, по формуле (17) вычислялись значения на длинах волн  $D$ ,  $F$  и  $C$ , значения средней дисперсии  $n_F - n_C$  и числа Аббе  $v_D'$  для исследованных объектов. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Использование оптического стекла в приборах всегда сопровождается некоторыми потерями световой энергии, обусловленными отражением света от поверхности стекла, поглощением и рассеянием

Таблица 4  
Значения показателя преломления  $n_D$ , средней дисперсии  $n_F - n_C$  и числа Аббе  $v_D'$  для исследованных объектов

Материал	$n_D$	$(n_F - n_C) \cdot 10^2$	$v_D'$
ДВ-1	$1,477 \pm 0,005$	$0,60 \pm 0,25$	$80 \pm 5$
ПС	$1,359 \pm 0,003$	$2,50 \pm 0,10$	$15 \pm 5$
ПС+ПММА	$1,470 \pm 0,003$	$0,65 \pm 0,35$	$75 \pm 5$

света массой стекла. Коэффициент отражения  $\rho$  в области прозрачности материала зависит от показателя преломления стекла  $n$ , угла падения  $i$ , если свет поляризован, от направления вектора напряженности электрического поля относительно плоскости падения луча. Связь величины  $\rho$  с указанными характеристиками выражается формулами Френеля [212], имеющими при нормальном падении света вид

$$\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (18)$$

Учитывая, что  $\rho + T_p = 1$  (здесь  $T_p$  – коэффициент пропускания поверхности), имеем  $T_p = 1 - \tilde{n} = 4n/(n+1)^2$ . Отметим, что экспериментальные значения  $T_p$  для ПС оказываются больше, чем аналогичные значения для большинства сортов стекол. Это связано с тем, что само пористое стекло имеет собственное «просветляющее» покрытие, уменьшающее коэффициент отражения и увеличивающее пропускание поверхности. Это обусловлено уменьшением плотности образца от центра к краю. Ослабление светового потока в видимой части света в ПС происходит в основном за счет рассеяния света.

Авторами было исследовано рассеяние лазерного излучения на длине волны 632,8 нм. Изучались 5 серий образцов, имевших вид параллелепипедов высотой 30 мм с основанием в виде квадрата размером 10х10 мм: I – образцы из стекла К8 (эталон); II – образцы из стекла ДВ-1(М); III – образцы ПС с термообработкой; IV – образцы ПС+ПММА; V – образцы из ПММА. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Измерение величины рассеянного света проводилось относительно эталонного образца (серия I), используя для него известное значение коэффициента рассеяния  $R = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [84], рассчитывали значения

**Таблица 5**

**Значения относительного  $R_{\text{отн}}$  и абсолютного  $R_{90^\circ}$  коэффициентов рассеяния различными образцами на длине волне 632,8 нм**

Серия	Материал	$R_{\text{отн}}$	$R_{90^\circ} \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$
I	К8	1	2,5 [84]
II	ДВ-1 (М)	20	50
III	ПС	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$
IV	ПС+ПММА	50	125
V	ПММА	30	80

$R$  и для других изучаемых образцов. Отметим, что само ПС рассеивает свет весьма интенсивно: значение абсолютного коэффициента рассеяния  $R \approx 0,05 \text{ см}^{-1}$ . Из проведенных измерений видно, что введение в ПС твердотельной иммерсии приводит к уменьшению коэффициента рассеяния света примерно в 400 раз (!).

Было проведено также изучение спектральной зависимости коэффициента пропускания образцов  $T(\lambda)$ . Эти спектры регистрировались на спектрофотометре СФ-26. Известно, что в случае изотропного рассеяния коэффициент  $R$  связан с  $T$  соотношением [76]:

$$R(\lambda) = \frac{3 \cdot \ln 10}{16\pi l} \cdot \lg \frac{1}{T(\lambda)}, \quad (19)$$

где  $l$  — толщина образцов.

Типичные спектральные зависимости  $R(\lambda)$ , полученные на ПС без иммерсии и с твердотельной иммерсией, представлены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 20. Из рисунка видно, что зависимости  $R(\lambda)$  в обоих случаях соответствуют рэлеевскому механизму рассеяния ( $R \sim \lambda^{-4}$ ).

После синтеза полимера в импрегнированных пористых стеклах красители не меняют свою окраску и не теряют способности поглощать и излучать свет. Спектральные зависимости поглощения

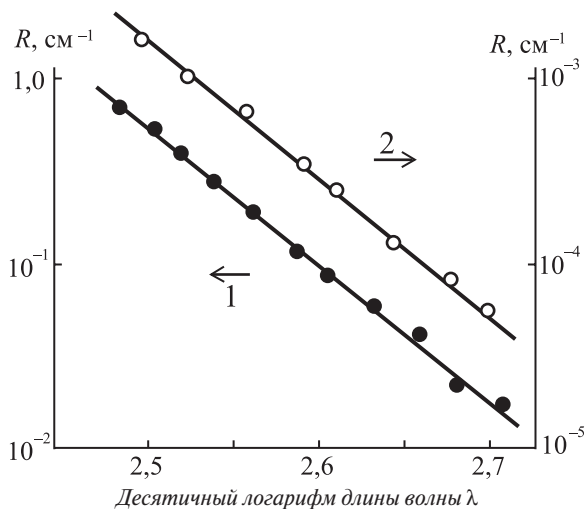


Рис. 20. Спектральная зависимость коэффициента рассеяния  $R$  пористого стекла (1) и пористого стекла, в порах которого синтезирован ПММА (2)



и флуоресценции на примере композиционного оптического материала: родамин 6Ж+ пористое стекло+ ПММА приведены на рис. 21. Квантовый выход флуоресценции композиций после синтеза полимера не уменьшается.

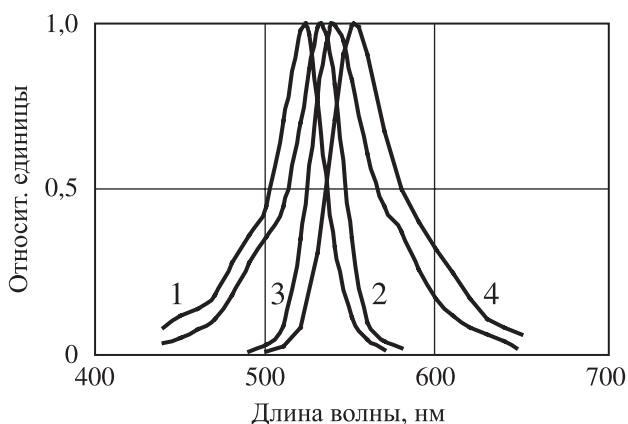


Рис. 21. Нормированные спектры поглощения (1, 3) и флуоресценции (2, 4) родамина 6Ж в ПС без иммерсии (1, 2) и с ПММА (3, 4). Концентрация красителя  $N=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Температура опыта  $T=(293 \pm 1) \text{ K}$

## **ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ**

Преимуществами ламповой накачки лазеров на красителях перед лазерной являются относительная простота и компактность устройства в целом. К недостаткам следует отнести худшие пространственно-угловые характеристики излучения лазеров с ламповой накачкой, как правило, более высокую скорость фотодеградации лазерного красителя а также сложность использования твердотельных лазерных элементов. Большая, чем при лазерной накачке, длительность импульса излучения, может быть как недостатком, так и достоинством, в зависимости от решаемой задачи.

### **3.1 ЛАМПОВАЯ НАКАЧКА**

Для накачки лазеров на красителях могут использоваться как стандартные [165, 169], так и специально изготовленные для этой цели *импульсные лампы*. В обоих случаях применяется разрядный контур, обеспечивающий короткую длительность импульса накачки. Причины этого изложены в разделе 3.1. Хотя известны случаи получения импульсов генерации лазеров на красителях с ламповой накачкой длительностью в сотни микросекунд [275], более высокий КПД и лучшие угловые характеристики излучения получаются при длительности импульса накачки в микросекундном и даже в субмикросекундном диапазоне.

Наиболее полный обзор литературы по характеристикам стандартных импульсных ламп, где обобщены материалы многочисленных работ, опубликованных к началу 60-х годов прошлого столетия, содержится в известной книге И. С. Маршака [159]. Обзор работ по импульсным лампам, опубликованных к началу 1970-х годов имеется в работе [271].

Пик интереса к разработке специальных импульсных ламп применительно к лазерам на красителях пришелся на конец 60-х и начало 70-х годов прошлого столетия, после того как в 1966 году П. П. Сорокин и J. R. Lankard (США) впервые получили стимулированное излучение

в растворе органического соединения – фталоцианина хлористого алюминия. Некоторые аспекты разработок того времени импульсных ламп для лазеров на красителях отражены в работах [2, 95, 200, 204, 239, 240, 250, 262, 276, 285, 295, 300, 301].

Рассмотрим вначале стандартные импульсные лампы. Ксеноновые импульсные лампы имеют очень высокий КПД. Многочисленными исследованиями (см., например, [159]) установлено, что излучательный КПД этих устройств лежит в пределах 75 %÷80 %, что делает их наиболее эффективными из всех известных источников света.

Из теории термической плазмы [199] следует, что физические процессы в столбе плазмы определяются балансом мощностей, поэтому при анализе спектральных характеристик импульсных ламп представляется наиболее целесообразным использовать в качестве основного параметра среднюю за время разряда удельную электрическую мощность  $\bar{W}$ . В пользу этого выбора говорят также результаты работы [79].

В табл. 6 представлены некоторые геометрические параметры стандартных трубчатых импульсных ламп типа ИФП с прямой кварцевой колбой, работающих, как правило, при более высоких пиковых удельных электрических мощностях разряда [101], что необходимо при использовании в лазерах на красителях.

Лампы заполнены ксеноном при давлении 300 Торр, за исключением лампы ИФП-800, давление ксенона в которой составляет 500 Торр.

В табл. 7 представлены КПД этих ламп в спектральных интервалах в единичном телесном угле (в направлении перпендикулярном оси лампы) при указанной удельной электрической мощности импульса

**Таблица 6**

**Геометрические параметры стандартных трубчатых импульсных ламп типа ИФП**

Тип лампы	Внутренний диаметр разрядной трубки $d$ , см	Расстояние между электродами $L$ , см	Отношение балластного и рабочего объемов
ИФП–800	0,7	8	0,15
ИФП–1200	0,7	11–12	0,10
ИФП–2000	1,1	13	0,16
ИФП–5000	1,1	25	–
ИФП–8000	1,6	25	0,035
ИФП–20 000	1,6	58	0,11

Таблица 7

## КПД стандартных трубчатых импульсных ламп типа ИФП

Тип лампы	$W$ , МВт/см <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> ·КПД в спектральном интервале, стер <sup>-1</sup>		
		220–400 нм	400–700 нм	700–1100 нм
ИФП–800	0,35	13,8	27,5	12,3
ИФП–1200	0,41	15,8	22,4	10,8
	1,9	13,0	10,7	3,3
ИФП–2000	0,20	11,4	22,3	8,1
ИФП–5000	0,34	14,2	21,0	8,2
ИФП–8000	0,27	19,6	23,2	8,4
ИФП–20000	0,12	14,1	26,7	13,4

накачки  $W = 2CU^2/\pi d^2 L\tau$ , где  $C$  – емкость батареи конденсаторов,  $U$  – напряжение на батарее конденсаторов перед вспышкой,  $\tau$  – длительность импульса силы света на уровне 0,35 от максимального значения [101].

Для лампы ИФП-1200 в таблице приведены два режима работы – первый при  $\tau = 580$  мкс и энергии разряда 1100 Дж и второй, более жесткий, при  $\tau = 36$  мкс и энергии разряда 310 Дж, который по длительности разряда более подходит для лазеров на красителях. Видно, что при переходе к более жесткому режиму КПД лампы уменьшается во всем спектральном диапазоне. Это неприятное для лазеров на красителях обстоятельство связано с тем, что при более высокой температуре плазмы газового разряда большая часть ее излучения приходится на жесткий ультрафиолет, который поглощается кварцевой колбой лампы. Попытки снизить температуру путем увеличения исходного давления газа в лампе приводят к снижению предельной электрической нагрузки, которую она выдерживает без разрушения.

В работе [130] описан лазер на красителе с накачкой двумя стандартными импульсными лампами ИФП-1200. Лазер имеет малогабаритную систему питания и не нуждается в вакуумной и газовой системах. Емкость конденсаторов составляет 6 мкФ, напряжение – 13 кВ. Отражатель с плотной упаковкой имеет алюминиевое покрытие. Длительность импульса накачки по уровню 0,5 от максимума равна 13 мкс, длительность импульса генерации – 10 мкс. Энергия импульса генерации равна 1 Дж при электрической энергии импульса накачки 500 Дж. КПД, таким образом, равен 0,2 %.

Практика показывает, что предельная нагрузка стандартной импульсной лампы определяется параметром  $CU^4$ , тогда как выде-

ляющаяся в ней электрическая энергия пропорциональна  $CU^2$ . Для перехода к более коротким длительностям импульса разряда необходимо уменьшать величину емкости батареи конденсаторов  $C$ . При этом приходится повышать напряжение на конденсаторах  $U$ , не превышая, однако, параметра  $CU^4$ .

Отсюда следует, что предельная электрическая энергия, которую выдерживает стандартная импульсная лампа, уменьшается при этом в  $C^{1/2}$  раз. Таким образом, переход от длительности импульса в сотни мкс к длительности в несколько мкс сопровождается необходимостью снижения энергии импульса стандартной лампы на порядок.

Эти два обстоятельства: уменьшение КПД лампы и значительное снижение предельной энергии разряда при переходе к микросекундным длительностям импульса накачки, — побудили исследователей лазеров на красителях к поиску путей преодоления этих трудностей и изготовлению специальных импульсных ламп для этих целей.

Теоретический анализ процессов, определяющих спектральные характеристики импульсных ламп, работающих в жестком режиме, затруднителен из-за сложного изменения во времени различных факторов: заполнения столбом плазмы объема разрядной трубки, потерь на стенках разрядной трубки и в разрядном контуре, испарения материала кварцевой колбы и образование ее обратимой и необратимой непрозрачности [39, 129, 160].

В работе [39] показано, что по мере нагревания внутренних стенок кварцевой колбы лампы в процессе протекания разряда, коротковолновая граница пропускания нагретого слоя начинает смещаться в сторону больших длин волн и при достижении температуры испарения кварца ( $> 3000$  К) достигает ближней УФ области. Авторы приписывают это поглощение именно нагретому кварцу, а не продуктам его испарения.

У ксенона в интервале длин волн  $185 \text{ нм} \div 247 \text{ нм}$  нет спектральных линий, однако, у импульсных ламп в жестких режимах питания наблюдается линейчатое излучение в этой области. Наиболее мощное излучение приходится на волну  $220 \text{ нм}$ . Источником этого линейчатого излучения являются пары кремния, возникающие в разряде при испарении кварца. Ксенон при электрическом разряде имеет континуум излучения от  $147 \text{ нм}$  до  $220 \text{ нм}$ , поэтому коротковолновый спектр излучения ксеноновых импульсных ламп ограничивается спектральным пропусканием сред, находящихся между плазмой разряда и приемником излучения.

В зависимости от сорта кварца, из которого изготовлена лампа, и рабочей среды, коротковолновая граница спектра излучения может изменяться в интервале длин волн  $150 \text{ нм} \div 185 \text{ нм}$ . В воздухе и воде

излучение лампы с длиной волны короче 185 нм поглощается тонкими слоями среды, непосредственно прилегающими к колбе лампы. Коротковолновое излучение импульсных ламп играет решающую роль в фотодеградации лазерных красителей [141, 190].

В излучении импульсной лампы, особенно в жестких режимах, существенное участие принимают продукты испарения диоксида кремния с внутренней поверхности колбы лампы и последующей его диссоциации на  $\text{SiO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{O}$  [152]. Это частично компенсирует уменьшение излучательной способности лампы при снижении давления ксенона для увеличения предельной нагрузки, которую лампа может выдержать без разрушения.

В работе [33] описана импульсная трубчатая лампа с номинальной энергией разряда 2 кДж при длительности импульса излучения по уровню 0,5 от максимального значения равной 6 мкс. Расстояние между электродами лампы составляет 500 мм, внутренний диаметр разрядной трубки равен 16 мм. Заземленный электрод служит одновременно для присоединения лампы к системе вакуумной откачки и наполнения лампы ксеноном до давления 15 Торр. Долговечность лампы в номинальном режиме составляет более 1000 импульсов без изменения ее световых характеристик. Лампа выдерживает без разрушения один импульс при энергии 7 кДж. Для питания лампы использован малоиндуктивный конденсатор ИМ-50-3. Запуск лампы осуществляется многозачерпным воздушным разрядником.

Коаксиальные лампы имеют большее отношение внутренней поверхности колбы к объему разрядного пространства по сравнению с трубчатыми, поэтому участие в излучении продуктов испарения кварца с поверхности лампы у них проявляется в большей степени. Кроме того, коаксиальные лампы имеют меньшую индуктивность. Поэтому они получили большее распространение в качестве источников накачки для лазеров на красителях. Коаксиальная конфигурация лампы считается вообще одной из наиболее экономичных при накачке активных цилиндрических элементов любых типов [164].

Коаксиальная лампа с очень коротким временем нарастания фронта импульса была впервые разработана для исследований импульсного фотолиза [220]. Это была малоиндуктивная коаксиальная лампа, в которой плазма создавалась в цилиндрическом промежутке вокруг кюветы. Позднее такие лампы с успехом использовались для накачки лазеров на красителях [295, 300, 301].

Улучшенный вариант таких ламп был разработан авторами работ [239, 240, 276]. Последовательно с лампой они включали искровой разрядник, так что можно было работать при напряжениях, значительно превышающих напряжение пробоя лампы. В то же время можно было

подбирать давление в лампе таким образом, чтобы плазма однородно заполняла объем лампы. В первоначальном варианте в лампе возникали самосжимающиеся искровые каналы (пинч-эффект), положение которых менялось от вспышки к вспышке. В улучшенном варианте лампа обеспечивала почти однородное освещение кюветы, а амплитуда импульса воспроизводилась. Время нарастания импульса в такой лампе составляло 0,15 мкс при использовании емкости 0,05 мкФ.

Система накачки также с использованием совмещенной конструкции коаксиальной лампы с кюветой для лазерного красителя описана в работе [204]. Внутренний диаметр внешней трубки лампы составляет 6,5 мм, ширина зазора кольцевого разрядного промежутка — 0,2 мм, длина разрядного промежутка — 45 мм. Внутренней трубкой лампы служит кювета с лазерным красителем, внутренний диаметр которой равен 2,2 мм. На внешнюю поверхность лампы нанесен отражатель из диоксида кремния. Его применение примерно в 2 раза повышает эффективность накачки. Герметизация разрядной полости осуществляется резиновыми уплотнениями.

Для уменьшения индуктивности лампы установлены специальные экраны. Рабочим газом в полости лампы служит ксенон. Его оптимальное давление зависит от типа возбуждаемого раствора лазерного красителя. Так, для паратерфенила оно равно 100 Торр, а для родамина 6Ж —  $200 \div 300$  Торр. Разрядник, включенный последовательно в разрядный контур, обладает малой индуктивностью и малым временем включения. Между электродами разрядника помещена диэлектрическая пленка, которую транспортируют после каждого импульса разряда. Разряд производят прокалыванием пленки пробойником.

В системе использован специально изготовленный малоиндуктивный плоский десятисекционный конденсатор с емкостью 40 нФ и рабочим напряжением до 30 кВ. Длительность переднего фронта светового импульса лампы равна 40 нс. Максимальная энергия импульса накачки составляет 15 Дж. Порог генерации раствора родамина 6Ж в этаноле при концентрации  $10^{-3} \text{ М} \ll 1,5 \text{ Дж}$ .

В работе [2] для накачки лазера, с раствором родамина 6Ж в этаноле в качестве активной среды использовалось излучение самосжимающегося разряда.

Конструкция мощной коаксиальной лампы-кюветы описана в работе [27]. Лампа состоит из прочной цилиндрической диэлектрической оболочки, к торцам которой жестко крепятся электроды, и внутри которой коаксиально расположены две кварцевые трубы, образующие кольцевой разрядный промежуток длиной 45 см и толщиной 1 см, заполненный ксеноном при давлении 10 Торр. Увеличение давления до 30 Торр сопровождалось уменьшением предельно допустимой на-

грузки на лампу, не приводя к улучшению световых характеристик. Торцы наружной кварцевой трубы прижимаются к электродам через резиновые прокладки. Пространство между ней и оболочкой заполнено порошком оксида магния, служащим отражателем излучения лампы. Внутренней трубкой разрядной полости служила стенка кюветы, уплотнение которой с электродами осуществлялось также с помощью резиновых прокладок.

В экспериментах использованы кюветы с двойными стенками, кольцевой промежуток между которыми заполняется водным раствором  $\text{NaCOOCH}_3$ , поглощающим ультрафиолетовое излучение короче 230 нм. Согласно работе [183] использование такого фильтра ослабляет фотораспад лазерного красителя и способствует увеличению энергии генерации. Внутренний диаметр кюветы с раствором красителя равен 2,8 см. Емкость батареи конденсаторов составляет 120 мкФ, рабочее напряжение — 24 кВ.

Разряд в лампе имеет периодический характер с большой постоянной времени затухания. За первый полупериод продолжительностью 18 мкс в разряд вводится около 70 % энергии, запасенной в батарее конденсаторов. Амплитуда тока в максимуме достигает 270 кА. Оценка яркостной температуры дает величину около 20 000 К. Длительность импульса накачки по уровню 0,5 от максимального значения составляет около 50 мкс, длительность импульса генерации при использовании раствора родамина 6Ж в этиловом спирте — менее 20 мкс. Выходная энергия равна 110 Дж, что соответствует КПД 0,3 %.

Этот пример подтверждает, что для увеличения КПД генерации нужно использовать более короткие, чем в данном случае, импульсы накачки. Анализ осциллограмм световых импульсов накачки и генерации, приведенных в данной работе показывает, что амплитуда импульса генерации достигала максимума примерно через 15 мкс после начала накачки, и затем она резко уменьшалась, хотя амплитуда импульса накачки за этот же промежуток времени менялась несущественно. Следовательно, после этого эффективность использования накачки была невелика.

Как было отмечено выше, время развития термооптических и акустооптических искажений соответствует времени распространения звуковой волны поперек кюветы. В данном случае за 15 мкс звук проходит в этиловом спирте расстояние около 17 мм, близкое к величине радиуса кюветы (14 мм).

Рассмотрев крайние по энергии импульса случаи коаксиальных ламп накачки лазеров на красителях, перейдем к промежуточным конструкциям. Для получения в разрядном контуре лампы импульса тока микросекундной длительности используют специальные малоин-



дуктивные конденсаторы, поскольку в этом диапазоне возможность сокращения длительности импульса ограничивается параметром  $(LC)^{1/2}$ , где  $L$  — индуктивность разрядного контура. С этой же целью стремятся к сокращению длины подводящих проводников и максимально возможному уменьшению площади разрядного контура путем уменьшения расстояния между проводниками, токи в которых текут в противоположных направлениях.

Авторы работы [130] описывают конструкцию коаксиальной лампы-кюветы. Источником излучения накачки в ней служит откачиваемый коаксиальный разрядный промежуток между двумя кварцевыми трубками, окруженный снаружи спрессованным порошком из оксида магния. Внутренний диаметр кюветы с раствором красителя составляет 8 мм, длина кюветы — 320 мм. Вокруг кюветы предусмотрен кольцевой промежуток для заливки жидкостного светофильтра. Малая индуктивность разрядного контура с номинальной энергией разряда 3 кДж при емкости конденсатора 8 мкФ и напряжении 27 кВ позволяют получить энергию генерации в растворе родамина 6Ж в изо-пропиловом спирте равную 8 Дж. Длительность импульса излучения по уровню 0,5 от максимального значения составляет при этом 4 мкс, КПД генерации — 0,27 %.

В работе [173] описана лампа-кювета специальной конструкции. Электрическая схема питания лампы включает в себя накопительный конденсатор емкостью 3 мкФ и обеспечивает длительность светового импульса до 4,5 мкс при электрической энергии разряда до 600 Дж. Эта конструкция позволяет получать энергию генерации до 4,9 Дж, что соответствует КПД 0,8 % (см. главу 4).

Те же авторы в работе [96] описывают коаксиальную лампу-кювету, с которой им удалось получить генерацию в метанольном растворе родамина 6Ж с КПД выше 1 %. По мнению авторов, на энергетические и временные характеристики импульса излучения лампы накачки и тем самым на КПД генерации существенно влияет согласование сопротивлений в разрядном контуре.

В системах накачки лазеров на красителях увеличение мощности достигается, как правило, повышением напряжения питания при небольшой величине накопительной емкости. Волновое сопротивление разрядного контура в таком случае оказывается намного больше активного сопротивления нагрузки (лампы), поэтому разрядный ток имеет вид затухающих колебаний.

Световой импульс накачки при этом имеет пологий задний фронт, за время которого бесполезно высвечивается значительная доля запасенной энергии. Уменьшение волнового сопротивления разрядного контура достигнуто авторами путем максимального снижения

индуктивности контура (она равна 55 нГн) и увеличением емкости до величины, при которой еще не слишком возрастает полуширина импульса накачки за счет увеличения  $RC$  контура.

В данном случае емкость конденсатора равна 18 мкФ при напряжении 20 кВ. При такой величине емкости режим разряда близок к критическому при любых достижимых величинах запасенной энергии. Разрядный контур системы состоит из последовательно соединенных конденсатора, вакуумного разрядника и лампы-кюветы. Отражающим материалом осветителя служит порошок оксида магния, запрессованный между внешней кварцевой трубкой и металлическим кожухом лампы.

Более детальный анализ путей оптимизации параметров разрядного контура и импульсной лампы был сделан этими же авторами в работе [176]. В работах [176, 178] ими были изучены электрические и спектрально-энергетические характеристики ряда ламповых систем, работающих с энергиями разряда от 50 Дж до 1000 Дж при длительности импульса разряда от 1 мкс до 5 мкс. Были получены условия электрического и спектрального согласования ламповых систем накачки, которые позволили создать ряд эффективных лазеров на красителях видимого спектрального диапазона, работающих в указанном интервале энергий накачки [177].

Этими же авторами была разработана система ламповой накачки [100] с номинальной энергией разряда 4 кДж. Разрядный контур этой системы содержал накопительный конденсатор емкостью 24 мкФ и коаксиальную импульсную лампу с длиной разрядного промежутка 59 см и площадью поперечного сечения разрядного объема 2,9 см<sup>2</sup>. Полная индуктивность контура составляла 0,27 мкГн.

Экспериментальные исследования этой системы накачки показали, что электрическое согласование разрядного контура с разрядным промежутком лампы с точностью 10 % реализуется при номинальной энергии разряда. С использованием этой системы авторы получили энергию генерации 40 Дж при энергии накачки 3,7 кДж, то есть КПД составил более 1 %.

Таким образом, наибольшие величины КПД лазеров на красителях с ламповой накачкой удается получить при использовании специальных совмещенных с лазерной кюветой коаксиальных импульсных ламп, согласованных с малоиндуктивным разрядным контуром, обеспечивающим микросекундную длительность импульса накачки.

В качестве материала отражателя может быть рекомендован спрессованный порошок оксида магния или серноокислого бария. Металлические отражатели (серебро и алюминий) менее эффективны,

особенно в коротковолновой части спектра излучения импульсных ламп. Влияние осветителей на характеристики излучения импульсных источников накачки рассмотрено в работе [120].

Для уменьшения скорости фотодеградации красителя целесообразно использовать жидкостные или стеклянные светофильтры, поглощающие жесткое ультрафиолетовое излучение.

## 3.2 НАКАЧКА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Преимуществами лазеров на красителях с *лазерной накачкой* являются лучшие пространственно-угловые характеристики излучения, меньшая скорость фотодеградации красителя и возможность работы с твердотельными активными элементами, использование которых при ламповой накачке затруднительно.

Вопрос о величине коэффициента полезного действия системы в целом требует отдельного обсуждения. Наиболее подходящими по этому параметру источниками лазерной накачки для импульсных лазеров на красителях в заданном диапазоне энергий являются твердотельные *лазеры на кристаллах или стеклах*, активированных ионами неодима, или *электроразрядные ХеСl-лазеры*. В случае твердотельных лазеров в зависимости от выбранного красителя, излучающего в заданном диапазоне длин волн, для накачки может быть использовано либо основное излучение (длина волны около 1,06 мкм), либо одна из его гармоник. Рассмотрим эти варианты более подробно.

### 3.2.1. Твердотельные лазеры на кристаллах и стеклах, активированных ионами неодима

За последние десятилетия твердотельные лазеры прошли большой путь развития. Прогресс в их энергетических характеристиках был связан прежде всего с улучшением основных элементов лазеров, в особенности активных сред — их оптических и спектральных характеристик (квантового выхода люминесценции, неактивных потерь в среде), и созданием новых активных сред. В качестве последних могут выступать, например, кристаллы ГСГГ:  $\text{Nd}^{3+}$  [110] или кристаллы  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ :  $\text{Nd}^{3+}$ . И те, и другие обладают хорошими энергетическими характеристиками при низких уровнях накачки. Для повышения КПД твердотельных лазеров разработаны новые отражающие, просветляющие и селективные покрытия.

Большое время жизни излучательных уровней иона неодима (сотни микросекунд) в активных элементах твердотельных лазеров, в отличие от молекул лазерных красителей (наносекунды), позволяет использовать для их накачки импульсные лампы, работающие в не столь жестких режимах, какие приходится использовать при ламповой накачке лазеров на красителях. Это дает возможность значительно увеличить электрическую энергию разряда и давление ксенона в лампе и обеспечить оптимальную температуру плазмы в разряде (около  $10^4$  К), при которой максимален КПД излучения лампы.

По оценкам авторов работы [157], потери энергии, определяющие КПД лазеров на неодимовом стекле распределяются следующим образом:

- потери в электрическом контуре (при правильном выборе параметров электрического контура и импульсных ламп эти потери могут составлять не более 15 %);

- потери на преобразование электрической энергии в световую (в зависимости от режима и геометрии лампы эти потери составляют от 15 % до 20 % в основном в стенках колбы лампы и на электродах);

- потери света в системе накачки (эти потери связаны с теми спектральными компонентами излучения накачки, которые либо не попадают в полосы поглощения активной среды, либо слабо поглощаются активатором и «теряются» в системе накачки при многократных проходах, составляют в балансе энергии от 45 % до 60 %;

- полезные потери на поглощение накачки ионами активатора (с учетом стоковых потерь в активной среде доля полезно поглощаемой энергии обычно не превосходит 5 %).

Отсюда следует, что особенно большие резервы роста энергетики лазеров скрыты в той области, которая соответствует бесполезным потерям спектральных компонент накачки, не поглощаемых активной средой в системе накачки лазера. На реализацию этих резервов была направлена идея «светового котла» [158, 203]. Идеальный световой котел в общем случае характеризуется двумя основными условиями:

- 1) максимальным полезным использованием излучения накачки в пределах собственного спектра поглощения активной среды;

- 2) преобразованием в плазме без существенных потерь той части спектра накачки, которая непосредственно не поглощается активной средой, в спектральную область поглощения среды.

Для реализации первого условия необходима минимизация всех источников бесполезных потерь энергии накачки в лазере и такой выбор геометрии осветителя, при котором путь световых лучей в активной среде максимален. Большую роль, в частности, играет коэффициент отражения отражателя. Проведенный в [157] расчет показал, что умень-

шение коэффициента отражения со 100 % до  $(90 \div 95)$  % приводит к падению КПД лазера на стекле с неодимом на 40 % и более. Существенное значение имеет конфигурация осветителя и активного элемента.

Для реализации второго условия в работе [29] был успешно опробован метод нанесения на колбу лампы селективных диэлектрических покрытий, отражающих внутрь лампы излучение с длинами волн короче 0,4 мкм и длиннее 0,9 мкм и пропускающий весь спектр излучения между этими длинами волн в систему накачки (неодимовый лазер). Выигрыш в энергии генерации при этом составил 60 %.

Другим способом использовать коротковолновую часть спектра лампы является его преобразование с помощью люминесцирующих материалов, например тех же растворов красителей. В работе [75] сообщается об увеличении энергии генерации лазера на неодимовом стекле в 2 раза при использовании раствора родамина 6Ж в качестве люминесцентного преобразователя УФ части излучения лампы накачки в видимую область.

Реализация одного лишь первого из названных условий позволила авторам работы [157] изготовить лазер на неодимовом стекле с малым уровнем вредных потерь. Активный элемент был изготовлен из стекла марки ГЛС-22 в виде полого цилиндра с наружным диаметром 35 мм. Диаметр внутреннего отверстия элемента, в котором размещалась лампа, был равен 21 мм, длина элемента 480 мм. Оптические потери в элементе на длине волны генерации составляли  $7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Специально разработанное диффузное покрытие на наружной поверхности активного элемента обеспечивало коэффициенты отражения  $\approx 0,98$  в спектральном интервале 0,4 мкм  $\div$  1,5 мкм. В качестве иммерсионной среды между лампой и внутренней стенкой активного элемента использовалась тяжелая вода  $\text{D}_2\text{O}$ . Накачка осуществлялась прямоугольным импульсом длительностью 1,1 мс, потери в электрическом контуре составляли 11 %. Максимальный достигнутый КПД составил 8 % при электрической энергии, запасенной в конденсаторах 6,1 кДж (КПД по вложенной в плазму энергии 9 %). При этом, по мнению авторов, имеющиеся резервы повышения КПД не были полностью реализованы. В частности, существенным фактором, ограничивающим КПД, являются наведенные накачкой оптические потери в активном элементе [78].

Этот пример показывает, что при достаточной проработке лазера на стекле с неодимом может быть получен КПД  $(6 \div 8)$  % в режиме свободной генерации на основной частоте излучения 1,06 мкм. Теоретическая оценка предельного КПД такого лазера без применения преобразователей излучения лампы накачки дает величину около 20 % [203]. Следует заметить, что для работы твердотельных лазеров

в режиме модуляции добротности, необходимом для накачки лазеров на красителях, приходится использовать более короткую, чем время жизни излучательного уровня ионов неодима ( $0,25 \text{ мс} \div 0,3 \text{ мс}$ ) длительность импульса лампы накачки.

Переход от режима свободной генерации к режиму с модуляцией добротности, более подходящему для накачки лазеров на красителях, приводит к снижению КПД приблизительно вдвое, то есть, до величины  $(3 \div 4) \%$ .

Дальнейшие потери КПД связаны с генерацией гармоник излучения. Данные работы [3] показывают, что КПД генерации второй гармоники (530 нм) излучения лазера на неодимовом стекле может составлять  $(60 \div 80) \%$  от основной частоты. В работах [223, 290] КПД преобразования от 50 % до 90 % были достигнуты при генерации второй, третьей и четвертой гармоник интенсивного излучения на кристалле КДП и его аналогах.

Наконец, КПД преобразования излучения лазерной накачки в излучение лазеров на красителях также составляет несколько десятков процентов, в зависимости от используемой активной среды и режима работы лазера. Для нашей оценки можно принять часто встречающуюся в литературе величину 50 % (см., например, [52]).

Суммируя перечисленные потери, можно прийти к заключению, что КПД лазеров на красителях с накачкой излучением гармоник лазеров на неодимовом стекле может быть близок к их КПД при ламповой накачке.

Недостатком лазеров на неодимовом стекле является малая частота повторения импульсов излучения ввиду трудности теплосъема с активного элемента, ограниченного низкой теплопроводностью стекла. В этом случае могут быть использованы лазеры на активированных ионами неодима кристаллах, например, иттрий-алюминиевом гранате, которые позволяют получать достаточно большие энергии излучения [13].

В работе [138] описаны импульсные лазеры иттрий-алюминиевом гранате с неодимом, имеющие КПД генерации излучения второй гармоники равный 1 %. Авторы работы [88] сообщают о лазере на кристалле КГВ с неодимом. Размеры пластины кристалла  $90 \times 37 \times 8 \text{ мм}^3$ . В режиме свободной генерации лазер позволяет получать энергию импульса излучения 60 Дж при частоте следования импульсов 2 Гц и дифференциальном КПД 2,5 %.

### **3.2.2. Газоразрядные ХеСl-лазеры**

Экимерные лазеры являются наиболее мощными источниками когерентного излучения в УФ области спектра. Энергия генерации

лазеров на молекулах  $\text{KrF}$  достигают нескольких кДж за импульс [286], а на молекулах  $\text{XeCl}$  — порядка сотни Дж [28, 71]. Длина волны излучения  $\text{XeCl}$ -лазеров (308 нм) больше подходит для накачки лазеров на красителях, чем более коротковолновое излучение других эксимерных лазеров.

Максимальные КПД в электроразрядном эксимерном  $\text{XeCl}$ -лазере достигаются на смеси  $\text{HCl-Xe-Ne}$ . В работах [242, 243] получен КПД излучения 5 %. Энергия импульса излучения  $\text{XeCl}$ -лазеров может изменяться в широких пределах [1, 92, 119, 124, 216, 233, 242, 243] от долей Дж [242] до 200 Дж [119]. Длина волны излучения  $\text{XeCl}$ -лазера равна 308 нм [110], поэтому он может быть использован для накачки практически всех лазерных красителей непосредственно, без преобразования длины волны излучения накачки. Это дает ему некоторое преимущество по КПД накачиваемых этим излучением лазеров на красителях перед накачкой их твердотельными лазерами или импульсными лампами, за исключением экзотических случаев лазеров на красителях в ИК диапазоне, для накачки которых может быть использована длина волны основного излучения неодимовых лазеров 1,06 мкм.

В работе [233] описан  $\text{XeCl}$ -лазер с энергией генерации 2,7 Дж при КПД 4 %.

Авторы работы [32] сообщают об исследовании  $\text{XeCl}$ -лазера с активной областью размером  $5,5 \times 7 \times 100$  см, накачиваемого генератором емкостных накопительных линий. Разрядная камера заполнялась смесью газов  $\text{Ne:Xe:HCl}$  в соотношении  $(500 \div 2500):10:1$  до давления 4 атм. Предионизация рабочей смеси осуществлялась импульсом мягкого рентгеновского излучения  $(25 \div 30)$  кэВ длительностью 500 нс. Экспозиционная доза излучения в области горения объемного разряда достигала 1 Р. При этом создавалась начальная концентрация электронов около  $10^9 \text{ см}^{-3}$ , достаточная для однородного и устойчивого разряда.

В качестве быстродействующего коммутатора использовался двухэлектродный многоканальный искровой разрядник, заполненный азотом до 8 атм или смесью азота и 10 % элгаса до давления 2,5 атм. Оптический резонатор был образован диэлектрическим зеркалом с коэффициентом отражения 99 % на длине волны 308 нм и плоскопараллельной кварцевой пластиной. При постоянном зарядном напряжении на емкостных линиях энергия излучения составляла 10,5 Дж, а КПД по запасенной энергии 3 %. При импульсной зарядке емкостных линий достигалась энергия 14 Дж, а КПД по энергии, запасенной в емкостных линиях, был равен 4 %.

Теоретический анализ резервов повышения КПД  $\text{XeCl}$ -лазеров выполненный в работе [93], показывает, что КПД генерации по от-

ношению к запасенной в конденсаторах энергии может достигать 6,5 %.

Преимуществом накачки лазеров на красителях излучением ХеСl-лазеров перед накачкой импульсными лампами является также меньшая длительность импульса накачки (десятки или сотни нс [110]), позволяющая избежать возникновения во время импульса термооптических и акустооптических искажений в активной среде лазера на красителе. Кроме того, при такой накачке отсутствует жесткое УФ излучение, особенно эффективно разрушающее лазерные красители.

Этого преимущества лишен другой эксимерный лазер, работающий на молекулах КгF, поэтому он редко используется для накачки лазеров на красителях. По сообщению авторов работы [184], КПД этого лазера, реализованный экспериментально, достигает 9 %.

Более подходящей длиной волны излучения (430,5 нм) для накачки лазеров на красителях видимого диапазона спектра обладает Хе-Sr-Н<sub>2</sub>-лазер, теоретически возможный КПД которого, по мнению авторов работы [126], составляет 3 %. Мы не располагаем сведениями, реализована ли такая возможность на практике.

Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании энергии газового разряда в виде организованного излучения ХеСl-лазеров для накачки лазеров на красителях имеется ряд преимуществ перед использованием теплового излучения газового разряда импульсных ламп. Единственным, но немаловажным преимуществом накачки импульсной лампой являются относительная простота и компактность устройства.



## **ГЛАВА 4. ТЕХНИКА ИМПУЛЬСНЫХ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ С ЭНЕРГИЕЙ 1-3 ДЖ**

### **4.1 ЛАЗЕРЫ С АКТИВНЫМИ СРЕДАМИ НА ЖИДКИХ РАСТВОРАХ**

Основным преимуществом лазеров с активными средами на жидких растворах красителей является возможность использования системы циркуляции активной среды. Такая возможность позволяет решить главные проблемы, стоящие перед твердотельными лазерами на красителях. В первую очередь, это проблема теплосъема с активного элемента в режиме повторяющихся импульсов излучения. Роль теплоносителя здесь может выполнять сам раствор красителя. Во-вторых, это проблема фотодеградация красителя.

Система циркуляции позволяет увеличить ресурс работы лазера путем увеличения объема раствора красителя, а также путем его очистки от продуктов фотораспада, накопление которых приводит к снижению эффективности генерации (см. главу 6). В случае необходимости, возможно восполнение разложившегося красителя из специального депо, устройство которого может быть различным, в зависимости от вида лазера и условий его работы.

Кроме того, далеко не все лазерные красители хорошо растворяются в твердых матрицах. Жидкие растворители предоставляют здесь более широкий выбор. Хорошее оптическое качество твердотельного лазерного элемента и его поверхностей также часто представляет определенную проблему, в то время как стеклянные или кварцевые окна кюветы с раствором красителя легко могут быть изготовлены с высоким оптическим качеством, а оптическая однородность самого раствора может быть восстановлена после каждого импульса с помощью правильно организованной циркуляции.

Наконец, в случае ламповой накачки проблемы использования твердотельных лазерных элементов на красителях вырастают в такой степени, что в этом варианте используются практически только жидкие растворы лазерных красителей. В то же время в большинстве

работ с лазерной накачкой исследуются твердотельные лазеры на красителях.

## **4.2 ЖИДКОСТНЫЕ ЛАЗЕРЫ НА КРАСИТЕЛЯХ С ЛАМПОВОЙ НАКАЧКОЙ**

После основополагающих работ конца 60-х годов прошлого столетия по лазерам на красителях с ламповой накачкой [153, 239, 240, 295, 300, 301] это направление привлекло к себе внимание исследователей. Лазеры на красителях были тогда единственным типом лазеров, позволяющих осуществлять перестройку длины волны излучения в широком диапазоне спектра в УФ, видимой и ближней ИК области спектра [153], а ламповая накачка была единственным способом, позволявшим рассчитывать на получение больших энергий в импульсе излучения.

Пик работ по лазерам на красителях с ламповой накачкой пришелся на 70-е и 80-е годы прошлого столетия. С появлением новых неорганических кристаллов, позволяющих получать перестраиваемое по длине волны излучение, интерес к мощным лазерам на красителях с ламповой накачкой стал постепенно спадать.

### **Энергетические и временные характеристики жидкостных лазеров на красителях с ламповой накачкой**

Одна из наиболее удачных ранних конструкций лазера на красителях с ламповой накачкой, описана в работе [55]. В качестве источника накачки использована серийная коаксиальная лампа марки *Candela CL-625*, установленная последовательно с коаксиальным конденсатором емкостью 1,5 мкФ фирмы *Hi Voltage Components* внутри алюминиевого цилиндрического стакана. Таким образом, получается полностью коаксиальная конструкция. Детали оптического резонатора устанавливаются непосредственно на корпусе лампы перед монтажом ее на конденсаторе. Для заполнения без пузырей канала лампы диаметром 18 мм расход раствора красителя должен составлять около 4 л/мин. Очистка раствора производится с помощью фильтра, установленного между насосом и импульсной лампой и позволяющего удалять из раствора все рассеивающие частицы размером более 2 мкм.

Время нарастания импульса лампы составляет 400 нс, длительность — 2 мкс. Время нарастания лазерного импульса равно 50 нс при

длительности около 0,6 мкс. Для раствора родамина 6G выходная энергия составляет 6,82 Дж при энергии накачки 600 Дж, что соответствует КПД преобразования 1,1 %.

Этот результат получен при концентрации красителя в растворе  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М и концентрации триплетного тушителя, циклооктатетраена,  $2 \cdot 10^{-4}$  М с использованием описанного выше фильтра. Коэффициент отражения выходного зеркала равен 29 %. Соответствующие характеристики в случае использования 7-диэтиламин-4-метилкумарина таковы: максимальная энергия выходного импульса 4,18 Дж, КПД преобразования 0,7 %, концентрация красителя  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М, коэффициент отражения выходного зеркала 26 %. Фильтрация раствора давала увеличение энергии генерации на 70 %, добавка циклооктатетраена – еще на 60 %.

Лазер на этанольном растворе родамина 6Ж с энергией генерации 12 Дж при КПД 1,1 % описан в работе [99]. Длительность импульса накачки на половине высоты равна  $3 \div 4$  мкс. При использовании красителя 4-метилумбеллиферон получена энергия генерации 12,5 Дж при КПД 1,25 % и длине волны генерации 455 нм.

Конструкции лазеров на красителях с ламповой накачкой описаны в ряде работ 1970-х годов [14, 17, 24, 83, 165, 170, 194, 209, 210, 218, 264, 265, 293]. Наиболее характерными параметрами излучения лазеров этих конструкций являются: энергия генерации от 1 Дж до 10 Дж при КПД от 0,1 % до 1 % и длительности импульса генерации от 1 мкс до 100 мкс. Несмотря на приемлемые параметры, эти лазеры, в отличие от маломощных непрерывных или импульсных лазеров на красителях, не получили широкого распространения.

Причина этого в том, что всякое устройство может быть практически использовано для каких-либо приложений (то есть в качестве прибора) лишь в том случае, если его обслуживание не требует слишком большого расхода рабочего времени и квалификации обслуживающего персонала, и если его выходные параметры стабильны в течение длительного времени.

На решение этих задач были направлены усилия авторов работы [130]. Ими были изготовлены и испытаны три различные конструкции лазеров. Их характеристики при использовании в качестве активной среды раствора родамина 6Ж в изопропанолe приведены в табл. 8.

Лазер Л1 отличается максимальной простотой геометрии. Источником накачки в нем служат две стандартные импульсные лампы ИФП-1200 (см. главу 3, табл. 6 и 7), помещенные вместе с цилиндрической кюветой в осветитель с конфигурацией плотной упаковки. Лазер имеет малогабаритную систему питания.

Таблица 8

## Характеристики лазеров на красителях

Параметр	Л1	Л2	Л3
Тип лампы	ИФП-1200-2	ИФП-5000	Коаксиальная
Количество ламп	2	8	1
Максимальная энергия накачки, кДж	0,5	10	3
Длительность импульса накачки по уровню 0,5 от максимума, мкс	13	50	4
Максимальная энергия генерации, Дж	1	2,5	8
Длительность импульса генерации по уровню 0,5 от максимума, мкс	10	8	4
КПД генерации, %	0,20	0,025	0,27
Размеры кюветы, мм	Ø7×120	4×80×250	Ø8×320
Объем кюветы, см <sup>3</sup>	4,6	80	16
Коэффициент отражения выходного зеркала, %	47	40	4
Емкость конденсаторов, мкФ	6	800	8
Напряжение на конденсаторах, кВ	13	5	27
Материал отражателя	Алюминий	Алюминий	Оксид магния

Лазер Л2 имеет плоскую геометрию и большой объем кюветы с раствором красителя. Для накачки здесь также использованы стандартные импульсные лампы. Низкий КПД этого лазера обусловлен большой длительностью импульса накачки (длительность импульса генерации много короче). Кроме того, плоская геометрия боковых стенок кюветы способствует увеличению амплитуды их колебаний под действие импульса накачки, сопровождающихся акустооптическими искажениями в лазерной жидкости.

В лазере ЛЗ источником накачки служит откачиваемый коаксиальный разрядный промежуток между двумя кварцевыми трубками, окруженный снаружи спрессованным порошком оксида магния. Малая индуктивность промежутка и схемы питания и небольшой объем внутри отражателя позволяют достичь высокой плотности мощности накачки и, следовательно, больших значений энергии генерации при неплохом КПД. Угловая расходимость излучения лазера составляет около  $10^{-2}$  рад.

Давление ксенона в лампах накачки лазеров Л1 и Л2 было равно 300 Торр, а в случае лазера ЛЗ изменялось в пределах от 15 Торр до 50 Торр. При повышении давления в этих пределах энергия генерации возрастала примерно на 10 %.

Резонаторы всех лазеров образованы плоскими диэлектрическими зеркалами, причем в лазерах Л1 и ЛЗ зеркала могут служить одновременно и окнами кюветы. Одно из зеркал резонатора — «глухое», а оптимальные коэффициенты отражения выходного зеркала приведены в табл. 8. Используя выносные зеркала и варьируя их коэффициент отражения, можно управлять пространственно-угловыми характеристиками лазерного излучения за счет снижения энергии генерации.

Во всех трех типах лазеров растворы красителей находятся в кварцевой или стеклянной кювете. Для лазера Л1 оптимальная концентрация раствора родамина 6Ж составляет  $10^{-4}$  М, а для лазера ЛЗ —  $(2\div 4) \cdot 10^{-4}$  М. В случае кварцевой кюветы между ней и лампами накачки помещается жидкостный фильтр, служащий как для исключения ультрафиолетовой части спектра излучения накачки, так и для охлаждения системы между импульсами. В случае стеклянной кюветы используется дистиллированная вода, служащая только для охлаждения. В качестве жидкостных фильтров используются водные растворы медного купороса, нитрата натрия, железосинеродистого калия и др. После каждого импульса раствор красителя и жидкостный фильтр прокачиваются в замкнутых контурах индивидуальными системами прокачки.

Основными элементами каждой системы прокачки являются сифонный насос производительностью 0,5 л/мин, приводимый в действие электродвигателем РД-09 (редукция 1/137), система обратных клапанов и резервуар объемом 1000 см<sup>3</sup>. Для исключения попадания микроскопических примесей растворы прокачивались через фильтр из пористой нержавеющей стали с размером пор около 4 мкм. Как в системе прокачки, так и в конструкциях лазеров используются только материалы, не вносящие загрязнений в растворы — нержавеющая сталь, тефлон, кварц, стекло и силиконовая резина.

Применение системы прокачки позволяет стабильно получать максимальную энергию генерации при частоте повторения 1 импульс

за 5 минут, но позволяет работать и с частотой 1 импульс в 15 секунд ценой некоторого уменьшения энергии генерации и увеличения угловой расходимости излучения.

По мнению авторов, стабильная долговременная (несколько тысяч импульсов) работа без смены раствора в случае родамина 6Ж обеспечивается выполнением следующих основных условий:

- 1) использование стеклянной кюветы для фильтрации части УФ излучения накачки;

- 2) применение в качестве растворителя для родамина 6Ж изопропилового спирта (данные о преимуществе изопропанола перед этанолом другими авторами не подтверждаются);

- 3) специальная очистка самого родамина 6Ж.

Авторы приводят использованную ими технологию этой очистки. Контрольные опыты показали, что генерационные характеристики растворов очищенного по этой технологии красителя, как минимум, не уступают генерационным характеристикам растворов красителя *Rhodamin 6G* фирмы *Eastman Kodak*.

Приводятся также данные о зависимостях энергии генерации от различных параметров и от числа импульсов срабатывания с использованием различных светофильтров. Показано, что применение фильтров, поглощающих УФ часть излучения накачки, более чем на порядок увеличивает время жизни родамина 6Ж в изопропаноле. При этом энергия генерации (в первом импульсе) практически та же, что и при возбуждении полным светом импульсных ламп.

Разработанные лазеры в течение длительного времени использовались в различных экспериментах [56, 132], в частности, при поиске новых лазерных красителей. В результате этих исследований был найден новый большой класс эффективных лазерных красителей — керамидонинов [56].

Другая группа авторов, разрабатывающая мощные лазеры на красителях с ламповой накачкой, в 1980 году сообщила о новом классе красителей — производных 2-иминобензопирана, излучающих в диапазоне 490 нм ÷ 530 нм, отличающихся высокой фотоустойчивостью и по эффективности не уступающих родамину 6Ж [96]. В работе детально описана конструкция разработанной авторами коаксиальной лампы-кюветы и приводятся характеристики разрядного контура, а также структурные формулы красителей. Кювета (диаметр 10,5 мм, длина облучаемой области 280 мм) располагалась в плоском резонаторе (диэлектрическое зеркало с коэффициентом отражения 98 % и стеклянная пластина).

На лучшем по эффективности красителе получена энергия генерации 10,5 Дж при КПД 1,2 % и длине волны излучения 531 нм. В тех

же условиях на растворе родамина 6Ж получена энергия генерации 9,8 Дж при длине волны излучения 588 нм.

Раствор другого красителя обладал меньшим КПД (0,6 %), но имел более высокую фотостабильность. Энергия генерации этого красителя снижалась на 30 % после дозы облучения 120 кДж на литр раствора без каких-либо мер по фильтрации УФ части излучения накачки. В тех же условиях фотостабильность раствора родамина 6Ж была примерно на порядок величины ниже.

В работе [100] той же группы авторов представлены параметры разрядного контура, энергия накачки  $E_{\text{нак}}$ , энергия  $E_{\text{ген}}$  и длина волны  $\lambda_{\text{ген}}$  генерации лазеров с различными системами возбуждения (табл. 9).

Авторы отмечают, что энергия генерации лазера на родамине 6Ж была практически постоянной при изменении концентрации раствора красителя от  $10^{-5}$  М до  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Разработанная для этого случая система накачки, по мнению авторов, может быть использована при разработке лазера с лампой-кюветой, содержащей два одинаковых последовательно расположенных коаксиальных разрядных промежутка, общую внутреннюю кварцевую трубу и два одинаковых разрядных контура [179]. Авторы считают, что в такой системе можно получить энергию генерации около 100 Дж при энергии накачки около 10 кДж.

Лазер с такой энергией генерации, но с меньшим КПД был разработан ранее другой группой авторов [27]. В работе детально описана конструкция коаксиальной лампы. Концентрация спиртового раствора родамина 6Ж в кювете подбиралась такой, чтобы его коэффициент поглощения на длине волны 530 нм составлял  $6 \text{ см}^{-1}$ . Резонатор был образован одним из торцов кюветы и зеркалом с диэлектрическим покрытием с коэффициентом отражения на длине волны 590 нм равным 99,5 %. Выходная энергия генерации составляет 110 Дж, что соответствует пиковой мощности излучения 5,5 МВт. КПД генерации составил 0,31 %, длина волны генерируемого излучения 590 нм, ширина линии генерации 20 нм. Длительность импульса накачки по уровню 0,5 от максимума составляет 50 мкс, длительность импульса генерации — 20 мкс.

Приведенные примеры показывают, что в режиме редко повторяющихся импульсов получение энергии генерации от 1 Дж до 3 Дж в жидкостных лазерах на красителях с ламповой накачкой может быть достигнуто достаточно простыми средствами.

В заключение этого раздела остановимся на работах [274, 275, 297], авторам которых удалось получить импульсы генерации лазеров на красителях длительностью свыше ста микросекунд.

В работе [297] длительность импульса накачки трапецевидной формы составляла на половине высоты 550 мкс. Для исключения на-

Характеристики активных веществ

Параметры контура		Характеристики активного вещества		Энергетические параметры		
Емкость, мкФ	Индуктивность, мкГн	Краситель	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм	$E_{\text{нак}}$ , Дж	$E_{\text{ген}}$ , Дж	КПД, %
1	0,2	Родамин 6Ж	590	200	2,6	1,3
1	0,2	Производное бензопирена	620	200	1,35	0,67
1	0,2	Оксазин 17	665	162	0,95	0,59
1	0,85	Родамин 6Ж	590	40	0,19	0,50
1	0,85	Иминокумарин	530	98	0,78	0,79
1	0,85	4-метилумбеллиферон	460	162	0,54	0,34
3	0,16	Родамин 6Ж	590	384	3,14	0,82
3	0,16	Иминокумарин	530	600	2,4	0,40
3	0,16	4-метилумбеллиферон	460	938	11,0	1,17
12	0,55	Родамин 6Ж	590	1014	10,6	1,05
12	0,55	Оксазин 17	590	600	4,8	0,8
2×3	0,16	4-метилумбеллиферон	460	1876	24,0	1,28
2×1	0,2	Родамин 6Ж	590	400	4,0	1,0
2×12	0,55	Родамин 6Ж	590	2000	19,5	0,97
24	0,3	Родамин 6Ж	590	3675	40,6	1,1



копления молекул лазерного красителя (родамин 6Ж) в триплетном состоянии использовалось насыщение раствора молекулярным кислородом, который, как известно, является эффективным тушителем триплетных состояний молекул красителей. Это позволило получить длительность импульсов генерации равную 140 мкс.

Авторы работ [274, 275] использовали в качестве тушителей триплетных состояний родамина 6Ж циклооктатетраен и циклогептатриен. В работе [274] максимальная длительность импульса генерации составляла 600 мкс при длительности импульса накачки на половине высоты равной 650 мкс. В течение импульса наблюдался дрейф длины волны генерации в сторону более коротких длин волн. В этом эксперименте использовался спиртовой раствор родамина 6Ж с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  М. Концентрация циклооктатетраена составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  М. В качестве светофильтра, поглощающего УФ излучение лампы накачки, использовался водный раствор  $K_2CrO_4$ .

На основании полученных результатов авторы поставили под сомнение влияние термооптических искажений на эффективность генерации лазеров на красителях с ламповой накачкой. Однако КПД генерации в их экспериментах составлял всего несколько сотых долей процента, а пространственно-угловые характеристики излучения не исследовались.

## **Пространственно-угловые характеристики излучения жидкостных лазеров на красителях с ламповой накачкой**

Большая угловая расходимость излучения лазеров на красителях с ламповой накачкой сильно ограничивает области их применения, поэтому с самого начала исследователи пытались улучшить этот параметр. Для этого необходимо выявить основные причины его ухудшения [82, 189, 296].

Авторы работы [18] обсуждают два механизма образования неоднородностей в кюветах с растворами красителей под действием импульса накачки. Один из них обусловлен неравномерным тепловыделением в результате поглощения излучения лампы накачки в растворе красителя. При этом в жидкости образуются градиенты температуры и возмущения плотности, распространяющиеся в виде термоакустических волн, что приводит к изменению начального показателя преломления жидкости. Другой механизм образования неоднородностей связан с возникновением и распространением в жидкости акустических волн, формирующихся при деформации стенки кюветы в процессе электрического разряда в лампе накачки.

В работе [31] методами скоростной кино съемки голограмм, теневых и интерференционных картин, а также акустическим методом, исследована динамика развития оптических неоднородностей в жидкой активной среде лазера на красителе с коаксиальной лампой накачки с целью реализации двухимпульсного режима его работы без прокачки активной среды, который впоследствии был осуществлен [189]. Лазер на красителе представлял собой кювету с этанольным раствором радамина 6Ж длиной 750 мм и внутренним диаметром 60 мм, помещенную в коаксиальную лампу накачки [27]. Длительность светового импульса накачки составляла 20 мкс.

Скоростная кино съемка теневых картин показала, что сразу после начала светового импульса накачки от стенок кюветы начинает распространяться акустическая волна. Ее скорость не зависит от энергии импульса накачки и равна скорости звука в этаноле (около 1,2 км/с). При этом изменение показателя преломления в среде за фронтом акустической волны на несколько порядков превышает изменения, обусловленные неоднородностью тепловыделения в растворе красителя.

Этот результат подтверждает сделанное нами ранее заключение о необходимости короткой длительности импульса накачки, при которой акустическая волна проходит в активной среде расстояние много меньшее поперечного размера прохода активной зоны.

Еще одна причина большой угловой расходимости излучения лазеров на красителях с ламповой накачкой — френелевское отражение на границе между раствором красителя и стенкой кюветы [186, 282]. Она не может быть устранена уменьшением длительности импульса накачки. Одним из путей уменьшения влияния этого фактора является подбор состава растворителя, показатель преломления которого близок к показателю преломления материала стенки кюветы.

В работах [173, 174] проведен теоретический анализ пространственно-угловых характеристик лазеров на красителях с накачкой коаксиальными импульсными лампами. Для этого случая применимой оказалась модель аксиально-симметричной неоднородной активной среды.

Результаты анализа показали, что угловая расходимость лазерного излучения в общем случае определяется одновременным существованием в резонаторе двух видов лучевых траекторий: рефракционных, обусловленных аксиальной неоднородностью активной среды вследствие термоискажений, и траекторий с френелевским отражением на стенках кюветы.

В свою очередь, каждая из них может быть образована меридиональными лучами, лежащими в плоскости, содержащей геометрическую ось кюветы, и сагитальными лучами, образующими винтовые линии. При

этом все виды траекторий нестационарны: они изменяются в течение импульса накачки, а также взаимно влияют друг на друга, что в некоторых случаях может приводить к конкуренции мод.

Эволюция пространственно-угловых характеристик может протекать двумя качественно различными путями в зависимости от характера нестационарной тепловой линзы, возникающей в активном элементе вследствие поглощения энергии накачки. Положительная тепловая линза образуется при относительно высоких концентрациях молекул лазерного красителя, когда плотность энергии объемного тепловыделения максимальна вблизи цилиндрической поверхности кюветы и монотонно убывает к ее центру.

Такие условия обычно реализуются, если выполняется неравенство  $\alpha R > n_0$ , где  $R$  — радиус кюветы,  $\alpha$  и  $n_0$  соответственно коэффициент поглощения и показатель преломления раствора. Отрицательная тепловая линза обычно реализуется в противоположном случае.

Эффективные лазеры на красителях, как правило, работают в условиях положительной нестационарной тепловой линзы, когда заведомо выполняется условие  $\alpha R > n_0$ . Анализ характеристик такого резонатора, произведенный известным методом лучевых матриц [11] для параксиальных лучей меридионального типа показал, что его свойства могут быть описаны эквивалентным пустым сферическим резонатором, радиусы кривизны зеркал и длина которого изменяются в течение импульса накачки. При этом растущие со временем термооптические искажения могут приводить к неустойчивому состоянию резонатора.

В работе [174] приводятся условия, определяющие границы устойчивости такого резонатора и предельную угловую расходимость излучения. Показано, что в этом случае большую роль может играть френелевское отражение от стенок кюветы, даже при небольшой разнице в показателях преломления раствора красителя и стенок кюветы.

В случае отрицательной тепловой линзы, которая образуется при низких концентрациях раствора красителя, угловая расходимость лазерного излучения, обусловленная рефракционными лучевыми траекториями, подобна расходимости плоского или слабонеустойчивого нестационарного резонатора. Приводятся результаты численного расчета эволюции угловой расходимости для различных концентраций красителя при нескольких уровнях накачки.

Для экспериментальной проверки результатов проведенного ими теоретического анализа авторы работы [174] провели исследование пространственно-угловых характеристик лазеров на красителях с коаксиальной лампой накачки с различными конструкциями кюветы и различными концентрациями лазерного красителя.

Излучателем в этих экспериментах служила разборная лампа-кювета, конструкция которой описана в работе [96], с плоскими внешними зеркалами ( $R_1 = 100\%$ ,  $R_2 = 16\%$ ). Электрическая схема питания лампы включала в себя накопительный конденсатор емкостью 3 мкФ и обеспечивала длительность световых импульсов до 4,5 мкс при электрической энергии разряда до 600 Дж. Минимальная длина резонатора составляла 475 мм.

Эксперименты проводились с тремя типами цилиндрических кювет, изготовленных из стандартных кварцевых трубок с внутренним диаметром 11,6 мм:

А — трубки с естественно полированными внутренними и внешними стенками;

Б — трубки с матированными внутренними стенками;

В — трубка с прозрачным винтовым выступом, нанесенным на внутреннюю поверхность кюветы.

Два последних типа применялись для уменьшения добротности замкнутых лучевых траекторий с участием френелевского отражения на стенках кюветы. Размеры винтового выступа в третьем случае выбирались из условия подавления генерации меридиональных лучей при их однократном френелевском отражении за один проход резонатора.

Эксперименты проводились со спиртовыми растворами родамина 6Ж в диапазоне концентраций от  $2 \cdot 10^{-3}$  М до  $6 \cdot 10^{-6}$  М при различных уровнях накачки.

В работе представлены хронограммы пространственно-угловых характеристик излучения лазера в дальней зоне генерации для всех трех типов кювет. Их анализ показал хорошее соответствие между выводами теории и экспериментом.

Основные результаты, характеризующие пространственно-угловые и энергетические характеристики излучения исследованных систем, представлены в табл. 10, где приведены полная энергия генерации  $E$ , угловая расходимость излучения  $2\theta$ , измеренная по уровню  $0,5E$ , а также яркость  $B$ , полученные при энергии накачки 600 Дж с различными концентрациями красителя  $C$ .

Из табл. 10 видно, что использование кюветы с профилированными стенками позволяет увеличить яркость излучения в несколько раз по сравнению с обычной гладкостенной кюветой. Яркость излучения в случае кюветы с матированными стенками занимает промежуточное положение. Во всех случаях максимальная яркость излучения достигается при меньших концентрациях лазерного красителя, чем концентрации, при которых достигается максимальная энергия.

Авторы работы [174] делают следующие выводы:

Таблица 10

Пространственно-угловые и энергетические характеристики излучения лазера  
в дальней зоне генерации для различных типов кювет

С, моль/л	Гладкостенная кювета			Матированная кювета			Профилированная кювета		
	$E$ , Дж	$2\theta$ , мрад	$B$ , ГВт/ см <sup>2</sup> ·ср	$E$ , Дж	$2\theta$ , мрад	$B$ , ГВт/ см <sup>2</sup> ·ср	$E$ , Дж	$2\theta$ , мрад	$B$ , ГВт/ см <sup>2</sup> ·ср
$10^{-5}$	1,55	10	5,2	1,7	6,8	12,4	1,4	5,1	19,7
$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,75	16	3,6	2,5	9,8	8,8	2,4	6,2	21,4
$5,0 \cdot 10^{-5}$	3,7	26	1,9	2,8	12,0	6,6	3,6	8,7	16,1
$10^{-4}$	4,9	37	1,2	4	15,8	4,6	4,8	12,2	11,3
$2,0 \cdot 10^{-4}$	4,8	50	0,7	3,35	24,0	2,0	4,8	33,0	1,4
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	58	0,3	2,45	41,0	0,5	4,1	46,0	0,7
$10^{-3}$	2,3	60	0,2	1,9	45,0	0,3	2,1	47,0	0,3

— пространственно-угловые характеристики лазеров на красителях с накачкой коаксиальными импульсными лампами в основном определяются одновременным существованием и конкуренцией рефракционных лучевых траекторий, обусловленных термооптическими искажениями активной среды, и замкнутых траекторий с френелевским отражением от стенок кюветы. Эволюция угловой расходимости и модового состава лазерного излучения при этом связана с нестационарным характером этих искажений;

— при разработке эффективных лазеров на красителях с ламповой накачкой, обладающих высокой направленностью излучения, необходимо обеспечить, с одной стороны, подавление генерации на замкнутых лучевых траекториях с френелевским отражением от стенок кюветы, а с другой — минимально возможные термооптические искажения активной среды. Такие условия можно реализовать в кювете с профилированными стенками при невысокой концентрации красителя. При этом с целью обеспечения достаточно высокой эффективности лазера необходимо увеличивать длину активного элемента.

В работе [98] изучено влияние растворителя и концентрации красителя на пространственно-угловое распределение излучения лазеров при ламповой накачке. Исследовались этанольные растворы красителя кумарин 120, водные растворы его комплекса включения с  $\beta$ -циклодекстрином, а также растворы иминокумарина G-283, родамина 6Ж и других красителей в этаноле и смесях воды с этиленгликолем.

Авторы пришли к выводу, что при концентрациях красителя, при которых выполняется условие  $\alpha R \approx n_0$  (см. выше), пространственно-угловое распределение излучения слабо зависит от вида растворителя, так как в этом случае обеспечивается достаточно однородное по сечению кюветы тепловыделение. Повышение концентрации красителя приводит к увеличению яркости излучения только в случае водных растворов и в меньшей степени в случае смесевых (вода — этиленгликоль).

При переходе к режиму с более высокой частотой повторения термооптические искажения в жидкости накладывают дополнительные ограничения на энергетические и пространственно-угловые характеристики жидкостных лазеров.

В работе [97] измерялись основные генерационные характеристики лазера на красителях с ламповой накачкой, работающего как в импульсном, так и в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов до 10 Гц. Максимальная электрическая энергия накачки составляла 200 Дж.

Исследования ряда производных кумарина показали, что наилучшими характеристиками обладают водные растворы комплексов включения кумарина 120 с  $\beta$ -циклодекстрином (средняя длина волны генерации около 447 нм). Эффективность генерации и фотостабильность этих растворов не уступают соответствующим величинам, характеризующим растворы кумарина 120 в этаноле при тех же концентрациях. При этом в отличие от этанольных растворов, увеличение концентрации водных растворов практически не приводит к увеличению угловой расходимости лазерного излучения.

Это позволило реализовать эффективную работу лазера с водным раствором комплекса включения кумарина 120 с  $\beta$ -циклодекстрином в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 10 Гц. В этом режиме при энергии разряда 128 Дж была получена средняя мощность излучения более 1 Вт, а угловая расходимость излучения не превышала 3 мрад без применения дополнительных селекторов.

## **4.3 ЖИДКОСТНЫЕ ЛАЗЕРЫ НА КРАСИТЕЛЯХ С ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКОЙ**

Для лазерной накачки как жидкостных, так и твердотельных лазеров на красителях может быть использована как продольная, так и поперечная схема накачки. В чисто продольной схеме выходное диэлектрическое зеркало лазера накачки изготавливается с оптимальным коэффициентом отражения на длине волны излучения накачки

и близким к 100 % коэффициентом отражения в области генерации лазера на красителе [153]. Выходное зеркало лазера на красителе может быть также диэлектрическим со своей спектральной характеристикой коэффициента отражения.

На практике, однако, чаще применяется более простой вариант, когда выходным зеркалом служит стеклянная пластина. Более простой модификацией продольного способа накачки является так называемая квазипродольная накачка, при которой между осями резонаторов лазера накачки и лазера на красителях имеется небольшой угол, минимально допустимый конструкцией резонаторов. В этом случае, как и при поперечной накачке, имеется возможность обойтись без системы специальных зеркал, которые должны выдерживать мощное излучение возбуждающего лазера [153].

Продольный и квазипродольный варианты накачки близки по эффективности и предпочтительнее поперечного варианта [153], особенно в случае твердотельных лазеров на красителях и в случае, если излучение накачки неполяризовано. В случае поляризованного излучения накачки целесообразно расположение кюветы под углом (например, углом Брюстера) к направлению накачки. При этом из-за дисперсии раствора красителя ось резонатора лазера на красителе располагается под углом к оси резонатора лазера накачки, что позволяет естественным образом использовать квазипродольную схему накачки [153]. В случае накачки излучением эксимерных лазеров чаще применяется поперечная схема накачки.

В работе [151] исследовалась эффективность преобразования излучения эксимерных  $\text{XeCl}$ -лазеров с различными энергиями и длительностями импульсов в растворах ряда органических соединений, генерирующих излучение в области  $390 \text{ нм} \div 400 \text{ нм}$ . В качестве источников возбуждения использовались эксимерные лазеры ЭЛАН (энергия импульса от 20 мДж до 70 мДж, длительность импульса 10 нс), ЛИДА-КТ (энергия импульса от 200 мДж до 600 мДж, длительность импульса 40 нс) и ЛУФИ (энергия импульса от 80 мДж до 100 мДж, длительность импульса 80 нс). Длина волны излучения всех лазеров накачки 308 нм. Накачка производилась в поперечном варианте.

В табл. 11 приведены средняя длина волны генерации  $\lambda$  и КПД различных растворов красителей при накачке различными лазерами при указанных в таблице концентрациях. Структурные формулы красителей, стоящих в табл. 11 под номерами, приведены в работе [151]. Значения КПД для кумариновых красителей дают представление о величине КПД лазеров на красителях с накачкой излучением эксимерных лазеров. Примерно такие же КПД получаются при использовании более мощных  $\text{XeCl}$ -лазеров.

Характеристики различных растворов красителей

Краситель	$10^3 C$ , моль/л	Растворитель	$\lambda$ , нм	КПД, %		
				ЭЛАН	ЛИДА-КТ	ЛУФИ
№1	0,5	этанол	398	16	3,0	1
№1	2	этанол	398	15,3	8,0	
№2	2	этанол	400	17	4,5	
№2	4	этанол	400	22	8,0	
№3	1	этанол-толуол (1:1)	397	15	2,5	
№4	1	толуол	390	20,4	22,3	
№4	1	этанол-толуол (3:7)	390	22,1	22,5	11
№5	1	толуол	398	24,1	6	
№5	1	этанол-толуол (1:1)	396	18	5,8	4
№6	1	толуол	392	23,4	13	
№6	1	этанол-толуол (2:3)	389	20	11	
№7	1	толуол	390	26,9	16,5	
№7	1	этанол-толуол (9:1)	386	22	16,5	
№8	1	этанол-толуол (1:1)	400	20	7,5	
Кумарин 2	2	этанол	449	30	28	20
Кумарин 102	2	этанол	473	33	32	27



Те же авторы в работе [151] исследовали квантовые выходы фотопревращений и ресурс работы активных сред на основе 2-(4-пиридил) 5 фенилоксазола (4PyP0) и одного из замещенных дипиразолинилбензола (PDPDP) в зависимости от концентрации раствора, длины активной среды и параметров излучения импульса ХеСІ-лазера, служащего источником накачки (использовались лазеры ЭЛАН и ЛИДА-КТ, см. выше). Типичные величины квантовых выходов фотораспада составляли десятые доли процента.

Ресурс работы раствора определялся, как удельная поглощенная в растворе энергия накачки, после которой происходило падение КПД на 50 %. Эта величина изменялась от нескольких десятков до нескольких сотен Дж/см<sup>3</sup>, в зависимости от концентрации красителя и плотности мощности накачки.

Исследованию генерационных характеристик различных лазерных красителей при накачке излучением ХеСІ-лазеров посвящены работы [139, 140].

Значительно более мощный лазер на красителе с накачкой излучением ХеСІ-лазера описан в работе [92]. В качестве активных сред использовались растворы кумарина 102 и аминокумарина УК15 с закрепленной аминок группой в этиловом спирте. Были испытаны два типа конструкции кюветы. Прямоугольная разборная кювета с кварцевыми окнами толщиной 20 мм, которые уплотняются прокладками из силиконовой резины, была закреплена в металлическом корпусе и снабжена системой циркуляции раствора лазерного красителя. Глубина активной зоны составляет 3–4 мм. Кювета не разрушается под действием ударной волны мощного импульса накачки благодаря большой толщине кварцевых окон и демпфирующему действию резиновых прокладок.

Испытания проводились при накачке излучением ХеСІ-лазеров с энергией в импульсе около 100 Дж, длительностью импульса на полувысоте 200 нс, диаметром пучка выходного излучения 220 мм (лазер «Элон-1М» [259]) и с энергией 8 Дж, длительностью импульса на полувысоте 100 нс и апертурой пучка выходного излучения 130×100мм<sup>2</sup> [124]. В работе не указано, какой вариант накачки был использован, однако, судя по конструкции кюветы накачка была квазипродольная.

Испытания показали, что эффективность преобразования при повышении плотности мощности накачки резко падает (например, для кумарина 102 от 27 % при 2 МВт/см<sup>2</sup> до 3 % при 35 МВт/см<sup>2</sup>). Авторы связывают это с термооптическими искажениями раствора, однако, причина, по-видимому, в крайне неудачной геометрии кюветы. Более эффективными оказались кюветы с круговой накачкой, своеобразным вариантом поперечной накачки.

В работе приводятся результаты исследований преобразования излучения ХеСІ-лазера «Элон-1М» с помощью кюветы-конуса. В ее конструкции использовано свойство аксикона фокусировать падающее излучение в протяженный объем [292]. В качестве активной среды был использован раствор кумарина 102 в этиловом спирте. Кювета представляет собой усеченный конус из оптического кварца с отверстием по оси для раствора красителя. Диаметр основания конуса 90 мм, диаметр отверстия 8 мм.

При плотности мощности накачки на растворе красителя 1 МВт/см<sup>2</sup> получен КПД генерации 31 %÷36 %. Максимальная энергия импульса генерации красителя равна 3,2 Дж при высокой однородности выходного излучения. При использовании кюветы-конуса большего диаметра, конусный отражатель которой был выполнен из алюминия, а кварцевая цилиндрическая кювета располагалась на оси конуса, была получена энергия импульса генерации 10 Дж при КПД 31%. Резонатор был образован призмой полного внутреннего отражения и выходным окном кюветы, которая была снабжена системой циркуляции раствора красителя.

Приведенные примеры показывают, что с учетом высокого КПД ХеСІ-лазеров КПД лазеров на красителях с накачкой излучением этих лазеров может быть несколько выше, чем при ламповой накачке. При этом пространственно-угловые характеристики излучения лазеров на красителях с лазерной накачкой лучше, чем с ламповой. При ламповой накачке, однако, устройство в целом получается более простым и компактным.

## **4.4 ЛАЗЕРЫ С АКТИВНЫМИ СРЕДАМИ НА РАСТВОРАХ В ПОЛИМЕРАХ**

Первые работы с использованием полиметилметакрилата (ПММА), активированного красителями, для генерации вынужденного излучения были выполнены еще в 1967–1969 годах [143, 175, 278, 299], однако фотохимическая и лучевая стойкость этих материалов оказались существенно ниже, чем жидких сред. Поэтому в последующее десятилетие развивались в основном жидкостные системы, в которых фотохимическая нестабильность и термооптические искажения снижались за счет циркуляции активной среды.

В этот период по полимерным лазерным средам появляются лишь эпизодические работы [225, 252, 272, 283, 305, 306]. При этом существенный вклад в понимание механизма повреждения полимер-

ных материалов лазерным излучением был сделан авторами работ [60, 64, 66]. В 1980-е годы снова возобновился интерес к созданию полимерных лазерных элементов и лазеров на их основе [41, 52, 72, 85, 86, 91, 94, 106, 107, 144, 146, 182, 245]. Продолжались исследования механизма лазерного повреждения прозрачных полимеров [59, 63, 67]. Группа исследователей из Института физики АН УССР работала над полимерными лазерными элементами на основе эластичного полимера — полиуретанакрилата [35, 37, 38, 43–45, 47–50, 73].

Отдельные работы были посвящены исследованию лазерных элементов на основе эпоксиполимеров [41, 52]. Однако наиболее широко используемыми матрицами оставались ПММА и его сополимеры.

Лазеры с полимерными активными элементами отличаются от жидкостных систем способом замены рабочего участка активной области. Смена генерирующей области применяется для увеличения ресурса работы, ограничиваемого фотохимическим распадом красителя, а также с целью увеличения средней мощности генерации, ограничиваемой наведенными накачкой термооптическими неоднородностями в матрице.

Наиболее простым вариантом является вращение в резонаторе плоскопараллельного полимерного диска. При этом скорость вращения при заданной частоте импульсов должна выбираться из условия получения максимальной сканируемой площади и максимального интервала времени между двумя повторными попаданиями в одну и ту же область. Такой способ увеличения ресурса полимерных лазеров на красителях позволил выпустить в СССР в 1985 году первые лазеры на красителях в твердой матрице ЛКИ-301 [116] и ЛКИ-301-1 с накачкой безжидкостным лазером на гранате ЛТИ-404.

Спектральный диапазон от 550 нм до 750 нм перекрыт с помощью красителей родамина 6Ж изобутирата (максимальный КПД 37 %), родамина С (КПД до 29 %), оксазина 17 (КПД до 3,3 %) и оксазина 1 (КПД до 10 %). Нарботка на отказ на родамине 6Ж изобутирате в ПММА без замены вращающегося активного элемента равна  $10^5$  импульсов. Частота повторения — 25 Гц. Возбуждение осуществляется по квази-продольной схеме.

С использованием аналогичной оптической схемы авторы работы [35] исследовали энергетические и спектральные характеристики полимерных лазеров на основе полиуретанакрилата, представляющего собой эластичный полимерный материал. Лазерные элементы на его основе представляют собой триплексы или мультиплексы, в которых один или несколько слоев полимера находятся между плоскопараллельными пластинами из стекла или кварца. Для увеличения теплопроводности элемента с целью уменьшения термооптических искажений могут при-

меняться пластины из прозрачных кристаллических материалов, обладающих высоким коэффициентом теплопроводности, например, сапфира. Полимер обладает хорошей адгезией к поверхности пластин.

В работе определены эксплуатационные характеристики (зависимость КПД генерации от количества импульсов накачки и времени наработки полимерных лазерных элементов с феналеноновыми красителями  $\Phi 1$ – $\Phi 5$  при средней плотности мощности накачки излучением второй гармоники лазера на АИГ: $\text{Nd}^{3+}$  20 МВт/см<sup>2</sup>).

Результаты испытаний показали, что эти красители в полиуретанакрилате имеют больший ресурс работы, чем родамин 6Ж в той же матрице. Особенно большим ресурсом (более 10<sup>6</sup> импульсов) обладает полимерный элемент на основе красителя  $\Phi 1$  (6-аминофеналенон). Спектральный диапазон перестройки этого красителя (560 нм–660 нм) в 1,5–2 раза больше, чем для родамина 6Ж в аналогичных условиях. КПД генерации в максимуме перестроечной кривой для всех красителей (в том числе и родамина 6Ж) близок к 30 %.

Для генерации излучения в области 720 нм–900 нм подходят фотостойкие, высокоэффективные (КПД 40 %–50 %) полимерные лазерные среды на основе индолениновых красителей ПК 686, ПК 698 и ПК 742 [95]. Среди родаминовых красителей наибольшей фотостабильностью в полиуретанакрилате обладает родамин 101. Он более чем на порядок фотостабильнее родамина 6Ж.

Авторы работы [52] исследовали полимерные активные элементы на основе эпоксидных полимеров. Генерационные исследования проводились в плоском резонаторе с коэффициентами отражения зеркал 99,5 % и 16 %. Накачка осуществлялась по квазипродольной схеме излучением второй гармоники неодимового лазера с длительностью импульса 50 нс и плотностью энергии от 0,5 Дж/см<sup>2</sup> до 10 Дж/см<sup>2</sup>.

Объектами исследований служили активные элементы на основе матриц УП-612+ГФА и ЭАО+ПБ, окрашенных родамином 6Ж или родамином С. Толщина образцов варьировалась от 3 мм до 12 мм, оптическая плотность — от 2 до 20 при световом диаметре не менее 10 м. Зависимость КПД генерации от плотности энергии накачки для образцов с родамином 6Ж имеет максимум при 1 Дж/см<sup>2</sup> (43 %). Для родамина С КПД равен 20 %. В работе не приводятся данные о ресурсе работы исследованных элементов. Очевидно, он не высок, поскольку эпоксидные полимеры должны обладать низкой лучевой стойкостью при многократном воздействии лазерного излучения.

В работе [86] исследовались генерационные характеристики лазеров на красителях ксантенового ряда, отличающихся типом аниона в молекуле (родамин 6Ж хлорид, родамин 6Ж перхлорат, краситель 11Б), а также на основе оксазина 17, внедренных в модифицирован-

ный полиметилметакрилат. Накачка осуществлялась второй гармоникой излучения неодимового лазера на стекле (длина волны излучения 530 нм) с длительностью импульса 50 нс, а генерация наблюдалась в диапазонах 560 нм÷570 нм и 620 нм÷640 нм соответственно в лазерах ксантенового ряда и оксазине 17.

Активные полимерные элементы имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной от 10 мм до 30 мм и изготавливались путем прецизионной механической обработки торцевых поверхностей [85]. Концентрация красителей варьировалась от  $10^{-5}$  М до  $3 \cdot 10^{-5}$  М. Рабочий диаметр зоны возбуждения элементов составлял 8 мм. Высокая лучевая стойкость элементов обеспечивалась введением в полимер соответствующих модифицирующих добавок [85, 106].

При многократном облучении с плотностью энергии в импульсе 2 Дж/см<sup>2</sup> повреждения элементов не наблюдалось при воздействии  $10^4$  импульсов. Ресурс стабильной работы определялся как количество импульсов  $N_{кр}$ , после которого происходило падение КПД на 20 %. Эксперименты показали, что ресурс стабильной работы элемента существенно зависит как от типа аниона, так и от состава полимерной матрицы. Приводится характер зависимости КПД от числа импульсов генерации. При  $N < N_{кр}$  КПД остается практически постоянным, после чего происходит его резкое падение с дальнейшим ростом числа импульсов.

Авторы объясняют это накоплением в полимерной матрице в процессе облучения неких продуктов, которые существенно ускоряют процесс фоторазложения красителя. Более вероятной причиной такого вида зависимости КПД от числа импульсов представляется постепенный расход растворенного в полимерной матрице молекулярного кислорода на фотосенсибилизированное окисление полимера, после чего начинается эффективное фотовосстановление красителя. Ресурс стабильной работы элемента возрастает с увеличением концентрации красителя.

При исследовании зависимости ресурса стабильной работы элементов от интенсивности излучения накачки было установлено, что в диапазоне плотностей энергии импульса  $W$  от 0,5 Дж/см<sup>2</sup> до 1,4 Дж/см<sup>2</sup> величина  $N_{кр}$  обратно пропорциональна  $W$ . При более высоких значениях  $W$  наблюдается резкое уменьшение  $N_{кр}$  вплоть до  $N_{кр} = 1$ , когда происходит практически полная фотодеструкция красителя за один импульс облучения с плотностью энергии  $W = W_{кр}$ .

Для родамина 6Ж хлорида  $W_{кр} = 1,6$  Дж/см<sup>2</sup>, а для наиболее стойкого красителя 11Б  $W_{кр} = 10$  Дж/см<sup>2</sup>. Из полученных зависимостей следует, что фотодеструкция красителей ксантенового ряда в полимерах происходит главным образом при их двухступенчатом возбуждении на высшие электронные уровни так же, как это имеет место в жид-

Таблица 12

**Генерационные характеристики твердотельных элементов на основе  
модифицированного ПММА с различными красителями**

Краситель	КПД, %	$N_{кр}$ при $W = 1 \text{ Дж/см}^2$
Родамин 6Ж хлорид	28	180
Родамин 6Ж перхлорат	50	50
Родамин 111	48	1100
Краситель 11Б	52	> 2000
Оксазин 17	8	> 1000

костях [19]. Генерационные характеристики твердотельных элементов на основе модифицированного ПММА с различными красителями приведены в табл. 12.

Авторы отмечают, что краситель 11Б более чем в 10 раз устойчивее также и к действию излучения импульсных ламп накачки, чем родамин 6Ж хлорид.

В 1990-е годы работы по усовершенствованию полимерных лазерных элементов на красителях продолжались [36, 94, 206, 207, 208, 213, 222, 230, 232, 241, 249, 255, 267, 272, 273, 281, 227, 309]. Исследования были направлены на повышение лучевой стойкости полимерных матриц и поиск новых полимеров и красителей. Появились новые красители для полимерных матриц [144, 206, 227, 281].

В настоящее время твердотельные элементы приблизились к жидкостным по генерационным характеристикам и фотостабильности при лазерной накачке. Одним из преимуществ лазеров на красителях с твердотельными, в том числе и полимерными, активными элементами перед жидкостными является отсутствие проблем при работе в условиях невесомости [52].

## **4.5 ЛАЗЕРЫ С АКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В СИЛИКАТНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ**

Активные лазерные элементы на красителях в твердотельных матрицах позволяют сочетать достоинства лазеров на органических красителях, такие как высокий квантовый выход, широкая полоса генерации и большой спектральный диапазон поглощения накачки, с технологическими преимуществами твердотельных лазеров а также

с механическими преимуществами твердотельных лазерных сред. Так, например, твердотельные матрицы обладают существенно меньшим температурным коэффициентом преломления, а следовательно, и лучшими термооптическими характеристиками. В качестве матриц в которые вводят органические красители обычно используются либо полимерные матрицы, либо матрицы на основе микропористого стекла.

В работах [58, 108, 137] были исследованы лазеры, построенные на базе активных элементов, изготовленные из пластин пористого стекла, в порах которого находился раствор родомина 6Ж в этаноле.

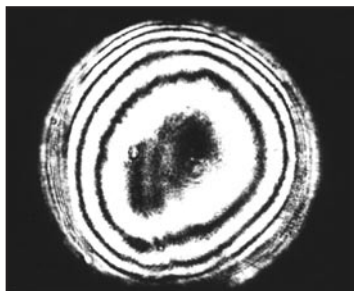
В качестве матриц использовались пористые стекла, изготовленные из промышленного стекла ДВ-1М. Заготовки подвергались полному выщелачиванию в 3Н HCl при температуре  $(323 \pm 1)$  К. Далее пористые образцы промывались в дистиллированной воде, сушились при 400 К в течение 2-х часов и проходили отжиг при температуре не менее 820 К в течение 40 минут.

Введение красителя в пористые стекла осуществлялось посредством адсорбции из растворов красителей, после чего растворитель удалялся путем сушки образцов в термостате. твердотельно-жидкостной активный элемент (ТЖАЭ) представлял собой металлическую цилиндрическую кювету, внутрь которой помещались две пластины из пористого стекла с красителем. Пластины имели вид дисков диаметром 45 мм и толщиной 5 мм каждый. Торцевые поверхности кювет имели окна из стекла К8 со световым диаметром 35 мм. После сборки ТЖАЭ заполнялся этанольным раствором красителя через специальное отверстие, которое затем герметизировалось.

Ниже представлены результаты исследований твердотельно-жидкостных активных элементов (ТЖАЭ). В элементе использовался родамин 6Ж, концентрацию которого варьировали в пределах  $1...5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Оптическое качество активных элементов изучалось при помощи интерференционным способом. На типичной интерферограмме ТЖАЭ, представленной на рис. 22, видно, что на световом диаметре  $\sim 20$  мм на  $\lambda = 632,8$  нм оптические искажения составляют  $-0,1$  полосы.

*Рис. 22.  
Интерферограмма твердотельно-жидкостного активного элемента  
(изображение получено на световом диаметре 35 мм)*



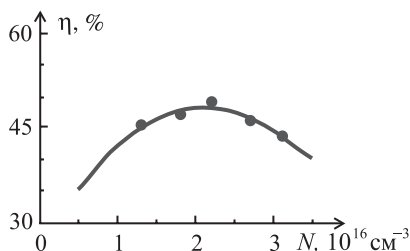


Рис. 23. Зависимости коэффициента преобразования излучения накачки  $\eta$  (по энергии) для ЛПЧ с ТЖАЭ от концентрации. Величина  $\epsilon_H$   $(2,0 \pm 0,2)$  Дж/см<sup>2</sup>

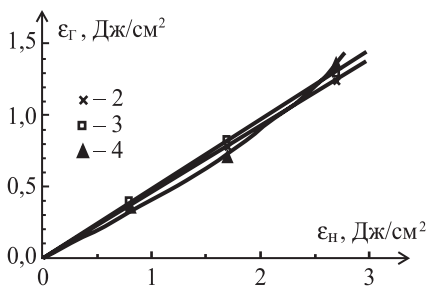


Рис. 24. Зависимости величины  $\epsilon_G$  ЛПЧ (с плоским резонатором) с ТЖАЭ от величины  $\epsilon_H$ . Концентрация растворов красителя в ТЖАЭ: 1)  $1,2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, 2)  $2,0 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>; 3)  $2,7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>; 4)  $2,7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>

Изучались характеристики лазерного преобразователя частоты (ЛПЧ): коэффициент преобразования энергии накачки  $\eta$ , расходимость  $\alpha$  и яркость  $\beta$  излучения. Типичные зависимости коэффициента преобразования ЛПЧ  $\eta$  от концентрации красителя  $N$  представлены на рис. 23. Из него видно, что зависимость  $\eta = f(N)$  имеет немонотонный вид с максимумом при  $N = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Типичные зависимости плотности энергии генерации  $\epsilon_G$  от плотности энергии накачки  $\epsilon_H$  ЛПЧ с активными элементами (АЭ), в которых концентрация красителя была близка к оптимальной, приведены на рис. 24. Из рисунка видно, что численное значение  $\eta$  для ЛПЧ с ТЖАЭ достаточно высоко  $\approx 45\%$  и близко к его значению с ЖАЭ  $\approx 55\%$  (апертура излучения накачки на образце — 10 мм).

При увеличении апертуры накачки до 20 мм при тех же плотностях энергии накачки наблюдалось снижение значений  $\eta$  ЛПЧ с ТЖАЭ до 35...40 %. Значения  $\eta$  ЛПЧ для оптимальных концентраций красителя при работе в режиме одиночных импульсов представлены в табл. 13.

При работе ЛПЧ в периодическом режиме с частотами  $f$  равными 0,1 и 0,2 Гц коэффициент преобразования  $\eta$  ТЖАЭ практически остается постоянным как для плоского, так и для телескопического резонаторов.

Таблица 13

Значения коэффициента преобразования  $\eta$  (%) для ЛПЧ с различными резонаторами и активными элементами

Тип резонатора	ТЖАЭ
Плоский	$45 \pm 5$
Телескопический	$42 \pm 5$

Примечание: Приведенные значения соответствуют апертуре 10 мм и энергии накачки  $(2,0 \pm 0,2)$  Дж.



В случае же растворов за серию из 10 импульсов величина  $\eta$  уменьшается примерно на 10 %. Результаты измерений расходимости  $\alpha$  ЛПЧ в одиночном и периодическом режимах ( $f=0,1$  Гц) приведены в табл. 14.

Из таблицы видно, что при работе в периодическом режиме величина  $\alpha$  в случае ТЖАЭ в плоском резонаторе сохраняется такой же, как и в одиночном режиме (5 угл. минут на уровне половины интенсивности).

Таблица 14

Значения расходимости  $\alpha$  в режиме одиночных импульсов  
( $\alpha$  – в угловых минутах; в скобках  $\alpha \cdot 10^3$  – в радианах) для ЛПЧ

Тип резонатора	ТЖАЭ
Плоский	$45 \pm 5$ ( $1,5 \pm 0,2$ )
Телескопический	$42 \pm 5$ ( $0,40 \pm 0,06$ )

Типичный спектр генерации ЛПЧ с ТЖАЭ представлен на рис. 25 и характеризуется шириной 6 нм по уровню 0,1 с максимумом  $\lambda_m^r = (561 \pm 1)$  нм. Проведенные климатические испытания показали, что ТЖАЭ сохраняют хорошее оптическое качество в диапазоне температур от 223 до 323 К.

В работах [118, 137] проведены исследования лазеров с твердотельными активными элементами.

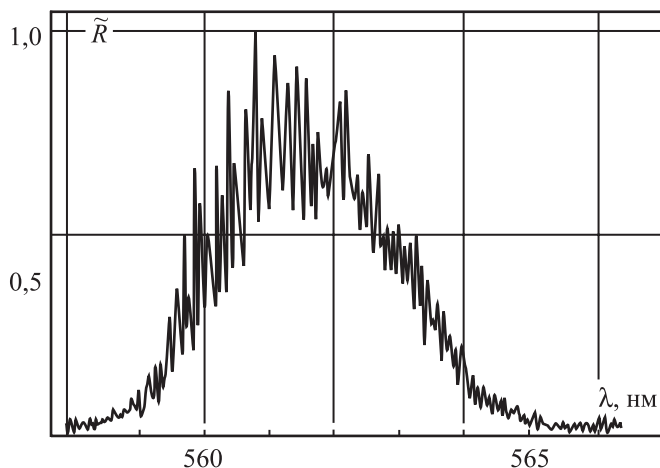
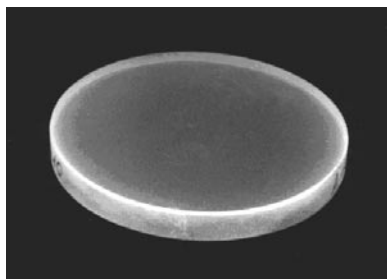


Рис. 25. Спектр генерации преобразователя частоты с плоским резонатором с твердотельно-жидкостным активным элементом (здесь  $\tilde{R}$  – относительная плотность почернения фотопленки)



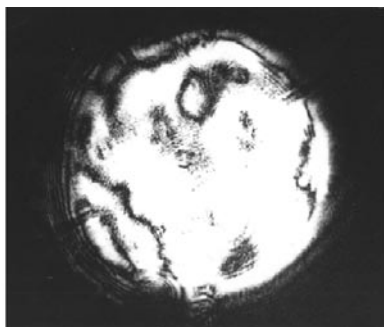
*Рис. 26. Внешний вид твердотельного активного элемента  
(диаметр 45 мм, толщина 5 мм)*

Результаты исследования генерационных характеристик лазерного преобразователя частоты (ЛПЧ) с твердотельным активным элементом (ТАЭ) были получены на образцах, активированных родамином 6Ж. Исследовались ТАЭ, оптические плотности которых составляли величину  $\sim 5,0$  (серии образцов №№ 1 и 2),  $\sim 3,8$  (№№ 3 и 4) и  $\sim 3,0$  (№ 5). Для сравнения использовался жидкостной активный элемент (ЖАЭ), в виде кюветы из стекла К8 с этанольным раствором красителя (толщиной 5 и световым диаметром 50 мм). Оптическая плотность раствора  $D=4,3$ . Внешний вид ТАЭ представлен на рис. 26. Типичные интерферограммы ТАЭ изображены на рис. 27.

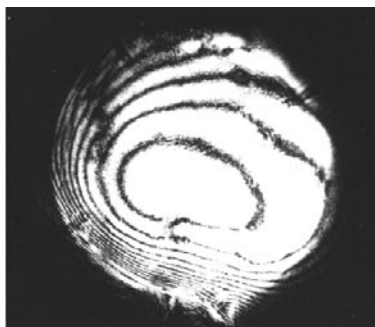
Исследовались зависимости коэффициента преобразования излучения накачки  $\eta$  от плотности энергии накачки  $\epsilon_n$  при различных диаметрах излучения накачки. Типичные зависимости  $\eta(\epsilon_n)$  приведены на рис. 28, на котором для сравнения представлены и аналогичные данные по раствору. Значения  $\eta$  для других образцов приведены в табл. 15.

Из сопоставления зависимостей, изображенных на рис. 24 и 28, видно, что в этих случаях наблюдается разный характер приведенных кривых. Если на первом из них величина  $\eta$  практически не зависит от плотности энергии накачки, то во втором случае зависимость наблюдается. По нашему мнению, это обусловлено следующими причинами. Во втором случае соотношение апертуры пучка накачки  $d$  и толщины образца  $l$  находится в более невыгодном положении  $d/l \sim 1,4$ , что способствует проявлению суперлюминесценции.

Об этом свидетельствует и уменьшение величины  $\eta$  при увеличении  $d$  и соответственно отношения  $d/l$ . В первом же случае условия эксперимента более благоприятны  $d/l \leq 1$ , и при этом влияние суперлюминесценции оказывалось существенно меньше. Таким образом, очевидно, что для снижения влияния суперлюминесценции в ТАЭ необходимо оптимизировать величину отношения  $d/l$  за счет увеличения толщины активного элемента. Поэтому задача создания ТАЭ



а)



б)

Рис. 27. Интерферограммы твердотельных активных элементов — серия №1 (а) и №5 (б). Изображения получены на световом диаметре 40 мм.

Таблица 15

Значения коэффициента преобразования  $\eta$  (%) для различных ТАЭ

$\epsilon_H$ , Дж/см <sup>2</sup>	Серия ТАЭ				
	1	2	3	4	5
1,0	30±3	28±3	40±4	35±3	28±3
3,3	30±3	25±3	35±4	28±3	16±3

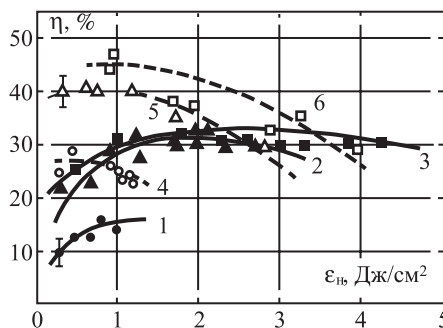


Рис. 28. Зависимости коэффициента преобразования  $\eta$  ЛПЧ с плоским резонатором от плотности энергии накачки для ТАЭ (1–3 — темные значки; серия образцов №1) и ЖАЭ (4–6 — светлые значки). Апертура накачки (в мм): 1, 4 — 19; 2, 5 — 12 и 3, 6 — 7

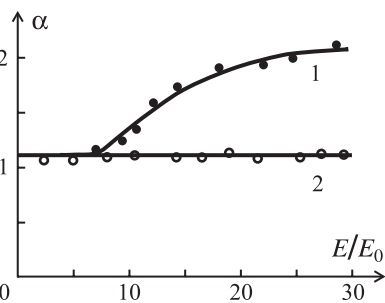


Рис. 29. Связь между угловой шириной излучения  $\alpha$  и относительной энергией накачки  $E/E_0$  ЛПЧ с недисперсионным резонатором в частотном режиме ( $E_0$  — пороговая энергия накачки). В качестве активной среды: 1 — ЖАЭ; 2 — ТАЭ

с толщинами более 5 мм является актуальной, но довольно трудной технологической задачей.

Также исследовались и пространственные характеристики генерации. Величина расходимости  $\alpha$  зависела от апертуры накачки: для серии № 3, например,  $\alpha$  равнялась 1,2 и 2,3 угловым минутам при апертурах накачки 7 и 17 мм соответственно.

Значения  $\alpha$  этого ТАЭ в пределах точности эксперимента совпадают с полученными значениями  $\alpha$  для ЖАЭ. Значения  $\alpha$  для других образцов приведены в табл. 16. Так как в большинстве случаев генерируемое излучение в поперечном сечении представляло эллипс, то расходимость  $\alpha$  характеризуется в таблице двумя значениями (по двум осям эллипса).

Изучение однородности АЭ показало, что они обладают различным оптическим качеством, которое можно характеризовать числом интерференционных полос, которые приведены на рис. 27. В случае серии № 5 наблюдается большое число полос нерегулярной структуры, что свидетельствует о его невысоком оптическом качестве: вариация показателя преломления  $\Delta n$  превышает величину  $\sim 10^{-3}$ , так как сдвиг на одну интерференционную полосу для образцов с толщиной 5 мм соответствует вариации  $\Delta n \approx 10^{-4}$ . В случае другого образца полосы отсутствуют (за исключением периферийной зоны, которая не используется для работы АЭ), и вариация  $\Delta n$  не превышает величины  $10^{-5}$ . Как видно из табл. 15 и 16 полученные значения генерационных характеристик АЭ коррелируют с их оптическим качеством.

На рис. 29 приведены зависимости расходимости  $\alpha$  от относительной энергии накачки  $E/E_0$  ЛПЧ с недисперсионным резонатором ( $E_0$  – пороговая энергия накачки) в частотном режиме с частотой 0,2 Гц. Из него видно, что в этом режиме работы лазерного преобразователя величина  $\alpha$  в случае ТАЭ не меняется, тогда как в случае ЖАЭ – возрастает приблизительно в 2 раза. Для ТАЭ было замечено увеличение расходимости генерации примерно на 30 % только за серию

**Таблица 16**

**Значения  $\alpha$  (угловые минуты, в скобках  $\alpha \cdot 10^4$  – в радианах) для ТАЭ и ЖАЭ при апертуре накачки 7 мм**

ЖАЭ	Серия ТАЭ				
	1	2	3	4	5
1,2×1	1,6×2	3,1×1	1,2×1	1,6×3	2,7×2
2	4	3	2	2	7
(3,6×3,6)	(4,8×7,2)	(9,3×3,9)	(3,6×3,6)	(4,8×9,6)	(8,1×8,1)

из 100 импульсов. Кроме того, измерения показали, что за серию из 100 импульсов коэффициент преобразования остается постоянным, тогда как для ЖАЭ — уменьшается примерно на 50 %.

Типичные спектры генерации ЛПЧ при разной концентрации Р6Ж в активном элементе представлены на рис. 30. Они характеризуются шириной 3,5 нм на уровне 0,1. Кроме того, заметим, что наблюдается батохромный сдвиг положения максимума полосы генерации  $\lambda_m^r$  от концентрации красителя  $N$ . Так, например, при изменении  $N$  в диапазоне  $3,6...6,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  величина  $\lambda_m^r$  меняется от 551 до 559 нм, что качественно совпадает с характером концентрационных зависимостей положения максимума полосы флуоресценции импрегнированных пористых стекол.

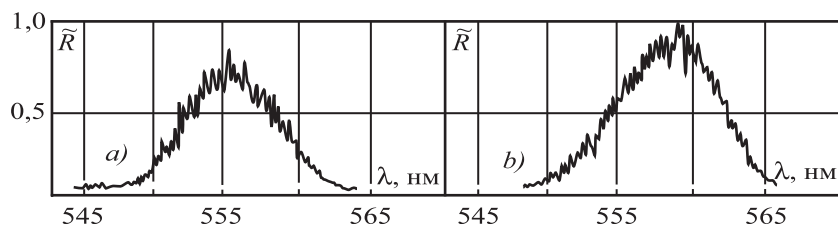


Рис. 30. Спектры генерации лазерного преобразователя частоты с твердотельным активным элементом — серия №4 (а) и серия №2 (б).  
 $\tilde{R}$  — относительная плотность почернения фотопленки

Лучевая прочность ТАЭ оказалась равной  $(7 \pm 1) \text{ Дж/см}^2$ , что значительно выше, чем для большинства полимерных материалов. Проведенные климатические испытания показали, что вариация температуры от 200 до 400 К не приводит к ухудшению оптического качества и работоспособности ТАЭ.

В работе [270] проведено исследование компактного импульсно-периодического лазера с твердотельным элементом на основе пористого стекла с введенным в объем красителем и полимерной иммерсией.

Была выполнена разработка твердотельного активного элемента для компактного перестраиваемого лазера на красителе. Накачка лазера на красителе осуществлялась компактным неодимовым лазером с удвоением частоты. Излучение лазера накачки характеризовалось следующими параметрами:  $\lambda=530 \text{ нм}$ ; энергия импульса излучения накачки — 15 мДж; длительность импульса — 5 нс; диаметр излучения — 8 мм; частота повторения импульсов —  $0,1...0,3 \text{ Гц}$ ; расходимость излучения —  $0,001 \text{ рад}$ .

Оптическая схема перестраиваемого лазера на красителе приведена на рис. 31. Основной пучок излучения лазера накачки I был

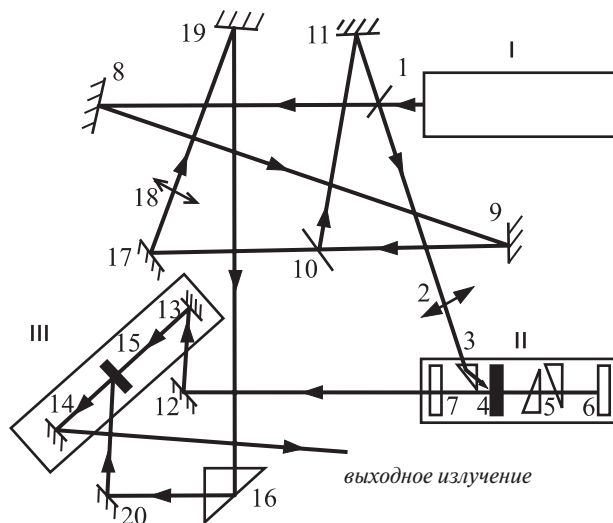


Рис. 31. Схема перестраиваемого лазера на красителе:

*I* – лазер накачки; *II* – формирующий генератор; *III* – усилитель;  
 1, 10 – светоделительные пластинки, 2, 18 – линзы, 3, 16 – поворотные призмы,  
 4, 15 – активные элементы, 5 – линейный телескоп, 6 – дифракционная решетка,  
 7 – выходное зеркало ( $\rho=20\%$ ), 8, 9, 11–14, 17, 19, 20 – зеркала

направлен через поворотную призму (3) на активный элемент (АЭ) (4) (концентрация красителя  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , толщина – 5 мм, угол между осями луча накачки и резонатора  $\sim 6^\circ$ ). Диаметр лазерного пучка накачки на активном элементе был равен приблизительно 100 мкм. Резонатор формирующего генератора включает дифракционную решетку (6) (1200 штр/мм), работающую в автоколлимационном режиме, и выходное зеркало с коэффициентом отражения 20 %. Внутри резонатора помещен линейный телескоп для расширения пучка с минимальной дисперсией. База резонатора равна 12 см.

Для увеличения коэффициента усиления используется схема удлинения импульса накачки. Для этого  $\sim 8\%$  излучения накачки, отраженного светоделительной пластинкой (1), через линзу (2) и поворотную призму (3) попадает на АЭ (4). Дополнительно часть излучения накачки ( $\sim 20\%$ ) падает на АЭ после отражения сигнала от зеркал (8), (9), (11) и светоделительной пластинки (10). Эта схема обеспечивает задержку импульса приблизительно на 3 нс, поэтому длительность импульса на АЭ достигает  $\sim 8$  нс. Такая длительность обеспечивает на базе резонатора 12 см многопроходовой режим генерации (не менее 10 проходов). Импульс генерации усиливается усилителем *III*, состоящем из АЭ (15),

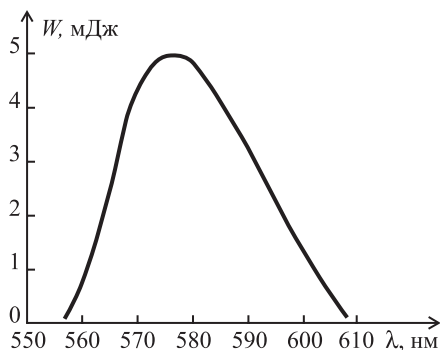


Рис. 32. Перестроечная кривая лазера на красителе

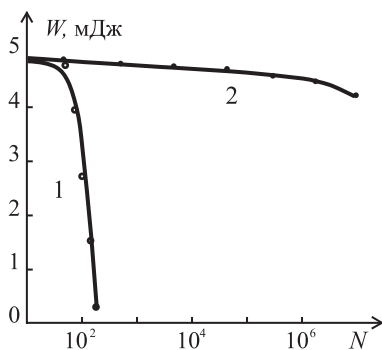


Рис. 33. Зависимости энергии генерации лазера на красителе  $W$  от числа вспышек  $N$

помещенного в резонатор (зеркала (13) и (14)). Возбуждение АЭ обеспечивается импульсом накачки лазера I с соответствующей начальной задержкой, которая обеспечивается отражением луча от зеркал (8), (9), (17), (19), (20) и поворотной призмой (16).

Кривая перестройки излучения изображена на рис. 32. Диапазон перестройки длины волны генерации  $\lambda$  лежит в пределах  $\lambda = 557 \dots 607$  нм с максимумом  $\lambda = 575$  нм. Полуширина этой кривой равнялась 30 нм, что близко к полуширине полосы флуоресценции родамина 6Ж в ПС. Спектральная ширина излучения генерации была  $\Delta\nu = 7 \text{ см}^{-1}$  (приблизительно 0,2 нм).

На рис. 33 представлены зависимости энергии генерации от числа импульсов. Видно, что после 100 вспышек происходит резкая деградация излучения за счет фотообесцвечивания АЭ (кривая 1). В настоящей конструкции предусмотрено смещение АЭ в направлении перпендикулярном оси резонатора. При этом срок службы одного АЭ может быть продлен в  $(D/d)^2$  раза, где  $D$  — диаметр АЭ,  $d$  — диаметр излучения накачки. Так, например, при  $D = 45$  мм и  $d = 10$  мкм общее число вспышек более  $10^7$  без значительного уменьшения энергии генерации.

Как отмечалось выше, в качестве матриц, в которые вводят органические красители, используются не только матрицы на основе микропористого стекла, но и полимерные матрицы.

В работе [25] в качестве матриц для введения красителей использовались перхлорвиниловая основа (ПХВ), диацетат целлюлозы (ДАЦ) и триацетат целлюлозы (ТАЦ). Для использования в ближнем ИК спектральном диапазоне из этих матриц наиболее подходящей является ПХВ основа, поскольку сама матрица обладает меньшими потерями, особенно в диапазоне 1,3 и 1,55 мкм — биологически безо-

пасном диапазоне. Красители, внедряемые в матрицы в этой работе, были полиметиновые красители 3955 и 2681. Накачку этих красителей можно осуществлять излучением YAG-Nd лазера и получать генерацию в диапазоне 1,1–1,25 мкм. Выбором сочетания матрицы и красителя можно варьировать квантовую эффективность, длину волны максимума генерации, ширину спектра.

Для лазеров на красителях довольно остро стоит проблема деградация красителя под действием излучения накачки. Но, выбирая конфигурацию лазерной системы, схему накачки, можно увеличить ресурс работы лазера [94]. Авторы исследовали скорость фоторазложения красителя родамин 6Ж в полиметилметакрилате. Накачка осуществлялась второй гармоникой импульсного YAG-Nd лазера (532 нм). Как показали исследования, при снижении интенсивности накачки менее некоторого порогового значения (в данном случае 0,15 МВт/см<sup>2</sup>) практически не происходит фоторазложения красителя, а также достигается наибольший ресурс работы активного элемента. Коэффициент преобразования накачки за  $1,2 \cdot 10^5$  импульсов снизился менее чем на 1 %, оставаясь довольно высоким порядка 30 %.

С помощью лазеров на красителях в полимерных матрицах возможно получение пикосекундных лазерных импульсов [26]. Авторы использовали красители 2681 и 3493 в перхлорвиниловой смоле. Максимальный достигнутый коэффициент преобразования накачки по энергии составил 3 %. Изменением концентрации красителя авторы осуществляли перестройку максимум длины волны генерации (1,245–1,44 мкм). При этом длительность импульса, соответствовала длительности импульса накачки — 32 пс (для активной среды длиной 6 мм).

Полимерные красители могут вводиться не только в органическую матрицу, но и в неорганическую — такой матрицей служит микропористое кварцевое стекло (МКС). Такое стекло близко по своим механическим свойствам к оптическим стеклам. Но при этом ресурс работы такого активного элемента не превышает  $10^2$ – $10^3$  импульсов [40]. В отличие от МКС полимерные матрицы с оптимальным сочетанием полимер-краситель обладают ресурсом на 1–2 порядка больше, но при этом механические и термооптические характеристики хуже.

Кроме того, полимерным матрицам свойственны краевые эффекты, ухудшающие оптическую однородность. Совмещение нужных параметров можно получить внедрением в МКС окрашенного олигомера с его последующим отверждением [40].

Авторы использовали эпоксиполимер на основе диглицидового эфира камфорной кислоты и метилгексагидрофталевого ангидрида. Спектр генерации лазера, созданного на основе такого активного элемента — МКС с эпоксиполимером, активированным родамином



С, лежал в диапазоне 607–655 нм при КПД – 20 %. Ресурс работы достигал  $10^4$  импульсов.

Существенно больший ресурс был достигнут в работе [205]. Авторы так же использовали МКС, заполненное полимером, активированного красителем. Были исследованы матрицы с красителями пиррометен (Pyromethene) 580, 597, 650 и родамином 11Б. Максимально достигнутая эффективность преобразования энергии накачки была достигнута для пиррометена 597 – 70 %, при ресурсе 60000 импульсов при интенсивности накачки 25 МВт/см<sup>2</sup> и 45000 импульсов при МВт/см<sup>2</sup>. Наибольший ресурс работы был достигнут для родамина 11Б – 100000 импульсов, но при более низкой эффективности порядка 50 %. Размер тестируемого активного элемента составлял 20×14×4 мм.

В работе [288] были исследованы лазеры на основе красителей родамин 700, 800 и Oxazine 725 в полимерной матрице, матрице из пористого кварцевого стекла и органически модифицированного кварца (*organically modified silicate*) (ОМК). Наибольшая эффективность преобразования энергии накачки была у Oxazine 725 в полимерной матрице – 43 % (длина волны 690 нм), наибольшая длина волны была у родамина 800 в МКС – 797 нм, эффективность составила 21 %.

Генерация в видимом диапазоне была получена в лазерах на основе полимерных матриц активированных родамином Б и родамином 6Ж [219]. Накачка осуществлялась второй гармоникой YAG-Nd лазера с модуляцией добротности. Максимум генерации для активного элемента с родамином Б приходился на 594 нм, спектр генерации 585–604 нм, КПД 25 %, для родамина 6Ж соответственно длина волны – 566 нм, спектр 556–575 нм, КПД – 35 %.

Лазерные импульсы короче 500 пс были получены в лазере на основе красителя в эпоксиполимерной матрице при накачке второй гармоникой YAG:Nd лазера с длительностью импульса 14 нс [229]. Измеренная величина температурной отстройки рабочей длины волны составила  $2,3 \cdot 10^{-2}$  нм/К.

Активный элемент в виде пленки из *polyvinil alcohol* [247], активированной красителем coumarine 460, нанесенной на прозрачную стеклянную подложку позволяет получать до 11 % КПД, на длине волны от 454 до 458 нм, в зависимости от концентрации красителя, при этом выходная энергия такого лазера достигает 100 мкДж.

В работе [266] описан лазер на красителе с ламповой накачкой в пластмассовой матрице Agilase Inc., имеющий пластинную конфигурацию (см. рис. 34). Длительность выходного импульса составила 1,5 мкс, энергия в импульсе – 400 мДж, эффективность – 37 % (см. рис. 35). В дальнейшем планировалось увеличить выходную энергию до 1 Дж.

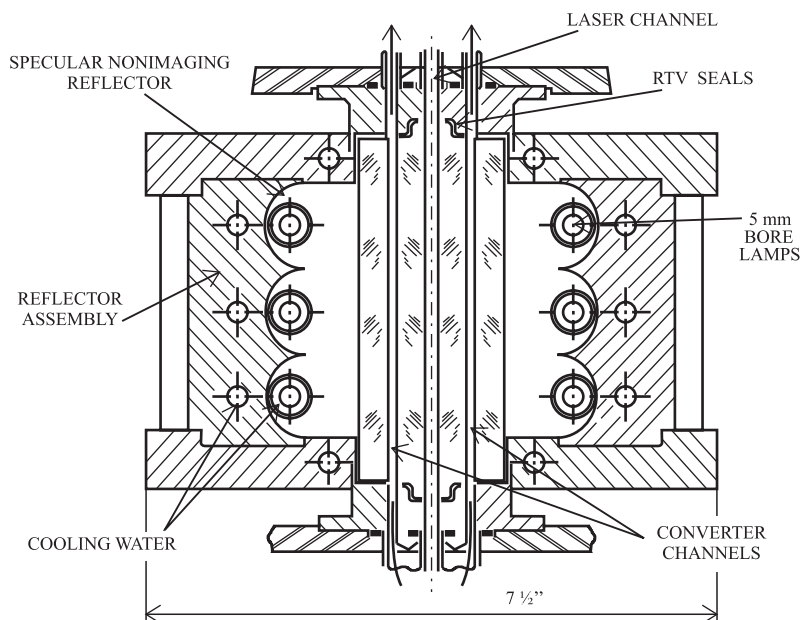


Рис. 34. Конструкция лазера на красителе, введенном в пластмассу Agilase Inc с ламповой накачкой

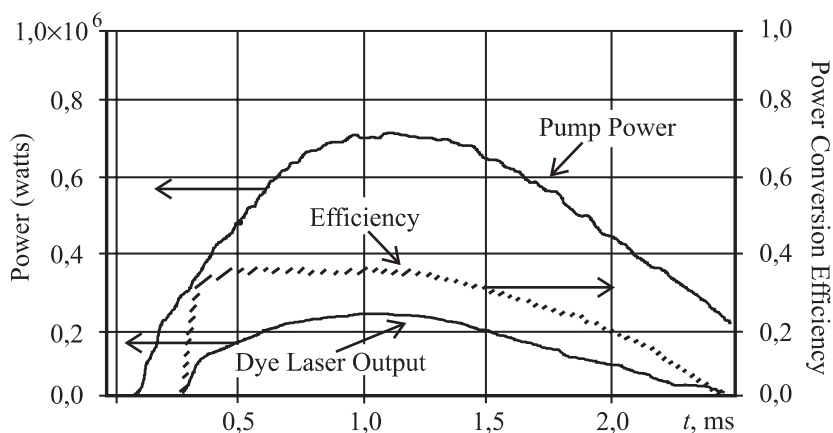


Рис. 35. Эффективность лазера на красителе, введенном в пластмассу Agilase Inc с ламповой накачкой

В последнее время лазерные элементы на красителях в полимерной матрице, выполненные по *sol-gel* технологии, получили широкое распространение. Эта технология позволяет получать элементы различной формы — от стержня до волновода [284]. КПД лазеров на основе таких сред достигает 70 %.

# **ГЛАВА 5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМПУЛЬСНЫХ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ**

## **5.1 ЛАЗЕРЫ НАКАЧКИ**

Из огромного разнообразия твердотельных и газовых импульсных лазеров наиболее часто используются для накачки ЛК лазеры следующих типов: лазеры на АИГ, азотные и эксимерные. Особенно азотного лазера является простота его производства и эксплуатации при низкой стоимости. Именно это качество является причиной долголетнего и стабильного спроса на азотные лазеры, в том числе для накачки ЛК.

В то же время по энергетическим характеристикам излучения ( $P_{\text{имп}} < 10^6$  Вт,  $P_{\text{ср}} < 1$  Вт,  $E_{\text{имп}} < 10^{-2}$  Дж) азотный лазер на порядок уступает лазерам на эксимерных молекулах и АИГ. Поэтому при создании мощных перестраиваемых лазеров основная конкуренция происходит между двумя последними типами источников накачки.

Преимуществом эксимерного лазера является выбор в широких пределах длины волны излучения. При этом УФ-излучение накачки ЛК (например,  $\lambda_n = 308$  нм лазера на ХеСl или  $\lambda_n = 248$  нм лазера на КгF) позволяет получать перестраиваемое излучение в широком диапазоне спектра — от УФ до ближнего ИК ( $\lambda_{\text{ГМАХ}} \approx 1$  мкм), так как практически все красители имеют полосы поглощения в УФ-области спектра.

С другой стороны, применение в эксимерных лазерах таких газов, как хлор и фтор, создает известные проблемы при эксплуатации. Отрицательными факторами являются также высокий уровень электромагнитных помех, вызываемых мощным импульсным разрядом при возбуждении эксимерных сред, и низкая фотохимическая стабильность органических красителей под действием УФ-излучения.

При накачке ЛК коротковолновым излучением лазеров на КгF ( $\lambda_n = 248$  нм) диапазон генерации перестраиваемого лазера начинает-

ся с  $\lambda_T < 300$  нм, но при этом активная среда ЛК быстро деградирует. Поэтому оптимальным по совокупности параметров считается для накачки ЛК лазер на эксимерных молекулах  $\text{XeCl}$ , а расширение диапазона перестраиваемого излучения в УФ-область спектра осуществляют с помощью нелинейно-оптического преобразования в кристаллах. Наиболее используемый кристалл KDP (DKDP) позволяет достичь  $\lambda_{\text{УФ}} > 257$  нм.

При создании коммерческих моделей ЛК используют накачку излучением второй либо третьей гармоники лазера на АИГ ( $\lambda_H = 532$  нм, 355 нм). Накачка третьей гармоникой имеет те же достоинства и недостатки, что и накачка излучением эксимерных лазеров: широкий диапазон длин волн генерации при низкой фотостабильности активных сред. при этом лазер на АИГ невыгодно отличается от эксимерного функциональной сложностью (двойное преобразование частоты во вторую, а затем в третью гармонику).

При накачке ЛК второй гармоникой излучения лазера на АИГ проблема фотостабильности существенно снижается. Кроме того, из-за уменьшения стокового сдвига частоты возрастает эффективность преобразования энергии накачки, достигая для различных красителей 20...40 %. При продольном способе накачки генератора или усилителя на красителях осесимметричное распределение интенсивности излучения лазера на АИГ обеспечивает высокое качество пространственной структуры перестраиваемого излучения, что повышает эффективность нелинейного преобразования частоты в УФ-область спектра.

Оценивая в целом преимущества и недостатки эксимерных и твердотельных лазеров, трудно дать на ближайшие годы однозначный прогноз приоритета тех или иных из них, особенно с появлением новых, высокоэффективных твердотельных сред, таких как галлий-скандий-гадолиниевый гранат и др. Сегодня фирмы, производящие лазеры, предусматривают в своих ЛК возможность накачки от различных источников когерентного излучения, добиваясь универсальности применения ЛК за счет увеличения набора сменных оптических элементов.

## 5.2 ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЙ ЛАЗЕР ЛЖИ-501

Основным звеном, которое задает требования к остальным узлам и элемента, является дисперсионный резонатор. Именно выбор схемы и элементной базы дисперсионного резонатора определяет требуемые для эффективной генерации значения длительности и мощности импульсов излучения накачки, устанавливает предельную мощность

одномодового излучения генератора и соответственно число усиленных каскадов для достижения заданных энергетических характеристик выходного излучения ЛК. Требования к качеству обработки оптических и прецизионных механических деталей перестраиваемого лазера, к структуре и параметрам автоматизированной системе управления лазером также во многом определяются выбором дисперсионных элементов и оптической схемы резонатора ЛК.

На примере отечественного перестраиваемого лазера ЛЖИ-501 проанализируем особенности применения комбинированной внутрирезонаторной дисперсионной системы, включающей призмы, линзовый телескоп, ЭФП в резонаторе с квазипродольным способом накачки.

Перестраиваемый лазер состоит из лазера накачки на АИГ с удвоением частоты (ИЗ-35) с преобразователями частоты излучения в УФ-диапазон спектра. Лазер накачки ЛТИ-401 работает в режиме электрооптической модуляции добротности с частотой следования импульсов до 50 Гц, энергия импульсов излучения 0,2 Дж на длине волны 1064 нм и около 20 мДж на второй гармонике ( $\lambda_n = 532$  нм). Основной режим генерации — многомодовый. Для осуществления одномодовой генерации в комплект лазера входит набор сменных узлов, однако при переходе к одномодовому режиму энергия импульсов излучения существенно уменьшается.

В качестве дисперсионных элементов в лазере ЛЖИ-501 выбраны призмы. В отличие от дифракционной решетки, призма в видимом диапазоне спектра обладает малой угловой дисперсией, поэтому для достижения ширины линии генерации  $\delta\lambda_r \sim 0,01$  нм (типичное значение для «классических» схем ЛК типа схемы Хэнша [248]) в резонатор ЛЖИ-501 пришлось ввести четыре дисперсионные призмы из стекла ТФ-5 и дополнительно к ним 4-кратный линзовый телескоп Галилея с широкополосным просветлением и ЭФП.

Эталон с базой  $d = 1$  мм при коэффициентах отражения широкополосных покрытий  $R = 78$  % реально имеет резкость  $F \approx 10$  и при установке в коллимированном пучке за телескопом обеспечивает сужение ширины линии генерации на порядок (от 0,05...0,1 до 0,005...0,01 нм). Прецизионная подстройка длины волны генерации ЛК осуществляется поворотом ЭФП.

Перестройка  $\lambda_r$  в широких пределах осуществляется в ЛЖИ-501 поворотом призмы, ближайшей к телескопу. Такой способ обеспечивает более плавную перестройку длины волны, чем поворот зеркала резонатора. Суммарные оптические потери всех элементов в резонаторе ЛЖИ-501 не превышают 10...20 %, то есть примерно вдвое ниже, чем при использовании обычной дифракционной решетки.

Применение комбинированной дисперсионной системы из четырех призм, телескопа и эталона привело к увеличению оптической длины резонатора ЛЖИ-501 до  $L_p \approx 50$  см. Известно, что увеличение оптической длины резонатора — один из существенных факторов снижения эффективности генерации импульсного ЛК, особенно на краях диапазона перестройки. Это обстоятельство потребовало создания специализированного лазера на АИГ (ЛТИ-401) с оптической длиной резонатора около 1 м.

В результате увеличения длительности импульса накачки до 20 нс увеличилось число обходов резонатора за время длительности накачки. Последнее позволило расширить диапазон перестройки. Использование набора красителей (родамин 6Ж, родамин С, Ф160, оксазин 1) позволяет осуществлять плавную перестройку длины волны генерации в диапазоне 550–750 нм. Использование нелинейно-оптического преобразования частоты ЛК на основе кристалла KDP (генерация второй гармоники, генерация суммарных частот) сдвигает область перестройки в диапазон 210–450 нм.

## 5.3 ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ЛАЗЕРЫ СЕРИИ ВЛ

Лазеры серии ВЛ построены по схеме генератор — усилитель и оптимизированы для накачки мощным УФ-излучением эксимерного лазера (XeCl лазер типа ЭЛИ:  $E_n \approx 100 \dots 150$  мДж). Известно [231], что при УФ-накачке оптимальным является поперечный способ накачки в ЛК, который для лазеров типа ВЛ удобен еще и тем, что излучение эксимерного лазера имеет пучок в виде вытянутого прямоугольника в поперечном сечении.

Основной дисперсионный элемент в резонаторе лазеров серии ВЛ — дифракционная решетка, установленная в автоколлимационном режиме. В модели ВЛ-4 она имеет 1200 штрих/1 мм и работает в первом порядке дифракции, в модели ВЛ-18 — 600 штрих/1 мм и работает в высоких (3...8) порядках дифракции.

При больших углах падения излучения дифракционная решетка имеет высокую угловую дисперсию и обеспечивает малую ширину линии, высокую точность перестройки длины волны излучения. Поэтому дисперсионный резонатор на основе дифракционной решетки используется не только в лазерах серии ВЛ, но с различными модификациями в большинстве современных коммерческих моделей импульсных ЛК.

Для получения узкой линии генерации в резонаторе ЛК перед решеткой устанавливают расширитель пучка, например в классической

схеме Хэнша — линзовый ахроматизированный телескоп. В лазерах серии ВЛ используют модифицированную схему Хэнша, заменив телескоп на призмный расширитель пучка.

Преимущества призмного телескопа заключаются в простоте его изготовления, поляризующих свойствах и в том, что можно достичь расширения пучка в десять раз в оптической схеме с малой оптической длиной (единицы сантиметров). Так, в лазерах ВЛ-4 и ВЛ-10 установлен 40-кратный расширитель из четырех кварцевых призм, в модели ВЛ-18 — 100-кратный из пяти призм. Суммарное пропускание телескопа с просветленными гранями призм составляет для рабочей поляризации не менее 50 %. Оптическая длина резонатора ЛК не превышает 20...25 см.

Сохраняя малую оптическую длину резонатора, можно обеспечить более чем 100-кратное расширение пучка, однако с увеличением сечения пучка существенно снижается стабильность длины волны излучения (сильнее сказываются механические нестабильности элементов резонатора).

Сканирование длины волны излучения ЛК осуществляется поворотом дифракционной решетки с помощью фазового электропривода. Синусный механизм обеспечивает линейную зависимость длины волны от количества шагов двигателя. В лазере ВЛ-18 механизм поворота решетки имеет прецизионную кварцевую направляющую и безлюфтовые передачи (используются двоярные подпружиненные шестерни), в результате точность перестройки во всем диапазоне углов 40...70° составляет не хуже  $\pm 5''$ . В длинах волн генерации ЛК это соответствует  $\pm 0,02$  нм в диапазоне 330...950 нм.

Дополнительным спектральным селектором в лазерах серии ВЛ, как и в большинстве импульсных ЛК, является ЭФП. В лазерах ВЛ-4, ВЛ-10 и ВЛ-18 устанавливаются монолитные кварцевые эталоны с базами 0,66, 2 и 5 мм соответственно. ЭФП с резкостью 15° обеспечивает дополнительное сужение линии генерации на порядок. В ВЛ-18  $\delta\lambda_r < 10^{-3}$  нм, что соответствует одной — двум продольным модам генерации.

В лазере ВЛ-4 точная подстройка и сканирование длины волны осуществляются поворотом эталона с помощью «ручного» привода, в ВЛ-18 использован шаговый электропривод с прецизионной оптомеханической системой установки начального положения и микропроцессорным управлением. В результате абсолютная точность настройки длины волны излучения составляет не хуже  $\pm 0,05$  нм, минимальный шаг сканирования и воспроизводимость составляют  $2 \cdot 10^{-4}$  нм (без эталона шаг и воспроизводимость  $2 \cdot 10^{-3}$  нм).

Схема генератора в модели ВЛ-18 отличается от предыдущих использованием двух идентичных дифракционных решеток, уста-



новленных под некоторым углом друг к другу на одной оси поворота. Резонатор образован одной из этих решеток и гранью оборотной стороны призмы, установленной на месте выходного зеркала генератора. На эту грань нанесено широкополосное частично отражающее покрытие.

Прошедшее через оборотную призму излучение падает на дополнительную дифракционную решетку, которая служит спектральной развязкой генератора от усилителя и значительно снижает свержлюминесцентный фон на выходе ЛК.

В лазерах ВЛ-4 и ВЛ-10 использован один усилительный каскад, в лазере ВЛ-18, рассчитанном на более высокие мощности накачки (до 10 МВт), — двухкаскадный усилитель. Доля энергии накачки генератора составляет во всех обсуждаемых моделях ЛК около 8 % от накачки первого усилителя. При невысокой (единицы процентов) эффективности преобразования накачки в генераторе использование усилителей позволяет увеличивать общий КПД лазера до 15 %. Кювета имеет длину 20 мм в генераторе и предварительном усилителе.

Во втором усилителе используется кювета длиной 40 мм, боковая грань кюветы просветлена для излучения накачки. Паразитная генерация от передних и задних (по оптической оси генератора ЛК) граней кювет устраняется с помощью широкополосного просветления этих граней и наклона кюветы на угол около  $5^\circ$  к оси резонатора. Перед окончательным усилителем в лазере ВЛ-18 установлен 2,5 кратный линзовый телескоп для согласования сечения пучка усиливаемого излучения с сечением возбужденной области красителя.

Растворы красителей прокачиваются через каждую кювету автономными помпами с герметичным приводом через магнитные муфты. Смена рабочих сред осуществляется заменой кювет вместе с помпами. Автономность системы прокачки каждой кюветы позволяет независимо оптимизировать концентрацию красителя в генераторе и в усилительных каскадах, что в некоторых случаях позволяет повышать эффективность преобразования энергии излучения накачки.

В оптических схемах ВЛ лазеров прослеживается развитие представлений разработчиков лазеров о необходимости временной задержки импульсов накачки усилителей относительно накачки генератора. Так, в модели ВЛ-4 задержка отсутствует. Это должно приводить к снижению эффективности преобразования накачки в периферийных областях диапазонов генерации красителей и к повышению широкополосного фона в излучении ЛК из-за развития одно- и особенно двухпроходовой суперлюминесценции в усилителе. В ВЛ-10 введена линия задержки длиной 90 см, в ВЛ-18 длина линии задержки уже достигает 140 см. Это обеспечивает задержку накачки усилителей

на время 5 нс, достаточное для развития генерации в большей части диапазона генерации каждого красителя.

## **5.4 ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ЛАЗЕРЫ ЛЖИ-504, ЛЖИ-507**

Промышленные лазеры ЛЖИ-504 и ЛЖИ-507 предназначены для генерации перестраиваемого узкополосного излучения с высокой частотой следования импульсов. Использование лазера на парах меди для возбуждения растворов красителей в лазере ЛЖИ-504 позволяет получать высокие значения средней мощности излучения. В ЛЖИ-507 для накачки применяется мощный азотный лазер. В обоих приборах использован модифицированный вариант оптической схемы Хэнша и поперечный способ накачки.

В приборе ЛЖИ-507 дисперсионный резонатор ЛК образован дифракционной решеткой 1200 штрих/1 мм, телескопической системой из шести призм, кюветой с красителем и выходным зеркалом, выполненным в форме клина. Излучение азотного лазера с помощью системы зеркал распределяется между генератором и усилителем в соотношении 1:3, оптимальном при мощности накачки около 600 кВт. На усилитель импульс накачки поступает с задержкой относительно генератора. Эта схема аналогична рассмотренной выше схеме лазера ВЛ-10 и является типичной для ЛК с накачкой от импульсных газовых лазеров мощностью от сотен киловатт до единиц мегаватт.

Для эффективной генерации в широком спектральном диапазоне в ЛК предусмотрена замена основных оптических элементов, один комплект которых оптимизирован для УФ-области спектра, другой для видимой и ближней инфракрасной. Так, в комплекте лазера ЛЖИ-507 имеются две дифракционные решетки с коэффициентом отражения около 80 % в первом порядке на длинах волн 450 и 600 нм, а также две телескопические системы: 10-кратная из кварцевого стекла КУ-1 для области 360...550 нм и 27-кратная из стекла ТФ-4 для области 550...800 нм с соответствующими просветляющими покрытиями. Смена активных сред может осуществляться как заменой кювет, так и путем промывки гидросистемы и заполнения ее новым раствором красителя.

Перестраиваемый лазер ЛЖИ-504, работающий с накачкой от лазера на парах меди, выполнен по однокаскадной схеме, так как излучение медного лазера характеризуется не столь высокой импульсной мощностью, но высокими значениями средней мощности и частоты

следования импульсов. При накачке ЛЖИ-504 излучением азотного лазера средняя мощность перестраиваемого излучения в видимой области спектра составляет 10...20 мВт.

При накачке от лазера на парах меди средняя мощность перестраиваемого излучения возрастает на порядок (спектральные зависимости мощности излучения лазера ЛЖИ-504 и параметры лазеров накачки приведены в [74]).

В резонаторе ЛК предусмотрена возможность установки ЭФП с базой 5 мм для уменьшения ширины линии излучения до  $0,04 \text{ см}^{-1}$ . Эталон устанавливается между призмами телескопической системы. Этим достигается компромисс между необходимостью установки ЭФП в пучке с малой расходимостью и резко возрастающими технологическими требованиями к изготовлению эталона, если устанавливать его за телескопом.

## 5.5 ЗАРУБЕЖНЫЕ МОДЕЛИ ЛК

Рассмотрим некоторые модели в качестве примера реализации различных оптических схем ЛК и других характерных технических решений.

В 1975 г. был создан ЛК фирмы *Lambda Physik* (FL-1000). Оптическая схема этого лазера весьма проста: в резонаторе использовалась голографическая дифракционная решетка 1800 штрих/1 мм без телескопа, ширина линии излучения составляла десятые доли нанометра. Накачка ЛК осуществлялась от азотного лазера поперечным способом. С появлением более мощных источников излучения накачки, прежде всего эксимерных лазеров, фирма выпустила более совершенную модель ЛК FL-2000.

Дисперсионный резонатор был построен по классической схеме Хэнша: дифракционная решетка и ахроматизированный линзовый телескоп Галилея. При 25-кратном увеличении телескопа и использовании голографической решетки 2440 штрих/1 мм достигалась ширина линии излучения  $\delta\lambda_{\Gamma} \approx 10^{-2} \text{ нм}$  даже при коротких импульсах накачки ( $\tau_{\text{и}} = 4 \text{ нс}$  при накачке от азотного лазера).

Уменьшение ширины линии генерации еще на порядок осуществлялось введением ЭФП в резонатор. При накачке от эксимерного лазера либо лазера на АИГ применялся каскад от одного-двух усилителей, накачка которых производилась с задержкой во времени относительно накачки генератора для повышения эффективности преобразования накачки и снижения суперлюминесценции.

В моделях лазеров *Lambda Physik*: FL-2001, -2002, FL-3001, -3002 используется расширение падающего на решетку пучка на призме, грань которой имеет малый угол относительно излучения. Решетка 600 штрих/1 мм работает в автоколлимационном режиме. Такая схема привлекает не только своей простотой, но и отсутствием необходимости смены дифракционных решеток, поскольку спектральный диапазон перестройки от 320 до 970 нм перекрывается в такой схеме использованием единственной решетки.

Базовая оптическая схема ЛК была модифицирована при создании лазеров серии FL-2001, -2002. Первое усовершенствование схемы заключалось в снижении потерь в резонаторе ЛК. Действительно, при скользющем падении излучения на грань призмы потери составляют десятки процентов, резко возрастаая с ростом коэффициента расширения ( $K_p \approx 60$ ) пучка.

Естественно желание перевести эти потери из вредных в полезные. Для этого выходное зеркало заменяется на 100 %-ое, а выходным излучением резонатора ЛК является отражённый от призмы пучок. Но при такой схеме резко возрастает широкополосный суперлюминесцентный фон в излучении ЛК. Эта проблема в лазерах FL-2001, -2002 решена простым и оригинальным способом: решетка и призма расположены друг относительно друга так, что отражённый от призмы выходной пучок излучения ЛК прежде, чем попасть на усилитель, отражается от дифракционной решётки.

Таким образом осуществляется развязка между генератором и усилителем. Синхронная перестройка углов наклона дисперсионных элементов в генераторе и фильтрующем устройстве гарантируется тем, что в качестве обоих дисперсионных элементов служит одна и та же дифракционная решётка.

В результате применения выходного спектрального фильтра и оптимальной задержки накачки усилителей уровень широкополосного фона в излучении лазеров данного типа составляет  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  от мощности и узкополосной генерации.

Лазеры FL-3001, -3002 отличаются от FL-2001, -2002 дополнительными каскадами усиления и введением конфокального ЭФП между усилителями. Долговременная стабильность длины волны излучения обеспечивается помещением основных дисперсионных элементов и ЭФП в термостатированные объемы со стабилизацией давления. Использование нелинейных кристаллов и преобразователей на эффекте ВКР в газах позволяет перестраивать излучение лазеров FL в диапазоне 300–1000 нм.

Максимальной технической простотой при достаточно высоких спектральных характеристиках излучения ( $\delta\lambda \sim 10^{-3} \dots 10^{-2}$  нм) обладает

схема ЛК со скользящим (угол более  $89^\circ$ ) падением излучения на дифракционную решетку, которая использована, в частности, в лазерах фирмы *Quantel Int.* В этой схеме число оптических элементов в резонаторе ЛК сведено до минимума, что немаловажно для производства лазеров, так как внутрирезонаторные оптические элементы ЛК являются изделиями высокой технологической сложности.

Точность обработки поверхностей оптических элементов в лазерах ведущих фирм достигает  $\lambda_T/100$ , а поверхности внутрирезонаторных эталонов обрабатывают вплоть до  $\lambda_T/200$  при световом диаметре 1 см.

Почему же схема со «скользящим» падением не вытеснила другие, более сложные схемы резонатора в промышленных ЛК? Прежде всего, по-видимому, из-за низкой дифракционной эффективности решёток при большом угле падения излучения, приводящей к высоким потерям в резонаторе и, как следствие, к низкой ( $\eta \sim 1...5\%$ ) эффективности и ограниченному диапазону длин волн генерации каждого красителя.

Для того чтобы уменьшить суперлюминесцентный фон в излучении ЛК, фирма *Quantel Int.* использует в своём лазере Datachrom-5000 схему резонатора, в которой излучения генерации и суперлюминесценции выходят из активной среды под углом друг к другу.

## 5.6 ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ЛАЗЕРЫ С АКУСТООПТИЧЕСКИМ УПРАВЛЕНИЕМ

подавляющее большинство коммерческих ЛК построены на основе классических дисперсионных оптических элементов — призм, дифракционных решёток. Переход от нарезных дифракционных решёток к голографическим повышает спектральную избирательность резонатора, но не меняет традиционного для спектральных приборов оптомеханического способа управления длиной волны излучения.

В перестраиваемых лазерах задача обеспечения точности настройки и стабильности волны излучения ещё более трудна, чем в обычной спектральной аппаратуре, из-за многопроходowego сужения ширины линии генерации. Это обстоятельство дополнительно повышает требования к прецизионным механическим узлам и электроприводам управления дисперсионными элементами (требуется секундные точности поворота и контроля положения механизмов перестройки).

Поэтому особый интерес представляют поиски методов управления длиной волны излучения ДК с априорной (программируемой) перестройкой без использования прецизионной механики. Таким методом является акустооптическое управление [192].

В режиме сканирования длины волны спектральные приборы с акустооптическим управлением не имеют, вообще говоря, принципиальных преимуществ в быстродействии по сравнению с традиционными дифракционными приборами. Однако акустооптические устройства дают уникальную возможность программируемого переключения длины волны по всему рабочему диапазону за время между импульсами излучения. Это существенно расширяет алгоритмические возможности применения ЛК при создании спектрально-аналитической аппаратуры.

Действительно, сканирование спектра излучения применяется в основном в спектроскопических исследованиях, в то время как в большинстве рутинных аналитических измерений требуется настройка лазера и монохроматора на известные заданные длины волн.

Быстрое и точное переключение длины волны лазерного излучения вместо сканирования существенно сокращает время спектральных измерений. Это особенно важно при анализе динамических процессов, сопровождающихся количественными изменениями анализируемых веществ либо изменениями состава вещества, например при флуоресцентном и КАРС-анализе процессов горения, контроле плазмохимических и фотохимических процессов и т. п.

При заданном времени анализа быстрая дискретная перестройка спектрального прибора позволяет повысить время накопления сигналов на каждой длине волны. В результате оптические сигналы лучше выделяются на фоне шумов. Определенный интерес представляет возможность генерации одновременно нескольких длин волн излучения при подаче нескольких управляющих частот на акустооптический элемент, расположенный в резонаторе ЛК.

В качестве элемента управления длиной волны излучения ЛК может применяться как акустооптический фильтр, так и акустооптический дефлектор в сочетании с дифракционной решёткой [16]. В первом случае ширина линии генерации ЛК достигает порядка 0,1 нм, во втором — может быть существенно меньше (определяется дисперсионными свойствами решётки).

Однако число разрешаемых значений длины волны излучения при использовании акустооптических элементов составляет, как правило, не более  $10^3$ .

Поэтому при создании ЛК с акустооптическим управлением приходится делать выбор: либо «электронная» перестройка длины волны во всём диапазоне генерации красителей, но при сравнительно низких спектральных характеристиках (0,1 нм), либо генерация узкополосного излучения с перестройкой в ограниченном (пропорционально уменьшению) диапазоне длин волн.

В качестве примера рассмотрим лазер СП-70. Основными функциональными элементами дисперсионного резонатора в данном лазере являются акустооптический дефлектор и голографический селектор. Грубая перестройка длины волны излучения ЛК производится механическим поворотом селектора на дискретные углы вокруг оси, перпендикулярной плоскости угловой дисперсии. Поворот осуществляется с помощью шагового электропривода. Сканирование либо кодирование длины волны излучения в пределах 12 нм осуществляется акустооптическим дефлектором, который управляет углом падения луча на голографический селектор.

При этом воспроизводимость настройки длины волны излучения составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  нм при ширине линии генерации  $5 \cdot 10^{-3}$  нм. Для управления акустооптическим дефлектором лазера СП-70 необходим высокочастотный генератор с выходной мощностью 1 Вт, полосой рабочих частот 50...150 МГц и относительной стабильностью частоты  $10^{-5}$ .

Первым «коммерческим» отечественным перестраиваемым лазером с акустооптическим управлением является лазер ЛЖИ-506 [54].

В состав перестраиваемого лазера входят: импульсный лазер на АИГ ЛТИ-403 с преобразованием частоты излучения во вторую гармонику, перестраиваемый излучатель на растворах органических красителей ИЗ-61 и перестраиваемый преобразователь частоты на нелинейных кристаллах.

Излучение второй гармоники лазера на АИГ ( $\lambda = 532$  нм) используется для накачки перестраиваемого излучателя ИЗ-61 на красителях. В ЛК применяется трехканальная кювета, через каждый канал которой прокачиваются различные растворы красителей, суммарный диапазон генерации которых составляет 550...680 нм. Прокачка растворов осуществляется с помощью герметичного трехсекционного вихревого насоса. Переключение диапазонов генерации ЛК производится вертикальным перемещением трехканальной кюветы с помощью электропривода, при этом микропроцессорная система управлением лазером обеспечивает автоматический выбор и переключение генерирующих сред в зависимости от заданного диапазона перестройки ЛК.

Помимо акустооптического управления длиной волны излучения лазер ЛЖИ-506 имеет ряд других особенностей. Генерация и усиление перестраиваемого излучения осуществляются в одной и той же кювете с раствором красителя при квазипродольном способе накачки. Выведенное из резонатора излучение ЛК возвращается в кювету для усиления под углом к оптической оси резонатора, навстречу этому лучу под малым углом вводится излучение накачки. Перед тем как попасть в кювету с красителем для усиления, пучок излучения ЛК расширяется — это сделано для того, чтобы согласовать диаметры пучков генерации и накачки.



В качестве дисперсионного элемента в резонаторе излучателя ИЗ-61 использован акустооптический фильтр из кристаллического кварца длиной 8 см с коллинеарным взаимодействием световых и акустических волн. Полоса пропускания такого фильтра на полувысоте составляет в видимом диапазоне спектра 0,5 нм, что обеспечивает ширину линии генерации ЛК около 0,15 нм. Роль скрещенных поляризаторов выполняют скошенные грани кристалла АОФ, на которых пучки с разной поляризацией преломляются так, что угол между ними составляет около  $40^\circ$ .

Для получения перестраиваемого излучения в УФ-области спектра в лазере ЛЖИ-506 использовано нелинейно-оптическое преобразование частоты видимого излучения ЛК в кристаллах KDP методом генерации второй гармоники и суммарной частоты. Угловое положение нелинейных кристаллах изменяется программно-управляемым шаговым электроприводом синхронно с перестройкой длины волны излучения ЛК.

Управление длиной волны в лазере ЛЖИ-506 осуществляется с помощью специализированных блоков: сканирующего синтезатора частоты ССЧ-1 и генератора напряжения ГН-45-65. Синтезатор формирует непрерывный сигнал амплитудой 0,7...1 В (на нагрузке 50 Ом), частоты которого изменяется по заданной программе в диапазоне 40...100 МГц с дискретностью 1 кГц. Данный диапазон управляющих частот АОФ соответствует перестройке длины волны генерации ЛК 370 ...800 нм (в ЛЖИ-506 используется более узкий диапазон 550...680 нм). Дискретность 1 кГц обеспечивает шаг перестройки длины волны на порядок меньше ширины линии излучения.

Генератор напряжения ГН-45-65 усиливает выходной ВЧ-сигнал синтезатора до необходимой мощности 15...20 Вт в диапазоне частот 45...56 МГц, осуществляет амплитудно-импульсную модуляцию с длительностью импульсов ВЧ-сигнала 300 мкс синхронно с импульсами генерации лазера накачки. Средняя мощность управляющего сигнала, рассеиваемая в акустооптическом фильтре, не превышает 0,5 Вт.

Для программного управления длиной волны излучения ЛК в видимом и УФ-диапазоне спектра необходимо исключить влияние температурных изменений окружающей среды на перестроечные зависимости акустооптического фильтра и нелинейных кристаллов. Для этого в лазере ЛЖИ-506 используются малогабаритные термостаты, выполненные в виде печатных плат размером 60х35х14 мм, которые устанавливаются непосредственно на держателях термостатируемых кристаллов. Оперативный контроль каждого импульса излучения основной частоты и второй гармоники лазера на АИГ, а также перестраиваемого излучения видимого и УФ-диапазонов производится двумя двухканальными индикаторами энергии ИЭ-6 с комплектом фотоприемников на основе кремниевых фотодиодов со светофильтрами.



## **ГЛАВА 6. ПУТИ КОМПЕНСАЦИИ ФОТОРАСПАДА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ**

### **6.1 ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ПРОКАЧКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ**

Использование системы циркуляции раствора лазерного красителя позволяет кардинальным образом увеличить ресурс работы лазеров на красителях. При этом появляются следующие возможности увеличения ресурса работы активной среды.

Во-первых, в систему циркуляции может быть включена достаточно большая емкость с раствором лазерного красителя, объем которой ограничен лишь эксплуатационными требованиями. При заданной удельной энергетической нагрузке на единицу объема раствора красителя это позволяет повысить ресурс работы лазерного раствора во столько раз, во сколько общий объем системы циркуляции превышает объем кюветы с раствором красителя.

Во-вторых, система циркуляции позволяет даже при небольшом объеме циркулирующего в ней раствора красителя использовать различного рода дозаторы лазерного красителя для поддержания его рабочей концентрации в активной жидкости на заданном уровне, несмотря на фотораспад красителя в процессе работы лазера. Резервный краситель при этом может храниться в виде концентрированного раствора, имеющего вследствие этого небольшой объем, или на поверхности адсорбента с большой удельной площадью поверхности и высоким значением константы равновесия между концентрацией красителя на адсорбенте и рабочей концентрацией лазерного раствора. В случае многих катионных красителей (ксантеновых, оксазиновых и др.) таким адсорбентом может быть, в частности, микропористое стекло.

Третий путь использования системы циркуляции для увеличения ресурса работы лазерной жидкости связан с возможностью удаления из нее продуктов распада красителя и растворителя под действием излучения накачки и генерации. Рассмотрим более детально эту возможность ввиду ее важности.

Известно, что продукты фотолиза лазерных красителей, полосы поглощения которых сдвинуты в длинноволновую область по отношению к полосе поглощения исходного красителя, вносят большой вклад в ухудшение генерационных характеристик лазеров на красителях в процессе наработки, поскольку поглощают излучение их генерации [156, 189]. Особенно велика их роль в лазерах с ламповой накачкой, которые характеризуются меньшим коэффициентом усиления света в активной среде при большей длине активного элемента.

В качестве примера можно привести широко применяемые в лазерах на красителях 7-алкиламинокумарины, в которых такие фотопродукты образуются при превращении замещающих групп. В работе [308] показано, что определяющую роль в ухудшении параметров генерации лазерной среды на основе кумарина 1 играет накопление продукта 4-карбокси-7-диэтиламинокумарины, поглощающего излучение в области генерации кумарина 1. В этой же работе впервые было предложено для увеличения ресурса работы раствора лазерного красителя использовать адсорбцию образующегося в растворе фотопродукта с помощью оксида алюминия.

Эта идея нашла применение в работах [169–171], где было показано, что включение в систему циркуляции лазера на красителях фильтра, содержащего безводный оксид алюминия, приводит к существенному увеличению долговечности лазерного раствора. В работе [169] исследовались причины падения КПД лазера с этанольным раствором родамина 6Ж в качестве активной среды. Энергия импульса накачки двумя прямыми импульсными лампами ИФП-5000 составляла 1,6 кДж при длительности 10 мкс, энергия генерации — до 5 Дж.

Было обнаружено, что предварительное облучение этанола без применения светофильтров приводит практически к такому же падению энергии генерации растворенного после этого в нем родамина 6G, как и облучение самого раствора в тех же условиях. Было установлено, что основной причиной падения энергии генерации в обоих случаях является образование уксусной и муравьиной кислот. Добавление этих кислот в исходный раствор красителя в тех же количествах, которые появляются в нем при облучении, приводит к такому же падению энергии генерации.

Очистка растворителя или раствора красителя от этих кислот с помощью фильтра из оксида алюминия приводит к восстановлению энергии генерации до исходного уровня. Фильтр позволяет удалять и продукты фотопревращения родамина 6G, образующиеся в присутствии кислот и воды под действием УФ излучения накачки.

Наиболее вредным продуктом авторы считают оседающее на оксиде алюминия темное смолообразное вещество, которое удаётся удалить

лишь с помощью неорганических кислот. Без фильтрации генерация пропадала после 10 импульсов облучения, а в случае использования фильтра в системе циркуляции эффективность генерации при этом практически не изменялась. Аналогичный эффект был получен для этанольных растворов крезилвиолета и 7-ацетокси-3-фенилкумарина.

Недостатком последовательного включения такого фильтра в систему циркуляции является уменьшение скорости циркуляции лазерной жидкости вследствие большого гидродинамического сопротивления фильтра. Этого недостатка можно избежать, если включить фильтр в систему циркуляции не последовательно, а параллельно с участком трубопровода с подходящим гидродинамическим сопротивлением.

Величину сопротивления этого участка целесообразно выбирать максимально допустимой с учетом требований теплоотвода из активной зоны и характеристик насоса в системе циркуляции. Если режим работы лазера позволяет производить очистку лазерной жидкости в перерывах между сеансами работы, то шунтирующий фильтр участка может иметь любое сопротивление, но должен быть снабжен вентилем, с помощью которого он может быть перекрыт.

Авторы патента [277] и работы [263] предлагают использовать для увеличения времени жизни лазерных жидкостей их очистку от фотопродуктов с помощью фильтра с анионообменной смолой, содержащей боргидрид-анионы.

Продукты фотораспада лазерных красителей, полосы поглощения которых сдвинуты в коротковолновую сторону по отношению к полосе поглощения исходного красителя не поглощают излучение генерации. Однако они поглощают излучение ламповой, а иногда и лазерной, накачки и при этом не участвуют в процессе генерации.

Поскольку квантовые выходы таких фотопродуктов обычно гораздо выше квантовых выходов фотопродуктов с длинноволновым смещением полосы поглощения [136, 147, 149, 167], то их образование также существенно влияет на ухудшение генерационных характеристик лазеров на красителях. Очистка лазерной жидкости от таких продуктов, образующихся в процессе работы лазера, также может быть произведена с помощью адсорбционных фильтров.

Наконец, при работе лазеров на красителях в лазерной жидкости могут образовываться продукты пиролиза растворителя в виде микрочастиц сажевой модификации углерода и различных смол (см. выше). Накопление этих продуктов в растворе носит лавинообразный характер, поскольку каждая новая частица углерода становится источником появления новых частиц.

Присутствие в лазерной жидкости поглощающих микрочастиц приводит к образованию на них микропузырьков в поле мощного излу-

чения накачки и генерации. Потери излучения генерации в результате рассеяния на этих микропузырьках могут быть причиной падения энергии генерации и увеличения угловой расходимости излучения лазеров на красителях даже при очень малой концентрации сажевых частиц в растворе.

Система циркуляции лазерной жидкости позволяет производить ее очистку и от этих продуктов. Промышленностью выпускаются различные типы микропористых мембранных и трубчатых фильтров достаточно высокой производительности, которые могут быть использованы для этой цели. Проблемы, связанные с их высоким гидродинамическим сопротивлением, могут быть решены теми же путями, что и в случае адсорбционных фильтров (см. выше).

Материалы, из которых изготовлены элементы системы циркуляции, не должны быть источниками загрязнения лазерной жидкости, в особенности источниками металлических микрочастиц, поглощающих лазерное излучение. Так, например, в системе циркуляции, использованной в работе [275], лазерная жидкость контактировала только со стеклом, кварцем и тефлоном.

В работе [153] даются следующие рекомендации по конструкции и материалам системы циркуляции жидкости в лазерах на красителях с ламповой накачкой.

Система циркуляции должна обеспечивать достаточно высокую скорость потока лазерной жидкости в кювете для реализации турбулентного режима. Такой режим потока способствует лучшему перемешиванию жидкости и уменьшению в ней температурных градиентов. Если кювета сборная, то окна обычно прижимаются к торцам кюветы и уплотняются вакуумными кольцами.

При использовании метанольных или этанольных растворов кольца и шланги, соединяющие кювету с циркуляционным насосом и резервуаром, должны быть сделаны из силиконовой резины. Технические уплотняющие вакуумные кольца и прозрачные шланги из пластмассы обычно абсорбируют красители или тушат флуоресценцию красителей, и поэтому их не рекомендуется использовать.

Во всех случаях лучше применять кольца и шланги из тефлона. Это относится также к циркуляционному насосу и резервуару для раствора красителя. Для таких применений хорошо подходят центробежный насос с магнитной муфтой или шестеренчатый насос, сделанные из тефлона или нержавеющей стали. Мембранные насосы дают менее воспроизводимые результаты из-за пульсаций в скорости потока.

В работе [130] описана система циркуляции, применявшаяся как для раствора лазерного красителя, так и для жидкостного светочувствительного элемента в лазере на красителях с ламповой накачкой. В этой системе были

использованы нержавеющая сталь, тефлон, кварц, стекло и силиконовая резина. Для удаления из раствора макроскопических частиц был использован фильтр, изготовленный из пористой нержавеющей стали с размером пор 4 мкм.

## 6.2 ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОКАЧКА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ АКТИВНЫЕ ТЕЛА ЛАЗЕРОВ

В работах [7, 109] были исследованы термооптические, пространственно-энергетические и спектрально-генерационные характеристики твердотельно-жидкостных (ТЖ) лазерных элементов с электропрокачкой, их лучевая прочность, фотостойкость и ресурс работы. Основой для создания таких элементов служила твердотельная матрица из силикатного мезопористого пористого стекла (МПС), в порах которой абсорбирован этанольный раствор лазерного красителя, например родамина 6Ж.

Показано, что термооптические и пространственные характеристики у ТЖ элементов в несколько раз лучше, чем у элементов с использованием жидкой среды (см. табл. 17 и рис. 36).

*Таблица 17*

**Термооптическое качество матриц активных элементов лазеров на красителях**

Матрица	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Теплоемкость, Дж/(см·К)	Температуро-проводность, м <sup>2</sup> /с	$dn/dT$ , 1/К
Этанол	0,16	1,9	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$
МПС с пористостью 5%-этанол	1,27	1,6	$0,79 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$
МПС с пористостью 25%-этанол	0,66	1,75	$0,31 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Также показано, что ТЖ элементы обладают повышенной лучевой прочностью по сравнению с жидкостными элементами (порог пробоя составлял  $\sim 100$  МВт/см<sup>2</sup> для этанольного раствора и  $\sim 800$  МВт/см<sup>2</sup> для ТЖ элемента), тогда как скорость фотообесцвечивания красителя в ТЖ элементе и в растворе находится на одном уровне.

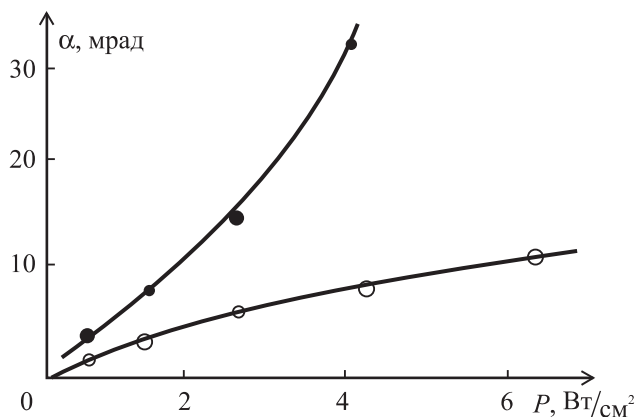


Рис. 36. Зависимость угла расхождения излучения генерации жидкостного (1) и ТЖ (2) лазеров от плотности средней мощности излучения накачки

На рис. 37 приведена перестроечная кривая лазера с использованием ТЖ элемента. Также установлено, что при изменении напряженности поля на электропрокачном элементе благодаря смещению динамического равновесия между процессами фотообесцвечивания и электропрокачки происходит смещение максимума спектра генерации в длинноволновую область (см. рис. 38)

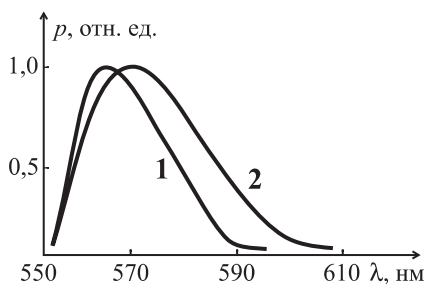


Рис. 37. Перестроечные характеристики жидкостного (1) и ТЖ (2) лазеров

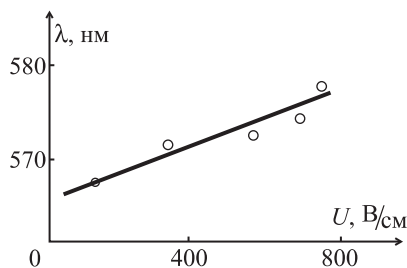


Рис. 38. Зависимость длины волны генерируемого излучения от напряженности электрического поля в электропрокачном активном элементе

В работах [7, 109] также определены коэффициенты электродиффузии некоторых ксантовых красителей в ТЖ элементе и танольном растворе. В работе [162], посвященной непосредственно электродиффузионным процессам в пористом стекле приведены температурные

зависимости коэффициентов электродиффузии. Данные по коэффициентам электродиффузии родамина 6Ж приведены в табл. 18.

*Таблица 18*

**Коэффициентам электродиффузии родамина 6Ж**

Электродиффузионная подвижность родамина 6Ж, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	при $t=20^\circ\text{C}$	при $t=40^\circ\text{C}$	при $t=60^\circ\text{C}$
в МПС с пористостью 5%-этанол	$0,3\cdot 10^{-5}$		
в МПС с пористостью 25%-этанол	$0,8\cdot 10^{-5}$	$1,7\cdot 10^{-5}$	$3\cdot 10^{-5}$
в этаноле	$27\cdot 10^{-5}$		

Исследования ресурса работы показали, что при средней мощности излучения накачки  $\sim 200$  мВт, ресурс непрерывной работы составляет около 5 часов, что соответствует  $2\cdot 10^5$  импульсов.

О разработке электропрокачных ТЖ элементов с использованием полиметиновых красителей сообщается в более позднем обзоре [122].

## ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ

На основании проведенного обзора работ в области твердотельных лазеров на красителях, а также учитывая опыт проведенных работ мы предлагаются следующие концептуальные решения современных конструкций лазеров на красителях, молекулы которых стабилизированы в твердотельных матрицах.

Предполагаемые параметры:

- |                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| — энергия излучения в импульсе | 1–3 Дж,                    |
| — частота следования импульсов |                            |
| — ламповая накачка             | 1 Гц,                      |
| — диодная накачка              | 5–10 Гц,                   |
| — длительность импульса        | 10–20 нс,                  |
| — срок службы                  | не менее $10^8$ импульсов. |

### ВАРИАНТ ЛАЗЕРА С ЛАМПОВОЙ НАКАЧКОЙ

На рис. 39 представлена схема конструкции лазера на красителе с твердотельно-жидкостным активным элементом на основе пористого стекла, в котором реализуется электрическая прокачка молекул красителя. Основные размеры активного элемента: диаметр 8–10 мм, длина 100–120 мм, концентрация красителя около  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

### ВАРИАНТ ЛАЗЕРА С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ

В одной из последних работ [288] представлены эксперименты по прямой диодной накачке молекул красителя. На рис. 40 представлена схема лазера с твердотельно-жидкостным активным элементом, в котором реализуется диодная накачка.

Приведенные конструкции представляются нам наиболее перспективными, так как они обеспечивают необходимый для практики срок службы лазера и высокую яркость излучения.



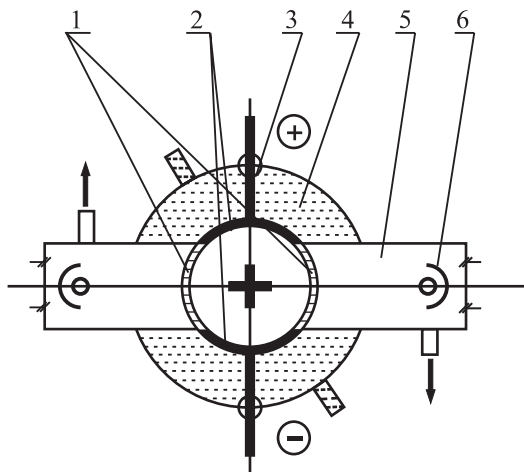


Рис. 39. Схема конструкции лазера на красителе с твердотельно-жидкостным активным элементом на основе пористого стекла и ламповой накачкой:  
 1 – полимерная пленка, 2 – слой металлизации, 3 – изолятор, 4 – раствор красителя, 5 – фильтрующая и охлаждающая жидкость, 6 – импульсная лампа и рассеиватель

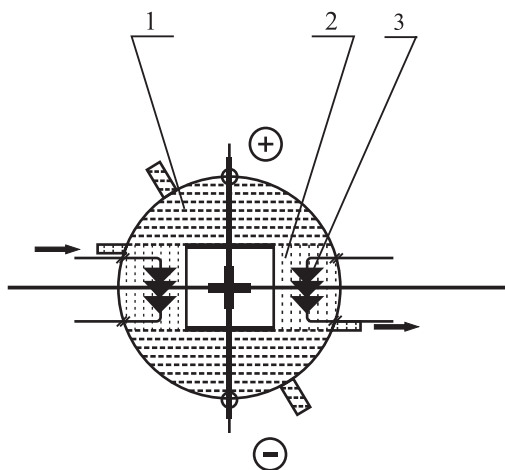


Рис. 40. Схема конструкции лазера на красителе с твердотельно-жидкостным активным элементом на основе пористого стекла и диодной накачкой:  
 1 – раствор красителя, 2 – охлаждающая жидкость, 3 – лазерные диоды накачки

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В книге дана классификация основных классов красителей, которые используются в лазерах в качестве рабочего тела, и охарактеризованы свойства следующих классов:

- кумариновые;
- ксантеновые;
- оксазиновые;
- полиметиновые;
- сцинтилляционные;
- пирилиевые соли;
- феналемини.

Кроме этого указана литература, характеризующая некоторые сравнительно новые классы красителей, таких как:

- производные терфинилов;
- стирильные соединения;
- белофоры;
- пиррометиновые;
- полиметины;
- стиролы;
- акридиновые соединения;
- производные стильбена.

Рассмотрена фотофизика возбужденных состояний (процессы поглощения и возбуждения, а также процессы диссипации энергии возбуждения). Представлен обзор работ по фотораспаду молекул красителей и некоторые механизмы стабилизации красителей с помощью добавок.

Рассмотрены жидкие растворители, которые применяют для приготовления растворов красителей, служащих активным телом жидкостных лазеров. Обсуждены критерии выбора растворителя. Обсуждены возможные полимерные растворители. Показано, что при использовании квазитвердых растворов на основе полимеров для изготовления активных элементов лазеров лимитирующее принадлежит проблемам фотораспада красителя и лучевой прочности поверхностей, которая, в свою очередь, в значительной мере определяется присутствием примесей в полимере. Примеси могут быть удалены с помощью многократной медленной дистилляции.

Кардинальным путем повышения лучевой стойкости и снижения термооптических потерь, по мнению авторов обзора, является переход к микрокомпозиционным материалам, представляющим собой микропористые неорганические стекла.

В настоящей книге впервые по сравнению с другими книгами и обзорами, посвященными лазерам на красителях, представлены свойства пористых силикатных стекол, обсуждены основные этапы технологии пористых стекол в связи с их применением в активных элементах лазеров на красителях.

Изучены активные элементы, изготовленные из пористого стекла, в поры которого введен жидкий растворитель с красителем. Такие твердо-жидкостные элементы показали существенное повышение термооптических характеристик (не менее, чем в 10 раз), что открыло существенные перспективы внедрения таких элементов.

Указаны пути борьбы с последствиями суперлюминесценции в широкоапертурных элементах при значительных энергиях генерации (1–2 Дж).

Представлены данные о лучевой прочности композиционных оптических элементов на основе пористых стекол.

Представлены количественные характеристики процесса электропрокачки молекул некоторых красителей через активный элемент, изготовленный из пористого стекла.

Проанализированы методы ламповой накачки и лазерной накачки активных элементов лазеров на красителях, кроме этого представлена работа, в которой осуществлена прямая диодная накачка жидкостного активного тела лазера на красителе.

Первые конструкции лазеров на красителях были построены на активных элементах, в которых использовались жидкие растворы красителей. Многие недостатки этих конструкций были обусловлены теплофизическими и гидродинамическими свойствами жидких растворителей.

В течение последних 20 лет произошли существенные изменения в области лазеров на красителях.

Попытки сменить жидкие на квазитвердые среды — растворы красителей в блочных пластмассах не могли существенно изменить теплофизические свойства активных элементов лазеров, однако они исключили возможность прокачки молекул. Это привело к возникновению проблемы резкого сокращения ресурса активных элементов.

Кардинальное решение упомянутых проблем стало возможным с появлением работ, в которых были предложены, изготовлены и исследованы твердые растворы красителя в пористых силикатных матрицах. Поры в этих матрицах заполнялись полимером в качестве иммерсии

для уменьшения рассеяния, а также для снижения фотораспада красителей.

Было установлено, что, несмотря на значительную объемную долю полимера (до 25 %), теплофизические параметры композиции ( $\Delta n/\Delta t$ ) могут быть получены такими, которые характерны для твердых тел.

Позднее удалось найти решение проблемы ресурса путем создания активного элемента, в котором осуществляется замена молекул красителя за счет процесса электромиграции молекул. При электропрокачке никаких заметных оптических неоднородностей не наблюдается.

Таким образом, по нашему мнению, в области лазеров на красителях наметился значительный прогресс, который позволяет предположить появление значительного интереса к лазерам на красителях в ближайшее время.

Особого внимания заслуживают идеи прямой оптической накачки полупроводниковыми лазерными диодами, которые были упомянуты в части 5.3 настоящего обзора.

Исходя из сказанного, представляется, что современные лазерам на молекулах красителей должны быть построены на базе специально созданных активных элементов, изготовленных из композиции пористое стекло — органический краситель. При этом в поры должен быть введен специально подобранный растворитель, обеспечивающий возможность электрической прокачки.

Накачка красителей должна осуществляться полупроводниковыми диодными лазерами. Представляется возможным создание по упомянутой схеме как импульсных, так и квазинепрерывных лазеров на красителях. Предполагаемые параметры таких лазеров представлены в гл. 7.

Авторы выражают надежду, что представленный анализ будет способствовать дальнейшему развитию и еще более широкому применению лазеров на молекулах красителей.

Авторы выражают искреннюю благодарность Т. К. Разумовой, Б. Я. Когану за предоставленные материалы и В. Б. Герасимову за поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулин Э.Н., Горбачев С.И., Ефремов А.М. и др. Мощный компактный лазер с  $\lambda=308$  нм и 249 нм, накачиваемый радиально сходящимся электронным пучком // Квантовая электроника, 1993, № 20. — С. 652–656.

2. Алексеев В.А., Антонов И.В., Коробов В.Е., Михнов С.А., Прокудин В.С., Скворцов Б.В. Временной ход расходимости излучения родаминового лазера при накачке самосжимающимся разрядом // Квантовая электроника, 1972, № 1. — С. 64–67.

3. Алексеев В.Н., Бордачев Е.Г., Бородин В.Г., и др. Шестиканальная лазерная установка «Прогресс» на фосфатном неодимовом стекле // Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, № 48. — С. 1477–1484.

4. Алексеева В.И., Волков В.М. и др. Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение», Душанбе, 1977. — С. 52.

5. Алексеева З.Д., Мазурин О.В., Аверьянов В.И., Галахов Ф.Я. Уточнение купола ликвации в системе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 2. — С. 114–122.

6. Альтшулер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К. Исследование оптических характеристик активных элементов из кварцевого микропористого стекла // Оптика и спектроскопия, 1983, т. 55, № 2. — С. 369–374.

7. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Ерофеев А.В. Электропрокачка красителей в активных элементах на основе пористого стекла // Журнал технической физики, 1985, т. 55, № 8. — С. 1622–1624.

8. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Ерофеев А.В., Мешковский И.К., Окишев А.В. Фототропные затворы на основе микропористого стекла, активированного молекулами красителей // Квантовая электроника, 1985, т. 12, № 6. — С. 1094–1096.

9. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Крылов К.И., Мешковский И.К., Урьанович В.С. Генерационные характеристика лазера на родамине 6Ж в микропористом стекле // Квантовая электроника, 1983, т. 10, № 6. — С. 1222–1227.

10. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К., Крылов К.И. Твердотельные активные среды на основе красителей // ЖПС, 1982, т. 36, № 4. — С. 592–599.

11. *Ананьев Ю.А.* Оптические резонаторы и проблема расходимости лазерного излучения. — М.: Наука, 1979.

12. *Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филиппович В.Н.* Явления ликвации в стекле // Под ред. М.М. Шульца. — Л.: АН СССР, 1974. — 219 с.

13. *Андреев Н.Ф., Палашов О.В., Пасманик Г.А., Хазанов Е.А.* Четырехканальный импульсно-непрерывный YAG:Nd-лазер с дифракционным качеством выходного излучения // Квантовая электроника, 1997, № 24. — С. 581–585.

14. *Аникеев Ю.Г., Вдовченко Р.Г., Теленин С.Н.* // Квантовая электроника, 1975, № 2, № 7.

15. *Анисимов В.М., Сибиладзе К.Я., Анисимова О.М., Кричевский К.Е.* Свободнорадикальный механизм фотодеструкции красителей в растворе // Изв. АН СССР, сер. хим., 1989, № 3. — С. 558–564.

16. *Анохов С.П., Марусий Т.Я., Соскин М.С.* Перестраиваемые лазеры. — М.: Радио и связь, 1982. — 360 с.

17. *Ануфрик С.С., Мостовников В.А., Рубинов А.Н., Воронин В.Ф., Гиневиц Г.Р.* // В кн.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. — Минск: Наука и техника, 1974. — С. 5.

18. *Аристов А.В., Козловский Д.А., Стаселько Д.И., Стригун В.Л.* // Оптика и спектроскопия, 1978, № 45. — С. 766.

19. *Аристов А.В., Черкасов А.С., Шевандин В.С.* Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. — Л.: Наука, 1982. — 147 с.

20. *Асимов М.М., Гавриленко В.Н., Рубинов А.Н.* // Оптика и спектр., 1983, т. 54. — С. 447.

21. А.с. СССР № 725536. Активный элемент лазера на красителе // Мешковский И.К. — 1979 (1977).

22. А.с. СССР № 797507. Лазер на красителе // Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. — 1980 (1978).

23. А.с. СССР № 1515618. Способ получения оптических деталей // Мешковский И.К., Степанов В.Е. — 1989 (1983).

24. *Атрощенко В.И. и др.* // ЖПС, 1977, № 27. — С. 226.

25. *Бабенко В.А., Сычев А.А.* Квантовая эффективность красителей ближнего ИК диапазона в твердотельных активных средах // Квантовая электроника, 1995, № 22. — С. 765–768.

26. *Бабенко В.А., Сычев А.А.* Эффективная генерация в диапазоне 1.1–1.5 мкм суперфлуоресцентного лазера на ИК красителях в твердотельной матрице // Квантовая электроника, 1996, № 23. — С. 413–417.

27. *Балтаков Ф.Н., Барихин Б.А., Корнилов В.Г., Михнов С.А., Рубинов А.Н., Суханов Л.В.* Импульсный ОКГ на растворе родамина 6Ж

в этиловом спирте с энергией генерации излучения 110 Дж// ЖТФ, 1972, № 42. — С. 1459–1461.

28. Баранов В.Ю., Велихов Е.П., Гайдаренко Д.В. и др. // Письма в ЖТФ, 1983, № 9. — С. 201.

29. Баранов С.А., Колпакова И.В., Кононова М.Ю., Мак А.А., Мотовилов О.А. // Об эффективности накачки лазеров импульсными ксеноновыми лампами с интерференционным покрытием // Квантовая электроника, 1978, № 5. — С. 174–176.

30. Барихин Б.А., Иванов А.Ю., Кудрявкин Е.В., Недолугов В.И. Двухимпульсный лазер на красителе с ламповым возбуждением // Квантовая электроника, 1994, № 21. — С. 301–302.

31. Барихин Б.А., Иванов А.Ю., Кудрявкин Е.В., Недолугов В.И. Динамика развития неоднородностей в активной среде жидкостного лазера // Квантовая электроника, 1991, № 18. — С. 836–839.

32. Басов В.А., Коновалов И.Н. Электроразрядный ХеСl-лазер с КПД 4 % и энергией генерации 14 Дж // Квантовая электроника, 1996, № 23. — С. 787–790.

33. Батовский О.М. Мощный импульсный источник света // ПТЭ, 1973, № 2. — С. 171–172.

34. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Бондар М.В., Шпак М.Т. Полимерные активные и пассивные лазерные элементы на основе органических красителей // Квантовая электроника, 1982, № 9. — С. 2455–2464.

35. Безродный В.И., Бондар М.В., Козак Г.Ю., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. Полимерные среды, активированные красителями, для лазеров с перестройкой частоты генерации // ЖПС, 1989, № 50. — С. 711–727.

36. Безродный В.И., Ищенко А.А. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана // Квантовая электроника, 2000, № 30. — С. 1043–1048.

37. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Бондар М.В., Шпак М.Т. Полимерные активные и пассивные лазерные элементы на основе органических красителей // Квантовая электроника, 1982, № 9. — С. 2455–2464.

38. Безродный В.И., Тихонов Е.А. // Квантовая электроника, 1986, № 13. — С. 2486–2490.

39. Белов С.Н., Демидов М.И., Огурцова Н.Н., Подмошенский И.В., и др. Обратимая непрозрачность оптического кварца при контакте с плотной плазмой // ЖПС, 1969, № 10. — С. 408–412.

40. Бермас Т.Б., Борткевич А.В., Костенич Ю.В. и др. Оптические и генерационные характеристики микропористого кварцевого стекла с внедренным в него активированным красителем эпоксиполимером // Квантовая электроника, 1994, № 21. — С. 29–31.

41. Бермас Т.Б., Зайцев Ю.С., Костенич Ю.В. и др. Лазеры на основе эпоксиполимеров, активированных красителями // ЖПС, 1987, № 47. — С. 569–573.
42. Бойко Б.Б., Петров Н.С. Отражение света от усиливающих и нелинейных сред. — Минск: «Наука и техника», 1988.
43. Бондар М.В., Вовк Л.В., Забелло Е.И., Тихонов Е.А. // УФЖ, 1984, № 29. — С. 988–993.
44. Бондар М.В., Пржонская О.В., Резниченко А.В., Тихонов Е.А. // Оптика и спектроскопия, 1987, № 62. — С. 1351–1355.
45. Бондар М.В., Пржонская О.В., Романов А.Г. и др. // ЖТФ, 1986, № 56. — С. 2405–2407.
46. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. // ЖТФ, 1988, № 58. — С. 514–519.
47. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квантовая электроника, 1985, № 12. — С. 2465–2467.
48. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // ХВЭ, 1983, № 17. — С. 437–440.
49. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. // Квантовая электроника, 1985, 12. — С. 1242–1247.
50. Бондар М.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Федоткина Н.М. // ЖТФ, 1986, № 56. — С. 878–883.
51. Бонч-Бруевич А.М., Калитеевская Е.Н., Разумова Т.К. и др. // Оптика и спектроскопия, 2000, т. 89, Ч. 1. — С.239, Ч. 2. — С.773.
52. Борткевич А.В., Гейдур С.А., Карапетян О.О. и др. Твердотельные активные среды на основе эпоксиполимерных матриц, активированных красителями // ЖПС, 1989, № 50. — С. 210–216.
53. Брит. патент № 1298539.
54. Бузинов Н.М., Елисеенков В.И., Киреев В.Л. и др. Автоматизированный перестраиваемый лазер на растворах органических красителей ЛЖИ-506 // Электронная промышленность, 1987, вып.9. — С. 101–107.
55. Бункенбург Дж. Лазер коаксиального типа на растворах красителей с выходной мощностью 11 МВт, энергией 6,8 Дж и накачкой от импульсной лампы // ПНИ, 1972, № 11. — С. 55–56.
56. Бурмасов В.С., Долгов-Савельев Г.Г., Князев Б.А., Фокин Е.П. // ЖПС, 1973, № 19. — С. 545.
57. Бутенин А.В., Гаврилюк В.В., Коган Б.Я., Миронова Т.А. Интеркомбинационная конверсия в растворах лазерных красителей // Оптика и спектроскопия, 1989, № 67. — С. 342–345.
58. Бутенин А.В., Земский В.И., Коган Б.Я., Мешковский И.К. Активный элемент лазера на красителе. — Авторское свидетельство СССР № 1210634. — 1983.



59. Бутенин А.В., Коган Б.Я., Дудкин В.С. Диффузионный механизм оптического пробоя прозрачных диэлектриков // Изв. АН СССР, сер. физ., 1991, № 55. — С. 1391–1394.

60. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Зарождение и развитие термохимической неустойчивости на поглощающем включении в ПММА под действием непрерывного лазерного излучения // ЖТФ, 1979, № 49. — С. 870–872.

61. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Кавитационная камера для счета сверхмалых поглощающих частиц в жидкости // ПТЭ, 1974, № 5. — С. 175–178.

62. Бутенин А.В., Коган Б.Я., Калия О.Л., Кузнецова Н.А., Миронова Т.А. Линейная фотохимия спиртовых растворов родамина 6Ж при возбуждении в основную полосу поглощения, Кв. электр. (Киев), 1992, № 41. — С. 81–85.

63. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Механизм лазерного разрушения полимерных материалов // Квантовая электроника, 1986, № 13. — С. 2149–2151.

64. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Механизм разрушения прозрачных полимерных материалов при многократном воздействии лазерного излучения // Квантовая электроника, 1976, № 3. — С. 1136–1139.

65. Бутенин А.В., Коган Б.Я. О динамике роста рассеивающей полости на поглощающем центре в жидкости // Тезисы IV Всесоюзной конференции по нелинейной оптике, Минск, 1972. — С.12.

66. Бутенин А.В., Коган Б.Я. О механизме оптического пробоя прозрачных диэлектриков// Квантовая электроника, 1971, № 5. — С. 143–144.

67. Бутенин А.В., Коган Б.Я. О природе эффекта накопления при лазерном повреждении оптических материалов // Квантовая электроника, 1990, № 17. — С. 1170–1175.

68. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Пиролиз органических жидкостей при лазерном пробое // Письма в ЖТФ, 1977, № 3. — С. 433–437.

69. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Сверхчувствительный метод контроля оптической чистоты жидкостей // Оптика и спектроскопия, 1974, № 37. — С. 1000–1002.

70. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Тушение флуоресценции спиртовых растворов родамина 6Ж молекулярным кислородом // Оптика и спектроскопия, 1980, № 49. — С. 410–411.

71. Бычков Ю.И., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф., Месяц Г.А. ХеСl-лазер с энергией генерации 150 Дж // Письма в ЖТФ, 1988, № 14. — С. 566–569.

72. Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Шкадаревич А.П. // Докл. АН БССР, 1982, № 26. — С. 1085–1087.

73. Ващук В.И., Гороть К.Ф., Козак Г.Ю. и др. // ЖПС, 1986, № 45. — С. 563—567.

74. Великоцкий В.Л., Маускин В.Е., Тринчук Б.Ф. Перестраиваемые лазеры на красителях с накачкой импульсными газовыми лазерами. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1985—1986 гг. (Обзоры по электронной технике. Сер.11, Лазерная техника и оптоэлектроника, вып.5).

75. Водопьянов К.А., Ильичев Н.Н., Малютин А.А. и др. Повышение эффективности неодимовых лазеров преобразованием излучения накачки в люминесцирующей жидкости // Квантовая электроника, 1979, № 6. — С. 1795—1798.

76. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. — Л., 1977. — 329 с.

77. Вычислительная оптика. Справочник / Под ред. М.М.Русинова. — Л., 1984. — 423 с.

78. Гаврилов О.Д., Мак А.А., Прилежаев Д.С., Устюгов В.И., Фром-зель В.А. // Оптика и спектроскопия, 1973, № 34. — С. 141.

79. Гаврилова Л.И., Игнатьев В.Г. Импульсная фотометрия, сб. 2, Л.: «Машиностроение», 1972. — С. 139.

80. Галахов Ф.Я., Алексеева О.С. Метастабильная ликвация в системе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  // ДАН СССР, 1969, т. 184, № 5. — С.1102—1104.

81. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1967. — 360 с.

82. Л.Р. Гондра, Н.А. Козлов // ЖПС, 1978, № 28. — С. 796.

83. Гончаров В.К., Минько Л.Я., Михнов С.А., Стрижнев В.С. Особенности воздействия излучения родаминового лазера на поглощающие материалы // Квантовая электроника, 1971, № 5. — С. 112—116.

84. ГОСТ 13659-78. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. — М.: Изд-во стандартов, 1979. — 34 с.

85. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1982, № 46. — С. 1956.

86. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Эффективные лазеры на красителях, внедренных в полимерные матрицы // Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, 48. — С. 1364—1369.

87. Грузинский В.В., Кухто А.В., Колесник Э.Э и др. // Лазерная физика и спектр., III конф. (Гродно, 1997), Минск, 1997, т. 1. — С. 282.

88. Гусев В.С., Микерин С.Л., Павлюк А.А., Юркин А.М. Твердотельный лазер большой с средней мощностью и компенсацией оптической неоднородности активной среды // Квантовая электроника, 1999, № 29. — С. 19—20.

89. Гурджиян Л.М., Калия О.Л., Лебедев О.Л., Фесенко Т.Н. Фотолиз раствора кислорода в этаноле // ЖПС, 1976, № 25. — С. 319—322.

90. Гурджиян Л.М., Лебедева Н.С., Калия О.Л., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. О механизме образования фотопродуктов из родаминовых

красителей // ЖПС, 1979, № 31. — С. 665–668.

91. Данилов В.В., Еременко А.С., Ланькова С.М. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, № 47. — С. 1547–1550.

92. Дегтяренко К.М., Ефремов А.М., Копылова Т.Н., и др. Преобразование излучения мощных ХеСl-лазеров растворами органических соединений // Квантовая электроника, 1995, № 22. — С. 477–478.

93. Демьянов А.В., Кочетов И.В. Оптимизация параметров электро-разрядного ХеСl-лазера с двойным разрядом и магнитным ключом // Квантовая электроника, 1995, № 22. — С. 467–472.

94. Денисов Л.К., Кытина И.Г., Кытин В.Г. и др. Ресурс работы полимерных активных элементов лазеров на красителях при различных плотностях энергии и мощностях накачки // Квантовая электроника, 1997, № 24. — С. 119–122.

95. Дзюбенко М.И., Коробов А.М., Науменко И.Г. Исследование систем накачки лазеров на растворах органических красителей — В сб. «Квантовая электроника», вып. 7 — Киев: «Наукова думка», 1973. — С. 129–135.

96. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Науменко И.Г., Пелипенко В.П. Эффективная генерация в зеленой области на растворах красителей нового класса // Оптика и спектроскопия, 1980, № 49. — С. 764–767.

97. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Никитченко В.М., Пелипенко В.П., Чув В.П., Шевченко В.В. Генерационные и спектральные характеристики некоторых лазерных красителей и их комплексов с циклодекстрином // Тезисы докладов международной научной конференции «Физика и химия органических люминофоров 95», Харьков, 1995. — С. 40.

98. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Пелипенко В.П., Шевченко В.В. Исследование пространственно-углового распределения излучения лазеров на красителях в различных растворителях при ламповой накачке // Тезисы докладов международной научной конференции «Физика и химия органических люминофоров 95», Харьков, 1995. — С. 41.

99. Дзюбенко М.И., Науменко И.Г., Пелипенко В.П., Солдатенко С.Е. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким КПД // Письма в ЖЭТФ, 1973, № 18. — С. 43–46.

100. Дзюбенко М.И., Пелипенко В.П., Шевченко В.В. Высокоэффективные лазеры на красителях с ламповой накачкой // Квантовая электроника, 1991, № 18. — С. 1215–1216.

101. Дойников А.С. Спектральные характеристики излучения трубчатых ксеноновых импульсных и дуговых ламп // Обзоры по электронной технике, серия «Электровакуумные и газоразрядные приборы», выпуск 11(154). — М.: ЦНИИ «Электроника», 1973.

102. Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Твердотельный перестраиваемый лазер

на микрокомпозиционном матричном материале // Изв. АН СССР, сер. Физическая, т. 43, № 2, 1979. — С.237–238.

103. Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале // Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. 17. — С. 1041–1043.

104. Дульнев Г.Н. Коэффициенты переноса в неоднородных средах. — Л.: ЛИТМО. — 1979. — 90 с.

105. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, № 49. — С. 1084.

106. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Прозрачные полимеры — новый класс оптических материалов для лазеров // Квантовая электроника, 1983, № 10. — С. 810–818.

107. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. // Труды ИОФАН, 1991, № 33. — С. 144.

108. Еременко А.С., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Малинин Б.Г., Мешковский И.К., Савкин Н.П., Степанов В.Е., Шильдяев В.С. Исследование генерационных характеристик лазерных преобразователей частоты с широкоапертурным твердотельно-жидкостным активным элементом на основе красителей // Оптика и спектроскопия, 1986, т. 61, № 5. — С. 1114–1117.

109. Ерофеев А.В. Твердотельно-жидкостные лазеры с электропроточкой. Дисс. ... к.ф.-м.н. — Л.:ЛИТМО, 1988.

110. Ефимовский Е.С., Жигалкин А.К., Курбасов С.В. Спектр усиления длинноимпульсного ХеСl-лазера, измеренный в диапазоне 307,5–308,8 нм с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$  // Квантовая электроника, 1995, № 22. — С. 455–460.

111. Жариков Е.В., Житнюк В.А., Зверев Г.М., и др. Активные среды для высокоэффективных неодимовых лазеров с неселективной накачкой // Квантовая электроника, 1982, № 9. — С. 2531–2533.

112. Жданов С.П. Об явлении необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на пористом стекле и силикагеле // ДАН СССР, 1941, т. 68. — С.99–102.

113. Жданов С.П. О строении стекла по данным исследования структуры пористых стекол и пленок // Стрение стекла. Сборник. — М.: Изд. АН СССР, 1955. — С.162–176.

114. Жданов С.П. Структура пористых стекол по адсорбционным данным // Труды ГОИ памяти И.В. Гребенщикова. — Л.: Оборонгиз, 1956, т. 24, вып. 145. — С. 86–114.

115. Жданов С.П. Химическая устойчивость щелочносиликатных стекол и ее связь с координацией катионов. Вакансионный механизм выщелачивания // Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 5. — С. 505–514.

116. Жильцов В.И., Дорофеев С.Н., Климашина А.Г. и др. // ПТЭ, 1986, № 2. — С. 248–249.
117. Заявка ФРГ № 2938132.
118. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Свойства твердотельной активной среды с генерационными красителями // Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, вып. 6. — С. 331–335.
119. Иванов Н.Г., Лосев В.Ф., Наац Э.И., Рыжов В.В., Турчановский И.Ю., Ястремский А.Г. ХеС1-лазер с энергией генерации 200 Дж // Квантовая электроника, 1997, № 24. — С. 688–690.
120. Игнатьев В.Г., Токарева А.Н. Влияние осветителей ОКГ на характеристики излучения импульсных источников накачки // ЖПС, 1973, № 19. — С. 632–635.
121. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. — Л.: Химия, 1974. — 400 с.
122. Ищенко А.А. Лазерные среды на основе полиметиновых красителей // Квантовая электроника, 1994, т. 21, вып. 6. — С. 513–534.
123. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. — Киев: Наукова Думка, 1994. — 232 с.
124. Кабанов М.В., Тринчук Б.Ф., Копылова Т.Н. и др. // Труды 5-й междунар. конф. «Перестраиваемые лазеры» (Байкал, 1989), Новосибирск: Наука, 1990, т. 1. — С. 272–276.
125. Калмыкова Е.А., Кузнецова Н.А., Каляя О.Л. Фотодеструкция кумарина 47 в водных растворах  $\beta$ -циклодекстрина // Журн. физ. химии, 1990, № 64. — С. 3380–3381.
126. Карелин А.В., Широков Р.В. Кинетическая модель Хе-Sr-H<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 430,5$  нм) с накачкой жестким ионизирующим излучением // Квантовая электроника, 1997, № 24. — С. 419–422.
127. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений // Под ред. Б. И. Степанова. Минск: Институт физики АН БССР, 1977. — 239 с.
128. Килимчук Л.Е., Кузнецова Н.А., Каляя О.Л. Образование супероксиданиона при облучении родаминов в спиртовых средах // Журн. физ. химии, 1992, № 66. — С. 800–801.
129. Кирсанов В.П. Предельные характеристики газоразрядных импульсных источников света. Дисс. ... к.т.н. — МЗЭВП, 1970.
130. Князев Б.А., Куликов Б.И., Лебедев С.В., Фокин Е.П. Мощные лазеры на красителях с повышенным ресурсом работы // Институт ядерной физики сибирского отд. АН СССР, препринт 80–208, Новосибирск, 1980.
131. Князев Б.А., Лебедев С.В., Фокин Е.П. Фотохимические эффекты в мощном лазере на растворе родамина 6Ж в изопропиловом

спирте с накачкой импульсными лампами // Квантовая электроника, 1979, № 6. — С. 2028–2031.

132. *Князев Б.А., Моралев В.М., Фокин Е.П.* // Оптика и спектроскопия, 1976, № 40. — С. 93.

133. *Коган Б.Я., Волков В.М., Лебедев С.А.* Сверхлюминесценция и генерация стимулированного излучения в условиях внутреннего отражения // Письма в ЖЭТФ, 1972, № 16. — С. 144–147.

134. *Коган Б.Я., Лебедев С.А.* Характеристики стимулированного излучения родамина 6Ж в условиях внутреннего отражения // Квантовая электроника, 1976, №3. — С. 2446–2448.

135. *Коган Б.Я., Чуркин В.Л.* О природе остаточных потерь в фототропных затворах // Оптика и спектроскопия, 1969, № 27. — С. 530–532.

136. *Козма Л., Фаркаш Э., Кечкемети И., Молнар М.* О природе фотопродуктов генерирующих красителей // Acta Phys. et Chem. Szeged., 1976, № 22. — С. 33–39.

137. *Колесников Ю.Л.* Люминофоры, адсорбированные в пористых стеклах, для приборов квантовой электроники и оптоэлектроники (фотофизические свойства, синтез композиционных материалов): Автореферат дисс. ... докт. физ.-мат. н., СПб., 1999.

138. *Коновалов В.А., Павлович В.Л., Раевский Е.В.* Высокоэффективные импульсные лазеры на АИГ: Nd с преобразованием частоты излучения // Квантовая электроника, 2002, № 32. — С. 192–196.

139. *Копылова Т.Н., Майер Г.В., Соколова И.В.* // В кн. Элементная база оптико-электронных приборов // Под ред. В. Е. Зуева и М. В. Кабанова, Томск: МП «РАСКО», 1992. — С. 101–130.

140. *Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Самсонова Л.Г., Дегтяренко К.М.* // ЖПС, 1990, № 52. — С. 845.

141. *Коробов В.Е., Славнова Т.Д., Чибисов А.К.* Влияние спектрального состава накачки на механизм фотореакций родамина 6Ж // ЖПС, 1977, № 26. — С. 841–843.

142. *Коростелев К.П., Студенов В.И., Смирнов В.С.* К вопросу о влиянии растворителя на фотостабильность некоторых лазерных красителей // ЖПС, 1986, № 44. — С. 507–508.

143. *Коцубанов В.Д., Малкес Л.Я., Набойкин Ю.В. и др.* // Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, № 32. — С. 1466–1470.

144. *Кравченко А.А., Маненков А.А., Матюшин Г.А. и др.* Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда // Квантовая электроника, 1996, № 23. — С. 1075–1076.

145. *Красновский А.А.* // Изв. АН. — Серия физич., т. 42., 1978. — С.343.

146. *Круглик Г.С., Сендер С.Р., Скрипко Г.А.* // ЖПС, 1981, № 35. — С. 918–920.

147. Кузнецова Н.А., Каляя О.Л., Шевцов В.К., Лукьянец Е.А. Идентификация некоторых продуктов фотолиза родамина 6Ж // Журн. структурной химии, 1986, № 27. — С. 97–101.

148. Кузнецова Н.А., Лебедева Н.С., Иоффе Н.Т., Каляя О.Л., Лукьянец Е.А. Спектральная зависимость эффективности фотохимического генерирования радикалов в этанольных растворах родаминовых красителей // ЖПС, 1984, № 40. — С. 154–156.

149. Кузнецова Н.А., Салтыкова Л.Е., Сливка Л.К., Саввина Л.П., Шевцов В.К., Каляя О.Л. Фотопревращения родамина 6Ж в аэрированном этаноле // В сб. «Органические люминесцентные материалы». — Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1989, вып. 24. — С. 94–100.

150. Кузнецова Н.А., Сливка Л.К., Каляя О.Л. Фотодеструкция родамина 6Ж в апротонных средах // Журн. общей химии, 1992, № 62. — С. 1141–1147.

151. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М. и др. Фотопроцессы в лазерных активных средах диапазона 400 нм. Фотохимические процессы // Квантовая электроника, 1996, № 23. — С. 793–800.

152. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. — М., «Металлургия», 1988. — 342 с.

153. Лазеры на красителях // Под ред. Ф.П. Шефера. — М.: Мир, 1976. — 329 с.

154. Лебедев С.А., Коган Б.Я. О величине усиления света при внутреннем отражении от инвертированной среды // Оптика и спектроскопия, 1980, № 48. — С. 1030–1034.

155. Лебедев С.А., Коган Б.Я. О механизме аномального отражения света от инвертированной среды // Оптика и спектроскопия, 1980, № 48. — С. 1183–1188.

156. Левин Б.М., Снегов М.И. О влиянии продуктов фотореакции на спонтанное и вынужденное излучение спиртовых растворов родамина 6Ж // Оптика и спектроскопия, 1975, № 38. — С. 925–927.

157. Мак А.А., Фромзель В.А., Щербаков А.А. Состояние и перспективы повышения эффективности твердотельных лазеров // Изв. АН СССР, серия физич., 1984, № 48. — С. 1466–1476.

158. Мак А.А., Щербаков А.А. К методике термодинамического расчета систем накачки ОКГ // Квантовая электроника, 1973, № 5(17). — С. 68–76.

159. Маршак И.С. Импульсные источники света. — М.: Госэнергоиздат, 1963.

160. Маршак И.С., Кирсанов В.П., Трошкин В.П. и др. Импульсная фотометрия. — Л.: «Машиностроение», 1969. — 122 с.

161. Маслов В.В., Дзюбенко М.И., Никитченко В.М. Исследование новых красителей для лазеров с ламповой накачкой // Институт радио-



физики и электроники, препринт № 299, Харьков, 1986.

162. *Мешковский И.К., Клим О.В.* Эффект влияния лазерного излучения на электродиффузию молекулярных ионов в стержне пористого стекла // Письма в ЖТФ, 1997, т. 23, вып. 10. — С. 4–8.

163. *Мешковский И.К.* Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. Монография. — СПб., 1998. — С. 13–19.

164. *Микаэлян А.Л., Тер-Микаэлян М.Л., Турков Ю.Г.* Оптические генераторы на твердом теле. — М.: «Сов. Радио», 1967.

165. *Михнов С.А., Стрижнев В.С.* Возбуждение генерации родамина 6Ж стандартными импульсными лампами различных типов // ЖПС, 1972, № 17. — С. 38–42.

166. *Михнов С.А., Стрижнев В.С.* // ЖПС, 1972, № 17. — С. 38.

167. *Молчанова О.С.* Натриевоборосиликатные и пористые стекла. — М.: Оборонгиз, 1961. — 162 с.

168. *Мостовников В.А., Гиневич Г.Р., Ануфрик С.С., Шалимо А.Л.* Механизм фотодеструкции лазерных сред на основе этанольных растворов родаминовых красителей в ОКГ с ламповой накачкой // ДАН БССР, 1979, № 23. — С. 921–924.

169. *Мостовников В.А., Гиневич Г.Р., Шалимо А.Л.* Влияние кислорода на процесс фотодеструкции этанольных растворов родаминовых красителей, Докл. АН БССР, 1980, № 24. — С. 596–599.

170. *Мостовников В.А., Рубинов А.Н., Гиневич Г.Р., Ануфрик С.С., Абрамов А.Ф.* Восстановление генерационных свойств растворов красителей после их фотохимической деструкции // Квантовая электроника, 1976, № 3. — С. 2064–2067.

171. *Мостовников В.А., Рубинов А.Н., Гиневич Г.Р.* Восстановление генерационных свойств растворов красителей после их фотохимической деструкции. — Минск: Институт физики АН БССР, 1975. — 11 с.

172. *Мостовникова Г.Р.* Влияние строения молекул и фотохимических процессов на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов кумариновых и родаминовых красителей, Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. — Харьков, 1983. — 19 с.

173. *Науменко И.Г., Пелипенко В.П., Дзюбенко М.И., Шевченко В.В.* Эволюция пространственно-угловых характеристик лазеров на красителях с ламповой накачкой // Квантовая электроника, 1993, № 20. — С. 123–128.

174. *Науменко И.Г., Пелипенко В.П., Шевченко В.В., Дзюбенко М.И.* // Препринт ИРЭ АН УССР № 351. Харьков, 1987.

175. *Набойкин Ю.В., Огурцова Л.А., Подгорный А.П., Покровская Ф.С.* // Оптика и спектроскопия, 1969, № 27. — С. 307–309.

176. *Пелипенко В.П., Дзюбенко М.И., Шевченко В.В.* // ЖПС, 1985, № 43. — С. 901.



177. *Пелипенко В.П., Дзюбенко М.И., Шевченко В.В.* Исследование ламповых систем накачки мощных лазеров на растворах органических соединений // *Оптика и спектроскопия*, 1989, № 67. — С. 1195–1999.
178. *Пелипенко В.П., Дзюбенко М.И., Шевченко В.В.* // Препринт ИРЭ АН УССР № 273. Харьков, 1985.
179. *Пелипенко В.П., Дзюбенко М.И., Шевченко В.В.* // *ПТЭ*, 1988, № 4. — С. 165.
180. *Петрянов И.В.* Волокнистые фильтрующие материалы ФПП. — Изд-во «Знание», 1968.
181. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978.
182. *Родниченкова В.В., Цогоева С.А., Муравьева Т.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия*, 1986, № 60. — С. 57–59.
183. *Рубинов А.Н., Смольская Т.И., Михнов С.А.* Влияние спектрального состава накачки на генерацию спиртового раствора родамина 6Г // *ЖПС*, 1970, № 13. — С. 368–371.
184. *Рыжов В.В., Ястремский А.Г.* Эффективность эксимерных лазеров на молекулах галогенидов благородных газов, возбуждаемых электронным пучком // *Квантовая электроника*, 1979, № 6. — С. 2024–2027.
185. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. — М.: Наука, 1981.
186. *Смирнов В.С.* // *Оптика и спектроскопия*, 1983, № 55. — С. 118.
187. *Смольская Т.И., Жуковская А.И., Рубинов А.Н.* Влияние естественных примесей на генерационные характеристики раствора родамина 6Ж в этаноле // *ЖПС*, 1972, 17. — С. 775–780.
188. *Смольская Т.И., Рубинов А.Н., Асимов М.М.* Определение константы тушения триплетных состояний родамина 6Ж кислородом по характеристикам генерации // *Оптика и спектроскопия*, 1973, № 34. — С. 410–412.
189. *Смольская Т.И., Рубинов А.Н.* // *ЖПС*, 1972, № 16. — С. 618.
190. *Снегов М.И., Черкасов А.С.* Квантовые выходы обесцвечивания родаминовых красителей в обескислороженных растворах // *Журн. физ. химии*, 1974, № 48. — С. 462–464.
191. *Сперанская Т.А., Тарутин Л.И.* Оптические свойства полимеров. — Л., 1976. — 136 с.
192. *Стельмах М.Ф., Дмитриев Л.К., Михайлов В.С. и др.* Перестраиваемые лазерные и лазерные спектральные приборы с использованием акустооптических фильтров // *НПС*, 1984, т. 40, вып. 2. — С. 181–189.
193. *Степанов Б.И., Рубинов А.Н., Мостовников В.А.* // *ЖПС*, 1967, т. 7. — С. 116.
194. *Стрижнев В.С.* // *Квантовая электроника*, 1975, № 2. — С. 191.

195. Таблицы физических величин: Справочник // Под ред. акад. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
196. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1976. — 616 с.
197. Технология оптических деталей // Под ред. Семибратова А. Е. — М.: Машиностроение, 1979. — 280 с.
198. *Тюрин В.С., Альперович М.А., Митрохина Е.И., Головин В.И.* Лазеры на сложных органических соединениях // Тр. II конф., Душанбе, 1977. — С.76.
199. *Финкельбург В., Меккер Г.* Электрические дуги и термическая плазма. — М.: ИИЛ, 1961.
200. Франц. пат. № 2116803. Усовершенствование ламп-вспышек, применяемых для возбуждения жидкостных лазеров.
201. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. — М.: Химия, 1982. — 320 с.
202. *Шишловский А.А.* Прикладная физическая оптика. — М.: Физматгиз, 1961. — 822 с.
203. *Эммет Дж., Крупке У.Ф., Тренхольм Дж.Б.* Будущее мощных твердотельных лазерных систем // Квантовая электроника, 1983, № 10, № 5. — С. 44.
204. *Янайт Ю.А., Анисимов Ю.М., Пчелкин В.И.* Система ламповой накачки для лазеров на растворах органических соединений // ПТЭ, 1973, № 2. — С. 181–183.
205. *Aldag H.R., Dolotov S.M., Koldunov M.F. et al.* Efficient solid-state dye lasers based on polymer-filled microporous glass // Proc. SPIE 3929, 2000, p. 133–144.
206. *Alik T.H., Chandra S., Fox J., Swim C.* // Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 391.
207. *Altman J.C., Stoun R.E., Dunn B., Nashida F.* // IEEE Photon Techn. Letts., 1991, 3, p. 189.
208. *Anderson R.S., Hermes R.E., Matyushin G.A., et al.* // Proc. SPIE, 1998, 3265, p. 13.
209. *Anliker P., Gassman M., Weber H.* // Opt. Comm., 1972, 5, p. 137.
210. *Basting D., Ouw D., Shafer F.P.* // Opt. Comm., 1976, 18, p. 260.
211. *Bloomfield L.* // Opt. Comm., 1989, v.70, p.223.
212. *Born M., Wolf E.* Principles of optics. — Pergamon Press, 1964.
213. *Bowers M.S., Alik T.H., Chandra S., Hutchinson J.A.* // Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 366.
214. *Boyer J.H., Haag A., Soong M.L. et al.* // Appl. Optics, 1991, v.30, p.3788.
215. *Bricks J.L., Slominskii Yu.L., Kudinova M.A. et al.* // J. Photochtm. Photobio. A, 2000, v.132, p.193.

216. *Brown A.J.W., Sergoyan E.G., White F.F., Dodelszen M., Fisher C.H.*// XVIII Power Modulator Symposium (USA, 1988, paper 10.6)
217. *Burmalachi P., Pratesi R.*// Appl. Phys. Letters, 1973, 23, p. 475.
218. *Burmalachi P., Pratesi R.*// Opt. Comm., 1974, 11, p. 109.
219. *Chen J., Ge J., Hong Z.* Lasing properties of solid dye materials of Rhodamine B— and Rhodamine 6G-doped xerogels// Proc. SPIE, 3862, 1999, p. 288–291.
220. *Claesson S., Lindquist L., Arkiv Kemi*, 1958, 12, 1.
221. *Contnoir L.J.*// Appl. Opt., 1981, 20, p. 2331–2334.
222. *Costela A., et al.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 351.
223. *Craxton R.S.*// Opt. Comm., 1980, 34, p. 474.
224. *Davenport W.E., Ehlich J.J., Neister S.E.*// Proc. Intern. Conf. on Lasers'89, New Orleans LA, 1989, p.408.
225. *Drake J.M., Tam E.M., Morse R.I.*// IEEE J. Quant. Electr., 1972, 8, p. 92–94.
226. *Drexhage K.H., Erikson G.E., Hawks G.H., Reynolds G.A.*// Opt. Comm., 1975, 15, p. 399–403.
227. *Duarte F.G.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 329.
228. *Dyumaev K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.A., et al.*// J. Opt. Soc. Amer. B, 1992, 4, p. 143.
229. *Efendiev T.Sh., Rubinov A.N., Katarkevich V.M.* Generation of ultrashort pulses by a solid-state DFB dye laser under nanosecond excitation. – *Belarusskaya Nauka*, 40, 1996, p. 49–52.
230. *Ehrlich J.J., Taylor T.S.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 373.
231. *Faney D.W., Schearer L.D.* A xenon pumped blue dye laser// IEEE I, 1978, v.Q-14, No4, p.220–221.
232. *Ferrer M.L., Acuna A.U., et al.*// Appl. Optics, 1994, 33, p. 2266.
233. *Fisher C.H., Kushner M.J., DeHart T.E., McDaniel J.P., Petr R.A., Ewing J.A.*// Appl. Phys. Letts., 1986, 48, p. 1574.
234. *Fleitz P.A., Seliskar C.J., Steppel R.N., et al.*// Laser Chem., 1991, v.11, p.99.
235. *Fletcher A.N.*// Appl. Phys., 1987, 43B, p. 155–160.
236. *Fletcher A.N., Pietrak M.E.* Laser dye stability. Part 10. Effect of DABCO on flashlamp pumping of coumarin dyes// Appl. Phys., 1985, B 37, p. 151–157.
237. *Fletcher A.N.* Laser dye stability. Part 9, Effect of a pyrex UV filter and cover gases// Appl. Phys., 1983, B 31, p. 19–26.
238. *Foussier J.P., Loughnot D.-J., Faure J.*// Chem. Phys. Lett., 1975, v.35, p.189.

239. *Furumoto H.W., Sesson H.L.*// Appl. Optics, 1969, 8, p. 1631.
240. *Furumoto H.W., Sesson H.L.*// J. Appl. Phys., 1969, 40, p. 4204.
241. *Garnov S.V., Klimentov S.M., Manenkov A.A., et al.*// Proc. SPIE, 1998, 3265, p. 306.
242. *Gerritsen J.W., Keet A.L., Ernst C.J., Witteman W.J.*// J. Appl. Phys., 1989, 65, p. 22.
243. *Gerritsen J.W., Keet A.L., Ernst C.J., Witteman W.J.*// Opt. Comm., 1990, 77, p. 395.
244. *Gollnick K.*// Adv. Photochemistry, 1968, v.6, p.1.
245. *Gromov D.A., Dyumaev K.M., Manenkov A.A., et al.*, J. Opt. Soc. Amer. B., 1985, 2, p. 1028.
246. *Haller W., Blackburn D.H., Wagstaff F.E., Charles R.J.* Metastable immiscibility surface in the system  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ // J.Amer.Ceram.Soc., 1970, v.53, No1, p.34–39.
247. *Haw L.C., Kwek K.H.* Solid-state Dye Laser Based on Coumarin 460-doped Poly(Vinyl Alcohol) Films, Department of Physics, Faculty of Science, University of Malaya. InterNet.
248. *Hänseh T.W.* Repetitively Pulsed Tunable Dye Laser for High Resolution Spectroscopy// Appl.Opt., 1972, vol.11, No4, p.895 – 898.
249. *Hermes R.E., Alik T.H., Chandra S., Hutchinson J.A.*// Appl. Phys. Letts., 1993, 63, p. 877.
250. *Hirth A., Volirath K.* Fouassier// Opt. Comm, 1973, 9, p. 139–145.
251. *Ihmels H., Engels B., Faulhaber K. et al.*// Chem.-Eur. J., 2000, v.6, p2854.
252. *Iton U., Takakusa M., Moriya T., Saito S.*// Japan. J. Appl. Phys., 1977, 16, p. 1059–1060.
253. *Kaunkaran V., Ramamurthy P., Josephrajan T. et al.*// Spektrochim. Acta, 2002, v.A58, p.1443.
254. *Kolesnikov Yu.L., Meshkovskii I.K., Zemskii V.I.* Solid State Dye Lasers // In book: Photonics West'95. – SPIE Proceedings, V.2380. – San Jose, 1995, p. 298–305.
255. *Kravchenko Ya.V., Manenkov A.A., Matyushin G.A., et al.*// Proc. SPIE, 1997, 2986, p. 124.
256. *Kreller D.I., Kamat P.V.* Photochemistry of sensitizing dyes. Spectroscopic and redox properties of cresyl violet// J. Phys. Chem., 1991, 95, p. 4406–4410.
257. *Kuhl J., Telle H., Schrieder R., Brinkmann U.*// Opt. Comm., 1978, 24, p. 251–257.
258. *Langer J.S., Baron M., Miller H.D.* New computational method in the theory of spinodal decomposition// Phys.Rev., 1975, v.11, № 4, p.1417–1429.
259. *Lapouyade R., Kuhn A., Letard J.-F., Rettig W.* Chem. Phys. Lett.,

1993, v.208, p.48.

260. *Lepaja Sh., Strub H., Loughnot D.-J., Naturforsch. Z.* 1983, v.A38, p.56.

261. *Lobentanzer H., Polland H.J.* Optics Commun., 1987, v.62, p.35.

262. *Mack M.E.*// Appl. Optics, 1974, p 46.

263. *Mahoney R.P., Koch T.H.* Borohydride anion exchange resin stabilisation of flash-lamp pumped coumarin dye lasers// J. Photochem. and Photobiol. A: Chem., 1991, 61, p. 389–397.

264. *Maeda M.*// Appl. Phys., 1978, 15, p. 191.

265. *Maeda M., Ishino O., Okada T., Miyazoe J.*// Japan Journ. Appl. Phys., 1975, 14, p. 1975.

266. *Mandl A., Klimek D.E.* 400 mJ, Long Pulse ( $>1 \mu\text{s}$ ) Solid State Dye Laser// Solid State Dye Laser Technology Workshop, 1994, VA, USA.

267. *Mandl A., Zavriev A., Klamek D.E.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 362.

268. *Marling J.B., Gregg D.W., Wood L.*// Appl. Phys. Letters, 1970, 17, p. 527.

269. *Merkel B.B., Kearns D.R.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v.94, p.7244.

270. *Meshkovsky I.K., Zemsky V.I., Kolesnikov Y.L.* Solid state active elements of pulse dye laser, Proc. Of the international conference on LASERS'98.

271. *Oliver J.S., Sarnes F.S.*// Proceedings of the IEEE, 1971, 59, p. 638.

272. *Onstott J.R.*// Appl. Phys. Lett., 1977, 31, p. 818-820.

273. *Pacheco D.P., Burke J.G., Aldag H.R., Ehrlich J.J.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p. 791.

274. *Pappalardo R., Samelson H., Lempicki A.* Long-pulse laser emission from rhodamine 6G// IEEE J. Quant. Electr., 1970, QE 6, p. 716–725.

275. *Pappalardo R., Samelson H., Lempicki A.* Long-pulse laser emission from rhodamine 6G using cyclooctatetraene// Appl. Phys. Letters, 1970, 16, p. 267.

276. Patent US № 3659225/ Furumoto H.W., Sesson H.I.

277. Patent US № 484 533 Cartridge for extending the lifetime of dyes in dye lasers/Koch T.H., Mahoney R.P., 1990.

278. *Peterson O.G., Snavelly B.B.*// Appl. Phys. Letts, 1968, 12, p. 238–240.

279. *Polland H.J., Elsaesser T., Seilmeier A. et al.*// Appl. Phys. B, 1983, v.32, p.53–57.

280. *Ponomaryov O.A., Borovkov A.V., Doroshenko A.O. et al.*// Mol. Eng., 1994, v.3, p.343.

281. *Popov S., Kaivola M., Nyholm K.*// Proc. Intern. Conf. Laser'95, McLean, South Carolina, STS Press, 1996, ptA, p 367.

282. *Pratesi R., Ronchi L.*// Optica Acta, 1976, 23, p. 933.
283. *Reich S., Neumann G.*// Appl. Phys. Lett., 1974, 25, p. 119–121.
284. Reisfeld R. Smart Optical Materials by Sol-Gel Method// [www.sol-gel.com](http://www.sol-gel.com).
285. *Rose D.*// Optical spectra, 1970, 4, p. 43–47.
286. *Rosocha L.A., Bowling P.S., et al.*// Laser and Particle Beams, 1986, 4, p. 55.
287. *Rubinov A.N., Altshuler G.B., Meshkovskij I.K.* Tunable Distributed-Feedback Laser Based on Dye Doped Microporous Quartz Glass// Appl. Phys, 1983.
288. *Russel J.A., Pacheco D.P., Russell W.H., et al.* Laser threshold and efficiency measurements off solid-state dye lasers operating in the near-infrared under microsecond pumping// SPIE Proc. Solid State Lasers XI, 4630, 2002.
289. *Scala-Valero C., Doizi D.* Guillaumet// Tetrahedron Lett., 1999, v.40, p.4803.
290. *Seka W., Jacobs S.D., Rizzo J.E., Moni R., Craxton R.S.*// Opt. Comm., 1980, 34, p. 469.
291. *Shafer F.P.*// Angew. Chem., 1970, 82, p. 25–29.
292. *Shafer F.P.*// Appl. Phys., 1986, 39, p. 1.
293. *Shafer F.P.* — In: Tunable lasers and applications, Berlin-Heidelberg-N.Y., Springer-Verlag, 1976, p. 50.
294. *Shank C.V.*// Revs. Mod. Phys., 1975, v.47, p.649.
295. *Shmidt W., Shafer F.P.*// Z. Naturforsch., 1967, 22a, p. 1563.
296. *Snavelly B.B.*// Proc. IEEE, 1969, 57, p.1374.
297. *Snavelly B.B., Schafer F.P.* Feasibility of CW operation of dye lasers// Phys. Lett., 1969 28A, p. 728–729.
298. *Soffer B.H., McFarand B.B.*// Appl. Phys. Lett., 1967, v.10, p. 166.
299. *Soffer B.H., McFarland B.B.*// Appl. Phys. Letts, 1967, v. 10, p. 266–267.
300. *Sorokin P.P., Lankard J.R.*// IBM J. Res. Develop., 1967, 11, p. 148.
301. *Sorokin P.P., Lankard J.R.*// J. Chem. Phys., 1968, 48, p. 4726–4741.
302. *Sryvidya N., Ramamurthy P., Ramakrishna V.T.*// Spektrochim. Acta, 1998, v.A54, p.245.
303. *Telle H., Brinkmann U., Raue R.*// Opt. Comm., 1978, 24, p. 33–38.
304. *Telle H., Brinkmann U., Raue R.*// Opt. Comm., 1978, 24, p. 248–250.
305. *Ulrich R., Weber H.P.*// Appl. Opt., 1972, 11, p. 428–434.
306. *Wang H., Gampel L.*// Opt. Comm., 1976, 18, p. 444–446.

307. *Wang Xiao-Mei, Zhou Yu-Fang, Yu Wen-Tao, et al.*// J. Mater. Chem., 2000, v.10, p.2698.
308. *Winters B.H., Mandelberg H.J., Mohr W.B.* Photochemical products in coumarine laser dyes// Appl. Phys. Lett., 1974, 25, p. 723–725.
309. *Ye C., Lam K.S., Lo D.*// Appl. Phys. B, 1997, 65, p. 109.

# **ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АВТОРОВ МОНОГРАФИИ**

## **ЗЕМСКИЙ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ**

Родился 1 октября 1939 года в Ленинграде.

1947–1957 — обучение в средней школе.

1957–1963 — обучение в Ленинградском политехническом институте им. М. И. Калинина на физико-механическом факультете.

1963–1965 — ассистент кафедры физики ЛПИ им. М.И. Калинина.

1965–1968 — обучение в аспирантуре института полупроводников АН СССР.

1969 — защита диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

1970–1976 — научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

1976–1990 — старший преподаватель, а затем доцент кафедры химии ЛИТМО.

1990 — защита диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук «Спектроскопия молекул красителя, адсорбированных в твердотельных пористых матрицах».

С 1991 — профессор кафедры физической химии, волоконной и интегральной оптики СПбГУ ИТМО (ныне — кафедра физики и техники оптической связи).



## Основные научные публикации

1. Поляризация горячей фотолуминесценции в полупроводниках типа GaAs // Письма в ЖЭТФ. — 1976. — Т. 24, № 2. — С. 96–99. (соавторы — Захарченя Б. П., Мирлин Д. Н.)
2. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале // Письма в ЖТФ. — 1978. — Т. 4, № 7. — С. 1041–1042. (соавторы — Дульнев Г. Н., Мешковский И. К., Прохоров А. М. и др.)
3. Спектрально-люминесцентные исследования поведения органических молекул в мелкопористой стеклянной матрице // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 267, № 6. — С. 1357–1360.
4. Свойства твердотельной активной среды с генерационными красителями // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, № 6. — С. 331–335.
5. Исследования генерационных характеристик лазерных преобразователей с широкоапертурным твердотельно-жидкостным активным элементом на основе красителей // Оптика и спектроскопия. — 1986. — Т. 61, № 5. — С. 1114–1117. (соавторы — Колесников Ю. Л., Мешковский И. К. и др.)
6. Исследование некоторых характеристик генерации света сухим пористым стеклом, активированным родамином 6 Ж, в резонаторе с малой базой при микросекундном лазерном возбуждении. // Оптика и спектроскопия. — 1990. — Т. 68, № 4. — С. 960–962.
7. Изучение межмолекулярных взаимодействий по электронным спектрам адсорбированных молекул. В книге Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий — Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1986, вып. 4. — С. 173–190. (соавторы — Либов С. В., Мешковский И. К., Сечкарев Л. В.)
8. Исследование спектральных и генерационных характеристик молекул красителей, адсорбированных на поверхности пористого стекла // В кн. «Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий» — Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1991, вып. 5. — С. 104–117. (соавторы — Колесников Ю. Л., Смирнов В. С., Ярцев А. И.)
9. Конфигурационные переходы многоатомных молекул, адсорбированных неоднородной поверхностью диэлектрика // ЖФХ. — 1993. — Т. 67, № 2. — С. 400–407. (соавторы — Сечкарев А. В., Бегер В. И.)
10. Оптические датчики состава газовой среды на основе молекул индикаторов, адсорбированных в пористом стекле. // Оптический журнал. — 1998. — Т. 63, № 10. — С. 16–21. (соавторы — Новиков А. Ф., Колесников Ю. Л.)

## **КОЛЕСНИКОВ ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ**

Родился 24 августа 1957 года в г. Южно-Сахалинске.

1964—1974 — обучение в средней школе.

1974—1980 — обучение в ЛИТМО на инженерно-физическом факультете.

1981—1983 — ассистент кафедры физики ЛИТМО.

1983—1986 — обучение в аспирантуре ЛИТМО.

1988—защита диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему «Спектрально-люминесцентные свойства пористых стекол, активированных молекулами красителей».

1986—2000 — старший преподаватель, доцент кафедры физики ЛИТМО; с 1994 года — СПб ГИТМО (ТУ).

1999 — защита диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук «Люминофоры, адсорбированные в пористых стеклах, для приборов квантовой электроники и оптоэлектроники (фотофизические свойства, синтез композиционных материалов)».

С 1997 — проректор по учебно-организационной и административной работе СПб ГИТМО (ТУ) (с 2003 — СПбГУ ИТМО).

С 2000 — профессор кафедры физики СПбГУ ИТМО.

С 2002 — профессор кафедры фотоники и оптоинформатики СПбГУ ИТМО.

Область научных интересов: фотоника, спектроскопия, лазерная техника, информационные технологии в образовании, история науки и техники.

Действительный член Петровской академии наук и искусств, член-корреспондент Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова. Организатор и участник многих (в том числе международных) конференций.

## Основные научные публикации

1. Свойства твердотельной активной среды с генерационными красителями // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, № 6. — С. 331–335. (соавторы — Земский В. И., Мешковский И. К.)

2. Исследования генерационных характеристик лазерных преобразователей с широкоапертурным твердотельно-жидкостным активным элементом на основе красителей // Оптика и спектроскопия. — 1986. — Т. 61, № 5. — С. 1114–1117. (соавторы — Земский В. И., Мешковский И. К. и др.)

3. Исследование спектральных и генерационных характеристик молекул красителей, адсорбированных на поверхности пористого стекла // В кн. «Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий» — Л.: изд-во Ленинград. ун-та, 1991, вып. 5. — С. 104–117. (соавторы — Земский В. И., Смирнов В. С., Ярцев А. И.)

4. Solid State Dye Lasers // In book: Photonics West'95/SPIE Proceedings, v.2380. San Jose, 1995. PP. 298–305. (соавторы — Земский В. И., Мешковский И. К.)

5. Оптические датчики состава газовой среды на основе молекул индикаторов, адсорбированных в пористом стекле // Оптический журнал. — 1998. — Т. 63, № 10. — С. 16–21. (соавторы — Новиков А. Ф., Земский В. И.)

6. Фрактальная динамика молекул в новых композиционных оптических материалах // Оптический журнал. — 2000. — Т. 67, № 4. — С. 70–75. (соавторы — Земский В. И., Сечкарев А. В.)

7. Метод эффективного поля в спектроскопии адсорбированных молекул // Оптический журнал. — 2002. — Т. 69, № 8. — С. 8–15. (соавторы — Бахшиев Н. Г., Сечкарев А. В.)

## **МЕШКОВСКИЙ ИГОРЬ КАСЬЯНОВИЧ**

Родился 19 июля 1940 года в г. Токмак Фрунзенской обл.

1947—1957 — обучение в средней школе.

1957—1963 — обучение в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета.

1962—1974 — техник, ст. техник, инженер, ст. инженер, вед. конструктор, нач. лаборатории в ОКБ завода «Светлана».

1969 — защита диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.

1974—1975 — научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе

с 1975 — заведующий кафедрой химии ЛИТМО (позже — кафедра физической химии, волоконной и интегральной оптики, ныне — кафедра физики и техники оптической связи СПбГУ ИТМО).

1984 — защита диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук.

Область научных интересов: фотоника, спектроскопия, лазерная техника, волоконная и интегральная оптика, телекоммуникации.

Действительный член Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова.

## Основные научные публикации

1. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале // Письма в ЖТФ. — 1978. — Т. 4, № 7. — С. 1041–1042. (соавторы — Дульнев Г. Н., Земский В. И., Прохоров А. М. и др.)
2. Исследования генерационных характеристик лазерных преобразователей с широкоапертурным твердотельно-жидкостным активным элементом на основе красителей // Оптика и спектроскопия. — 1986. — Т. 61, № 5. — С. 1114–1117. (соавторы — Земский В. И., Колесников Ю. Л. и др.)
3. Изучение межмолекулярных взаимодействий по электронным спектрам адсорбированных молекул // В кн. «Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий» — Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1986, вып. 4. — С. 173–190. (соавторы Земский В. И., Либов С. В., Сечкарев Л. В.)
4. Спектры молекул при адсорбции в пористых средах. Проявление фрактальности распределения молекул в спектрах флуоресценции // Оптика и спектроскопия, 1989, Т. 66, вып. 1. — С. 120–125 (соавторы — Бегер В. Н., Земский В. И., Колесников Ю. Л., Сечкарев А. В.).
5. Основы материаловедения для волоконной оптики. Учебное пособие — СПб.: СПб ИТМО, 1998. — 228 с. (соавторы — Данилов С. В., Ягмуров В. Х.)
6. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц: Монография — СПб, 1998. — 332 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие .....</b>	<b>5</b>
<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 1. Органические красители .....</b>	<b>9</b>
1.1. Свойства органических красителей .....	9
1.2. Классификация и свойства наиболее важных материалов.....	10
1.3. Фотофизика возбужденных состояний .....	19
1.4. Фотораспад молекул красителей и стабилизирующих добавок.....	27
<b>Глава 2. Жидкие и твердые активные тела для лазерных красителей .....</b>	<b>30</b>
2.1. Жидкие растворители.....	30
2.2. Органические растворители.....	35
2.3. Вода и водно-органические смеси.....	41
2.4. Полимерные растворители .....	46
2.5. Матричные композиции на базе силикатных пористых матриц .....	54
<b>Глава 3. Методы оптической накачки .....</b>	<b>74</b>
3.1. Ламповая накачка .....	74
3.2. Накачка лазерным излучением .....	83
<b>Глава 4. Техника импульсных лазеров на красителях с энергией 1-3 Дж .....</b>	<b>89</b>
4.1. Лазеры с активными средами на жидких растворах .....	89
4.2. Жидкостные лазеры на красителях с ламповой накачкой.....	90
4.3. Жидкостные лазеры на красителях с лазерной накачкой.....	102
4.4. Лазеры с активными средами на растворах в полимерах.....	106
4.5. Лазеры с активными элементами на основе красителей, внедренных в силикатные пористые матрицы.....	110
<b>Глава 5. Эксплуатационные характеристики импульсных лазеров на красителях .....</b>	<b>124</b>
5.1. Лазеры накачки.....	124
5.2. Перестраиваемый лазер ЛЖИ-501 .....	125
5.3. Перестраиваемые лазеры серии ВЛ .....	127
5.4. Перестраиваемые лазеры ЛЖИ-504, ЛЖИ-507 .....	130

5.5. Зарубежные модели ЛК.....	131
5.6. Перестраиваемые лазеры с акустооптическим управлением .	133
<b>Глава 6. Пути компенсации фотораспада молекул красителей .....</b>	<b>137</b>
6.1. Гидравлическая прокачка жидких растворов.....	137
6.2. Электрическая прокачка молекул красителя через пористые активные тела лазеров .....	141
<b>Глава 7. Некоторые конструктивные решения лазеров на красителях .....</b>	<b>144</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>146</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>149</b>
<b>Основные даты жизни и научно-педагогической деятельности авторов монографии .....</b>	<b>168</b>

**Владимир Иванович Земский  
Юрий Леонидович Колесников  
Игорь Касьянович Мешковский**

**ФИЗИКА И ТЕХНИКА  
ИМПУЛЬСНЫХ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ**

В авторской редакции  
Компьютерный набор  
Дизайн, верстка  
Дизайн обложки серии  
Автор проекта

А. О. Вознесенская  
IVA-design  
В. А. Петров  
М. И. Потеев

Подписано в печать 07.02.2005. Формат А5. Бумага офсетная.  
Отпечатано на ризографе. Тираж 100 экз. Заказ № 127.

Санкт-Петербургский  
государственный университет  
информационных технологий,  
механики и оптики  
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99  
197101, СПб., Кронверкский пр., 49

Издательство «ИВА»  
Лицензия №00705 от 17.01.2000  
197348, СПб., ул Аэродромная, 4