

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

621.373.826

**ЛАЗЕРЫ НА СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
С ВОЛНОЙ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ****Ю. Ю. Стойлов**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	661
2. Проблемы развития лазеров на сложных органических соединениях	662
3. О возможности создания высокоэнергетичных лазеров на растворах сложных органических соединений, работающих в режиме волны обесцвечивания (ЛВО) и об особенностях ЛВО	664
4. Активные среды для ЛВО	666
5. Первые ЛВО	671
6. Перспективы развития ЛВО	674
Список литературы	675

1. ВВЕДЕНИЕ

Перестраиваемые лазеры на растворах сложных органических соединений (красителей) широко известны как практические источники лазерного излучения видимого диапазона^{1,2}. Отличие этих лазеров от других лазерных систем состоит в том, что в них в качестве активных частиц для получения лазерной генерации используются органические молекулы, т. е. соединения, состоящие в основном из атомов углерода и водорода. У применяемых органических молекул обычно хорошо выражены флуоресцентные свойства, т. е. способность поглощать свет в одном спектральном диапазоне и быстро переизлучать его в другом, более длинноволновом. В химической структуре таких молекул, состоящих из десятков атомов, как, например, в молекуле органического соединения кумарин 6 (К6) (рис. 1), прослеживаются цепочки чередующихся одинарных и двойных (т. е. ненасыщенных) связей. Важность этих цепочек состоит в том, что именно их длина, т.е. количество последовательно чередующихся в них связей, в большой степени определяет цвет конкретного органического соединения и диапазон его флуоресценции. Объясняется это тем, что электроны ненасыщенных связей в некотором приближении могут рассматриваться как свободно перемещающиеся вдоль цепочки одинарных и двойных связей по всей молекуле. Эти так называемые π -электроны легче всего возбуждаются, и именно они определяют цвет органических

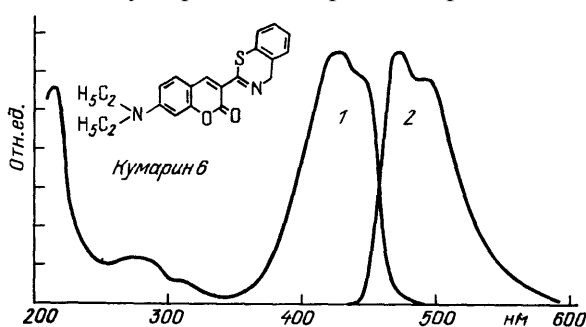


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора кумарина 6 (К6) в диэтиловом эфире

соединений. Чем длиннее цепь, тем больше длина волны поглощения и излучения. Типичная схема энергетических состояний таких молекул показана на рис. 2, где представлена система синглетных и триплетных уровней, возле которых колебательные и вращательные подуровни образуют сплошные полосы в спектрах.

Если на такие молекулы падает свет с энергией фотонов больше, чем энергия перехода $S_1 - S_3$, то после поглощения кванта света молекула безызлучательно за времена порядка 10^{-12} с релаксирует на нижний возбужденный уровень S_3 , а с S_3 за времена порядка 10^{-9} с излучательно переходит на основной уровень. Сечения перехода — порядка 10^{-16} см². Эти разрешенные переходы и используются для получения лазерной генерации. Нижний лазерный уровень освобождается за пикосекунды, и генерация идет практически в четырехуровневой схеме.

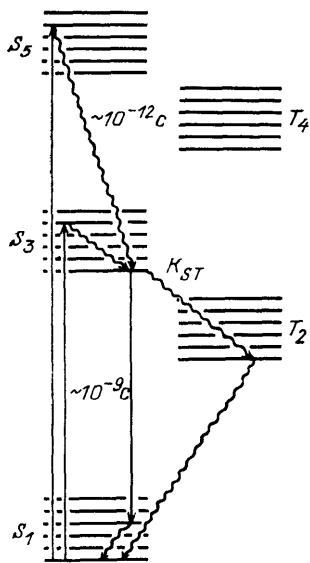


Рис. 2. Схема энергетических уровней сложных органических молекул.

S_i — система синглетных уровней, T_i — система триплетных уровней, k_{ST} — константа скорости синглет-триплетной конверсии. Волнистые линии соответствуют безызлучательным переходам

Совершенствуясь с 1966 г., лазеры на органических соединениях сейчас работают примерно на 1000 разнообразных веществ и в настоящее время являются наиболее удобными источниками перестраиваемого излучения, перекрывающими диапазон 308—1850 нм с к. п. д. от 10 до 30% при короткой световой накачке, а в некоторых спектральных областях к. п. д. достигает 40—70% и удельный энергоъем—1—10 Дж/см³. Эти перестраиваемые лазеры используются в непрерывном и в импульсном режимах, а также в режиме самых коротких фемтосекундных импульсов как удобный инструмент для изучений медленноменяющихся и быстропротекающих процессов. Средние мощности генерации импульсно-периодических лазеров с ламповой накачкой достигают нескольких сот ватт³⁻⁵, а в одиночных импульсах получена энергия излучения более 100 Дж⁶. Велика потребность в высокоэнергетичных перестраиваемых лазерах (со средней мощностью больше 1 кВт) и в промышленности для целей разделения изотопов^{7,8}, обработки материалов и лазерной химии⁸.

Однако за последние годы темпы развития лазеров и улучшения их характеристик (увеличение энергии излучения, к. п. д., направленности) существенно замедлились, что вызвано рядом серьезных трудностей, связанных в первую очередь с изменением свойств усиливающей среды под действием интенсивного излучения накачки. Проблема улучшения и развития лазеров на сложных органических соединениях находится в центре внимания многих специалистов, поскольку перестраиваемые лазеры видимого диапазона оказывают большое влияние на развитие практически всех оптических разделов науки и техники, и их совершенствование открывает новые перспективы для ряда важных отраслей.

В данной статье мы обсудим возможность создания высокоэнергетичных лазеров видимого диапазона на растворах сложных органических соединений и намечившиеся пути их реализации.

2. ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ЛАЗЕРОВ НА СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для развития лазеров на сложных органических соединениях необходимо решить ряд основных проблем^{1, 2}, суть которых можно сформулировать следующим образом:

1) повысить к. п. д. генерации активных сред при длительной некогерентной накачке до уровня, получаемого при кратковременном лазерном возбуждении;

2) увеличить объем накачиваемой лазерной среды и расширить спектральный интервал возбуждения для более рационального использования света существующих мощных источников накачки;

3) уменьшить угловую расходимость излучения лазера;

4) разработать метод быстрой угловой и спектральной перестройки лазерного излучения.

Важность и сложность решения каждой из этих проблем общеизвестны^{1,2}. Основная трудность состоит, по-видимому, в том, что они взаимосвязаны, и нахождение решений отдельных вопросов зачастую проходит за счет ухудшения положения с другими проблемами. Так, для увеличения к. п. д. необходимо устранить или значительно уменьшить влияние термооптических искажений активной среды, искажений от возникающих звуковых волн, триплетных потерь (связанных с поглощением генерации образующимися в процессе работы долгоживущими триплетными молекулами), световой нестойкости лазерных красителей. Для уменьшения термооптических искажений используют растворы с малым коэффициентом термического изменения показателя преломления и прокачивают активные среды через лазерные кюветы со скоростью около 10 м/с. С ростом скорости прокачки лазерные характеристики заметно улучшаются, однако существенно повысить эту скорость не удается из-за возникающей в растворах кавитации², которая уменьшает добротность лазера и может вызвать механическое разрушение систем.

Воздействие разных механизмов потерь приводит к тому, что эффективность генерации при некогерентной накачке значительно уступает эффективности, достигаемой при кратковременном лазерном возбуждении. Если при лазерной накачке (~ 0,1 мкс) нередки к. п. д. генерации 40–60%, то при некогерентной (50–500 мкс) к. п. д. обычно не превышает 1%. Расходимость излучения лазеров при длительных накачках достигает 10^{-2} – 10^{-1} . Из-за нарастания потерь большая группа красителей, эффективно работающих с короткой лазерной накачкой, не может работать при длительном возбуждении.

Таким образом, на сегодняшний день развитие лазеров на сложных органических соединениях характеризуется положением, при котором, с одной стороны, имеются эффективные лазерные среды, работающие с высокими к. п. д. в течение ~1 мкс, но нет простых (не лазерных) источников накачки с такой длительностью, а с другой стороны, имеются дешевые высокоэнергетичные источники некогерентной световой накачки, но с временем свечения ~ 100 мкс, в течение которого сложные молекулы в растворах не могут эффективно работать. И эта жесткая несогласованность интервалов эффективной работы лазерных сред и источников накачки является основным препятствием для развития лазеров на красителях.

Каким может быть выход из этой ситуации?

Если для повышения к. п. д. и направленности излучения лазеров на красителях не идти по пути сокращения длительности работы источников накачки (и, как правило, их энергетики), то остается возможность уменьшать длительность пребывания активной среды под действием света накачки. Этот способ успешно применяется в непрерывных лазерах на красителях, где при скорости прокачки ~ 10 м/с замена вещества в зоне возбуждения шириной ~ 10 мк проходит за микросекунды, что позволяет получать к. п. д. непрерывной генерации ~ 30%². Однако механическая замена активной среды за время ~ 1 мкс в кюветах диаметром ~ 1 см требует скоростей 10^6 – 10^7 см/с, что на 1–2 порядка больше скорости звука в растворах. Такие скорости практически нереальны для жидкостных систем, и пока подобные величины обсуждаются только в проектах газовых и аэрозольных лазеров на красителях⁹.

Рассматриваемая нами проблема замены среды вызвана необходимостью быстрого отвода тепла, мешающего генерации, и по существу является общей ключевой проблемой всех мощных высокоэнергетических лазеров^{10,11}. К ней уже неоднократно обращались исследователи и пришли к четкому и достаточно твердому мнению, что для генерации на уровне средней мощности 1 кВт и выше, независимо от метода накачки, пригодны только газовые активные среды из-за возможности быстрой замены газовой среды.

Однако приводимые ниже результаты показывают, что высокие скорости замены возбуждаемой активной среды, необходимые для мощных и высокоэнергетических лазерных систем, могут быть получены и при использовании растворов красителей, что вносит коррективы в существующие представления о невозможности использования конденсированных сред в лазерах с высокой средней мощностью генерации.

3. О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ЛАЗЕРОВ НА РАСТВОРАХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМЕ ВОЛНЫ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ (ЛВО), И ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЛВО

Для получения требуемых скоростей замены активной среды и решения перечисленных проблем было предложено получать генерацию в лазерах на растворах сложных органических соединений в новом режиме — в режиме волны обесцвечивания (ЛВО)¹².

От обычных лазеров на красителях ЛВО отличаются тем, что в них используются оптически толстые слои активной среды, в которых молекулы красителей возбуждаются светом и участвуют в генерации, но после нескольких обычных циклов поглощения — испускания претерпевают фотохимическое или фотофизическое изменение (например, вступают в реакцию или фотоизомеризуются) и полностью обесцвечиваются, открывая путь фотонам накачки к более глубоким слоям активных молекул. Таким образом, идея ЛВО основана на способности сложных органических молекул в растворах так менять спектры своего поглощения (в результате реакций или перестройки структуры), что они на десятки нанометров сдвигаются в УФ диапазон. Молекулы при этом теряют свою окраску — обесцвечиваются и становятся «невидимыми» для падающего света накачки. В результате зона возбуждения (и генерации) переходит на новый слой активного вещества, который в свою очередь обесцвечивается, т. е. генерация осуществляется на фронте волны обесцвечивания с быстрой заменой возбуждаемого вещества в процессе работы. Картина движения фронта обесцвечивания при этом напоминает таяние снега под жаркими лучами солнца.

Способы конкретной реализации ЛВО мы рассмотрим позже, а пока обсудим некоторые особенности предложенного режима генерации. Для оценок можно использовать простую математическую модель, в которой на плоскую границу полубесконечной активной среды с плотностью активных молекул N_0 падает направленный световой поток накачки с интенсивностью I_0 , и лазерная генерация получается в поперечном направлении. В среде созданы условия для фотохимических реакций обесцвечивания возбужденных синглетных молекул (или триплетных — сразу после их образования). Пусть для возбужденных синглетных молекул вероятность претерпеть за излучательное время жизни τ фотохимическое изменение и полностью обесцветиться (для света накачки) равна $1 - \eta$, где η — квантовый выход флуоресценции или вероятность за это же время испустить спонтанный фотон и вернуться на основной уровень. Тогда подсчет общего количества обесцвеченных частиц дает скорость волны обесцвечивания в отсутствие генерации¹³:

$$v_c = \frac{(1 - \eta) I_0}{N_0} . \quad (1)$$

Эта формула, как можно показать, применима для описания скорости волны при любом механизме обесцвечивания синглетных или триплетных молекул, если в ней множитель $(1 - \eta)$ заменяется на характерную для рассматриваемого механизма вероятность обесцвечивания частицы при поглощении одного фотона накачки. Так, например, если молекулы в среде, в которой еще не созданы специальные условия для быстрого обесцвечивания, имеют квантовый выход флуоресценции η_0 , а при включении выбранного механизма обесцвечивания синглетных молекул квантовый выход их флуоресценции снижается до η , то в этом случае вероятность обесцвечивания на один фотон равна $(\eta_0 - \eta)/\eta_0$, и в формуле (1) (и во всех последующих выражениях) величину η следует заменить на η/η_0 .

Если создать условия, при которых вероятность обесцвечивания возбужденных молекул красителя в растворе вместо обычной величины $10^{-4} - 10^{-6}$ составит 10^{-1} (т. е. потребуется 10 фотонов накачки для обесцвечивания одной молекулы), то при обычной плотности частиц $N_0 = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и при интенсивности $I_0 = 10^{23} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ согласно (1) в отсутствие генерации можно ожидать в растворах скоростей порядка $10^5 - 10^6 \text{ см/с}$.

При наличии в растворе лазерной генерации скорость волны снижается из-за уменьшения в растворе плотности возбужденных частиц. При генерации пороговая плотность возбужденных частиц $n_{\text{пор}}^*$ определяется потерями на зеркалах, т. е.

$$n_{\text{пор}}^* = - \frac{\ln(R_1 R_2)}{2\sigma_{yc} L}, \quad (2)$$

где R_1, R_2 — коэффициенты отражения зеркал, L — длина активной среды, σ_{yc} — сечение усиления излучения генерации возбужденными частицами. Скорость волны при наличии в ней на участке $x_1 - x_2 \approx l$ генерации (рис. 3) определяется с учетом того, что в зоне генерации плотность возбужденных частиц, способных вступить в реакцию обесцвечивания, поддерживается на пороговом уровне. В этом случае

$$v = \frac{n_{\text{пор}}^* k M l}{N_0}, \quad (3)$$

$$l = \frac{1}{\sigma_0 N_0} \left[1 + 2 \ln \frac{(1 - \eta) \sigma_0 N_0 I_0}{n_{\text{пор}}^* k M} \right], \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции обесцвечивания, M — плотность частиц, в реакции с которыми происходит обесцвечивание, σ_0 — сечение поглощения накачки. Величина l (см. рис. 3) характеризует ширину фронта обесцвечивания. При пороговой (для возникновения в волне лазерной генерации) интенсивности накачки

$$I_0^{\text{пор}} = \frac{(\tau^{-1} + kM) 4n_{\text{пор}}^*}{\sigma_0 (N_0 - \eta n_{\text{пор}}^*)} \quad (5)$$

выражение (3) переходит в выражение (1).

Время установления стационарного профиля волны после включения источника накачки определяется тем количеством частиц, которое необходимо обесцветить для формирования фронта, т. е. это время t_{ct} находится в пределах

$$\frac{l}{2v_c} < t_{ct} \leq \frac{l}{2v}, \quad (6)$$

поскольку генерация возникает с некоторой задержкой относительно момента включения накачки.

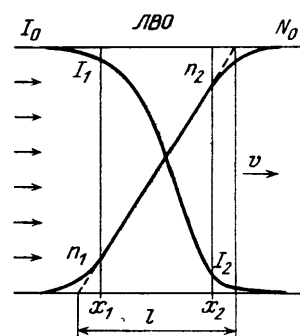


Рис. 3. Схема профиля волны обесцвечивания при наличии в ней на участке $x_2 - x_1$ лазерной генерации

Замедление скорости волны при наличии в ней генерации связано с уменьшением в ней плотности возбужденных частиц. Эффективность преобразования фотонов накачки в лазерное излучение (к. п. д._л) определяется выражением

$$\text{к.п.д.}_\text{л} = \frac{v_c - v}{v_c} \quad (7)$$

и может достигать 90 %.

Оценки показывают, что среди характерных и наиболее важных особенностей ЛВО можно выделить следующие:

1) Замену работающего слоя активной среды ЛВО можно проводить с высокими скоростями ($> 10^5$ см/с), которые позволяют рассчитывать на к. п. д. генерации, сравнимые с получаемыми при лазерном возбуждении (40—60%). При этом из-за быстрой замены работающих слоев в ЛВО нет обычных для лазеров на красителях ограничений на крутизну фронта и длительность накачки, что открывает возможность использования для возбуждения ЛВО существующих мощных и высокоэнергетических световых источников с длительностью ~ 100 нс.

2) Поперечные размеры активной среды определяются скоростью волны и временем работы источника и в принципе могут составлять десятки сантиметров. Длины активных сред по расчетам¹⁴ могут достигать нескольких метров. При замене работающих слоев со скоростями больше скорости звука лазерная генерация будет проходить в практически невозмущенной среде и иметь хорошую направленность.

3) Движение зоны генерации по активной среде может быть использовано¹⁵ для быстрой угловой и спектральной перестройки лазерного излучения с более высокими, чем для механических систем, скоростями.

4) При применении в ЛВО нескольких последовательно (послойно) расположенных красителей со сдвинутыми полосами поглощения можно рассчитывать на то, что до 40—50% света накачки будет использоваться для возбуждения лазерной генерации.

Таким образом, с учетом обычных для современных источников накачки к. п. д. преобразования в свет запасенной энергии (более 50%^{31,32}) имеется перспектива создания импульсно-периодических ЛВО с общим к. п. д. 15—30% и с энергетикой генерации, определяемой возможностями существующих источников накачки.

4. АКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ЛВО

Для ЛВО необходимы активные среды, молекулы в которых после небольшого числа циклов поглощения — испускания испытывают в возбужденном состоянии фотохимическое превращение и полностью обесцвечиваются в полосе накачки. В данном разделе будет рассмотрен ряд сред, обладающих такими свойствами¹².

Обесцвечивание или «выцветание» свойственно, как известно, в обычных условиях всем красителям. Изменения цвета органических соединений мы регулярно наблюдаем в окружающем нас растительном мире, а процесс обесцвечивания такого органического соединения, как родопсин, происходит на свету в наших глазах и является основой самого зрения. Растения используют обесцвечивание некоторых вырабатываемых ими органических молекул (фитохромов) для регулирования своего роста¹⁶. Сдвиги спектров органических веществ при фотофизическом и фотохимическом изменении их структуры используются при выжигании провалов в контурах поглощения сложных органических молекул при низких температурах в твердотельных матрицах^{17, 18}, при создании новых светочувствительных материалов типа реоксан¹⁹.

В то же время природа фотохимических превращений органических молекул (и особенно лазерных соединений) еще недостаточно изучена. До сих пор основное внимание уделялось отбору наиболее фотостойких соединений, в том числе и для использования в лазерах на красителях (см. например, ²⁰⁻²²), а обесцвечивание рассматривалось как нежелательное свойство этих веществ.

В работах А. Н. Теренина ²³ было показано, что у большинства молекул красителей фотохимические превращения происходят в долгоживущем триплетном состоянии (см. рис. 2), куда некоторые из них попадают с возбужденного синглетного уровня. Но в ЛВО, где обесцвечивание возбужденных молекул должно проходить за времена порядка 10^{-8} с, можно использовать и прямые реакции синглетных возбужденных молекул с молекулами реагента. Мы рассмотрим несколько таких реакций обесцвечивания для лазерных красителей видимого диапазона, т.е. красителей, применение которых в ЛВО представляет особый практический интерес.

Для ЛВО было предложено использовать класс реакций, проходящих, как мы установили, между возбужденными молекулами красителей разных химических структур — кумаринов, имитринов и других приведенных в таблице соединений с невозбужденными молекулами дифенилполиеновых реагентов, таких как стильбен (СТ), 1,4-дифенилбутadiен (ДФБ) и 1,4-дистерилбензол (ДСБ).

Значения $kt \cdot 10^{21}$ см³ РО в эфире

Вещество	Реагент		
	ДФБ	СТ	ДСБ
K6	7,3±0,7	0,43	6,3
K2	—	3,3	—
K7	5,0	1,0	12,5
K30	1,5	0,24	—
K47	—	6,7±0,6	—
K102	3,3	1,24±0,1	—
K120	—	1,6	—
K153	—	0,025	—
K307	—	0,032	—
K314	32±2,5	0,7	25
Имитрин 21	0,9	0,042	—
Оксазин 17	0,42	0,05	8,8
Пирилиевая соль	—	1,5	—

Исследования реакций обесцвечивания (РО) проводились в растворах, причем в качестве растворителя обычно использовался диэтиловый эфир, в котором насыщенные концентрации реагентов (M_0) при комнатной температуре высоки и соответственно равны M_0 (ДФБ) = $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, M_0 (СТ) = $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и M_0 (ДСБ) = $1,6 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Смеси красителей и реагентов приготавливались в темноте и помещались в кварцевые спектрографические кюветы, что позволяло в процессе опытов регулярно контролировать изменения оптической плотности растворов под действием света. В качестве источника света использовался рассеянный дневной свет, проходящий через окно комнаты, или свет накальной лампы. Время экспозиции, необходимое для заметного обесцвечивания растворов, определялось экспериментально.

Характер изменений оптической плотности при РО показан на рис. 4, 5. С помощью светофильтров было установлено, что скорость обесцвечивания (скорость уменьшения оптической плотности раствора в полосе поглощения красителя) линейно зависит от интенсивности падающего на кювету светового потока. В темноте РО не идут.

РО кумарина 6 (К6) при разных концентрациях ДФБ показана на рис. 6. Откачка из растворов кислорода (тушителя триплетных состояний) не меняла скорости РО, что указывало на участие в РО короткоживущих синглетных молекул. При любой начальной концентрации красителя (и даже при

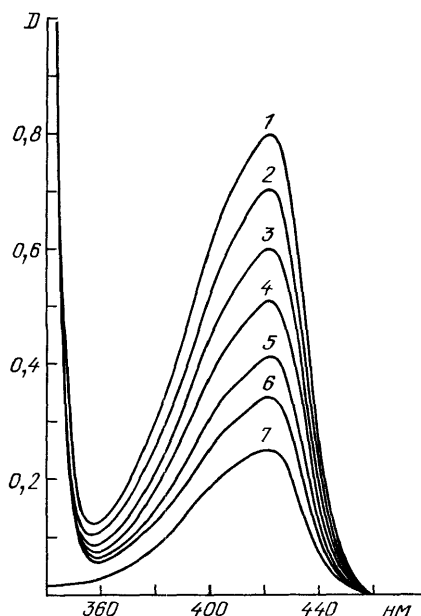


Рис. 4. Уменьшение оптической плотности D раствора К314 в эфире в смеси со СТ ($M = 0,85 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) под действием рассеянного дневного света.

Время экспозиции между кривыми 1–6 по 1 мин, 7 — спектр поглощения К314 в эфире без СТ. Толщина кюветы 1 см

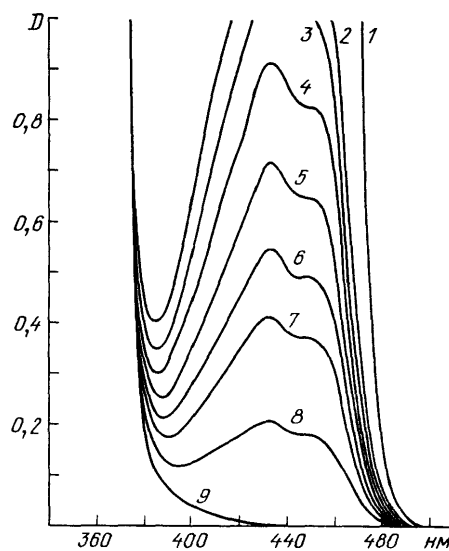


Рис. 5. Уменьшение оптической плотности D раствора К6 в эфире в смеси с ДФБ ($M = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) под действием рассеянного дневного света.

Время экспозиции между кривыми 1 и 2 — 1,5 мин, между кривыми 2–7 по 15 с, между кривыми 7 и 8 — 30 с, между кривыми 8 и 9 — 30 мин

наличии в исходном насыщенном растворе дифенилполиена некоторого количества нерастворенных кристаллов красителя) на свету при комнатной температуре происходило полное обесцвечивание растворов; кристаллы при этом

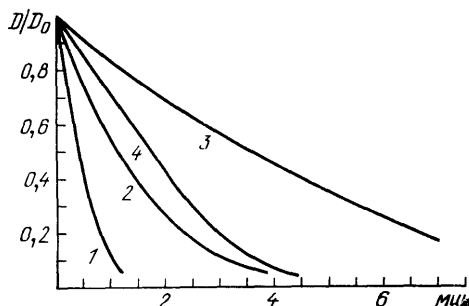


Рис. 6. Уменьшение нормированной оптической плотности (измеряемой на длине волны 436 нм) раствора К6 в эфире в смеси с ДФБ с временем воздействия рассеянного дневного света.

1 — при $M = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2, 4 — $M = 1,72 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 3 — $M = 5,75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Начальная плотность $D_0 = 0,8$ (1–3) и 1,6 (4)

растворялись, а растворы теряли свою ярко-зеленую флуоресцентную окраску и становились совершенно бесцветными. При этом понижалась и концентрация молекул реагента.

Хранение обесцвеченного раствора в темноте (в течение суток) приводило к появлению в нем небольшого количества ($< 1\%$) исходных молекул, которые под действием света снова обесцвечивались. При хранении на свету обесцвеченные растворы не меняли своей прозрачности в течение многих месяцев. Вид растворителя несуществен для обесцвечивания, поскольку анало-

гичные РО наблюдались в пентане, этаноле и диметилсульфоксиде (ДМСО), но с меньшей скоростью.

Регистрация изменений поглощения растворов в УФ диапазоне при РО позволила выделить спектр поглощения образующегося продукта, который для К6 представлен на рис. 7. Продукт совершенно прозрачен для света накачки в длинноволновой полосе поглощения красителя. Спектр его напоминает спектр реагента, но сдвинутый в более коротковолновую сторону.

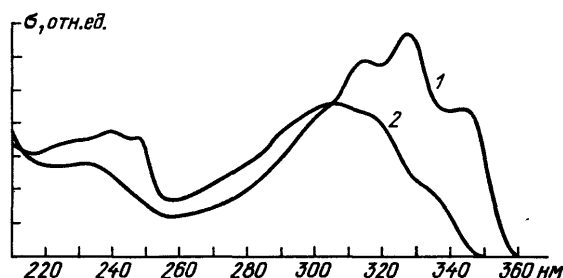


Рис. 7. Спектры поглощения ДФБ в эфире (1) и продукта (2), образующегося при РО К6 с ДФБ в эфире под действием рассеянного дневного света

Наблюдаемые РО являются частично обратимыми, о чем свидетельствовали эксперименты по воздействию на обесцвеченные растворы жесткого УФ излучения в диапазоне 255—275 нм, где особенно заметно поглощение образующихся продуктов. При этом в растворе появлялись молекулы красителя и увеличивалась концентрация реагента. Такой же эффект восстановления красителя наблюдался при нагреве обесцвеченного раствора до 70—100 °С. Охлажденные растворы на свету снова обесцвечивались.

Было установлено, что скорости РО красителей пропорциональны уменьшению квантового выхода их флуоресценции (η) в растворе при добавлении к нему дифенилполиена (рис. 8). Это свидетельствовало об участии в РО именно возбужденных синглетных молекул и позволило оценить константы скоростей наблюдаемых РО при предположении, что уменьшение η связано с РО.

Для определения абсолютных величин констант необходимо знать время жизни возбужденных частиц, которое точно неизвестно, но для оценок можно считать, что оно по порядку величины такое же, как у К6 (~ 3,3, нс).

Скорость обесцвечивания К6 с ДФБ в ДМСО при одинаковой концентрации реагента примерно в 250 раз меньше, чем в эфире, что показывает типичную для диффузионно контролируемых реакций обратную зависимость скоростей взаимодействия от вязкости²⁴.

В экспериментах с оксазином 17 в смеси с ДФБ, СТ и ДСБ наблюдались как бы две стадии обесцвечивания. На первой стадии при РО образовывались продукты, обладающие поглощением в полосе накачки и флуоресценции, затем это поглощение уменьшалось, т.е. образовавшиеся продукты в свою очередь подвергались обесцвечиванию (рис. 9). Смесь из нескольких красителей с реагентом обесцвечивалась в соответствии с индивидуальными скоростями РО отдельных красителей, как показано на рис. 10.

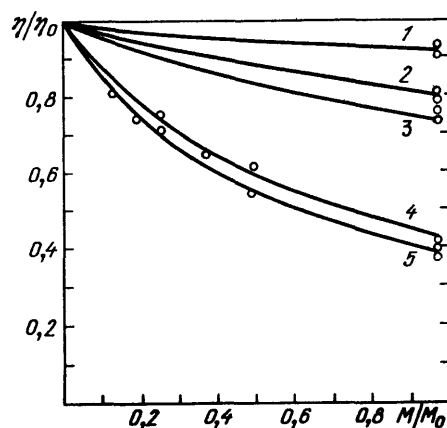


Рис. 8. Экспериментальные данные (значки) уменьшения относительной величины квантового выхода флуоресценции η/η_0 красителей в эфире при увеличении в растворе концентрации реагента M/M_0 , где M_0 — насыщенная концентрация реагента в эфире при 20 °С.

Сплошные кривые — расчет по формуле $\eta/\eta_0 = (1 + ktM)^{-1}$, где kt приведены в таблице (см. выше). 1 — К6 со СТ, 2 — К102 со СТ, 3 — К6 с ДФБ, 4 — К47 со СТ, 5 — К314 с ДФБ

Малые скорости РО отмечены у К153, К307 со СТ, а также у некоторых других соединений (нильский голубой, РОРОР, имитрин 3) в смеси со СТ. В то же время большие скорости РО свойственны широкому кругу лазерных соединений и реагентов, что позволяет считать РО достаточно общим свойством этих веществ.

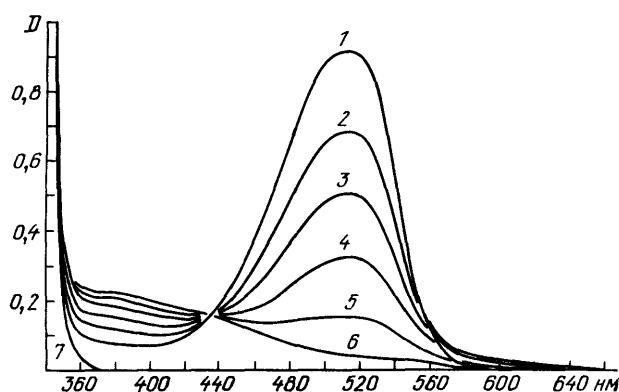


Рис. 9. Уменьшение оптической плотности D раствора оксазина 17 в эфире в смеси со СТ ($M = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) под действием рассеянного дневного света.

Экспозиции по 12 мин (между кривыми 1-3), 18 мин (3-4), 20 мин (4-5), 45 мин (5-6), 10 час (6-7). Заметно поглощение в области 580-660 нм, которое затем исчезает

Одновременное уменьшение концентрации красителя и реагента в РО и их увеличение при нагреве и УФ облучении согласуется с моделью, в которой при РО из возбужденной молекулы красителя и невозбужденной молекулы реагента образуется эксиплекс, а затем достаточно прочный при комнатной

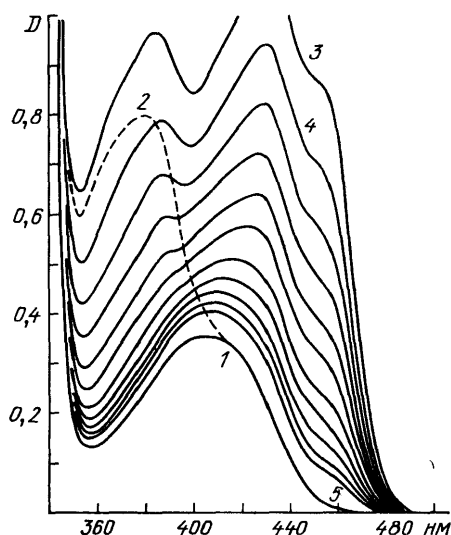


Рис. 10. Уменьшение оптической плотности D смеси красителей К153 (начальная плотность показана кривой 1), К102 (начальная плотность — разность кривых 2 и 1) и К6 (начальная плотность — разность кривых 3 и 2) в эфире со СТ ($M = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) под действием рассеянного дневного света.

Время экспозиции между кривыми 3 и 4—1,5 мин, между 4 и 5 — по 1 мин для каждой кривой

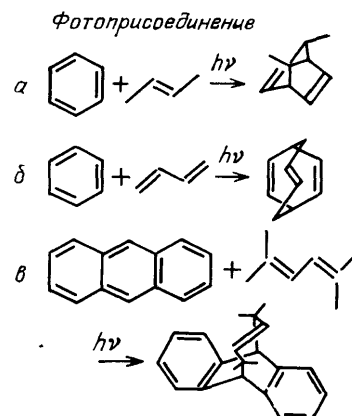


Рис. 11. Известные реакции фотоприсоединения к бензолу (а, б) и антрацену (в) ²⁶

температуре (и непрочный при нагреве до 100 °С) химический комплекс с энергией связи порядка ~ 0,5 эВ. Весьма вероятно, что стереохимия найденных фотохимических реакций аналогична известным реакциям фотоприсоединения алкенов ²⁵ и диенов к более простым органическим соединениям, таким как бензол и его производные, а также к конденсированным углеводородам ²⁶ (нафталину и антрацену) по типу реакций, показанных на рис. 11

и идущих через образование синглетных эксиплексов. Это обобщение позволяет сделать вывод о том, что природа наблюдаемого обесцвечивания красителей связана с прерыванием ответственной за окраску π -цепи их молекул в комплексе, а такое прерывание цепи при соответствующем подборе реагентов можно вызвать практически у всех органических красителей (из-за обязательного наличия в их π -цепи ненасыщенных связей, которые можно химическим образом насытить).

Малые скорости РО у молекул K153 и K307 со СТ могут быть однозначно связаны с влиянием группы CF_3 , поскольку замена этой группы на CH_3 , (K102 и K2) приводит к увеличению скорости РО почти на два порядка. Число красителей и реагентов для ЛВО в дальнейшем несомненно будет расширено за счет использования большого круга известных²⁶ и новых фотохимических реакций возбужденных органических соединений. К достоинствам выбранных нами реагентов следует отнести высокие скорости РО, достаточные для применения в ЛВО, и известная их способность²⁷ тушить триплетные молекулы, мешающие эффективной генерации красителей. Кроме того, полосы их поглощения лежат в УФ диапазоне²⁸ и мало перекрываются с полосами поглощения, используемых для накачки красителей. Для ЛВО, по-видимому,²⁹ представит интерес также поиск лазерных соединений типа фотохромов²⁹, в которых РО с изменением структуры протекали бы внутримолекулярно и сопровождались требуемым сдвигом спектра поглощения.

Способность веществ становиться «невидимыми» при РО может оказаться полезной для устранения лазерных фотопродуктов, мешающих генерации, путем перевода их в бесцветную форму (как, например, на рис. 9).

5. ПЕРВЫЕ ЛВО

О реализации первых ЛВО сообщалось в³⁰. Эксперименты проводились с мощным источником световых потоков, в качестве которого был использован открытый электрический разряд, инициируемый в воздухе (или другом газе) с помощью тонкой взрывающейся проволочки. Этот источник обладает высокой яркостной температурой (35 000–50 000 К)^{31,32} и используется для накачки многих газовых лазерных сред^{33–36}. Схема установки показана на рис. 12.

В качестве активной среды был выбран эфирный раствор К6 с ДФБ с требуемой скоростью РО (см. таблицу). При подготовке были приняты меры по защите раствора от засветки, т. е. работа по составлению смеси, заливка в кювету, установка в камеру и юстировка проводились при красном свете, который не вызывает обесцвечивание К6, или в темноте. После нескольких часов нахождения кюветы в камере, когда раствор приобретал достаточно хорошую оптическую однородность, проводилась настройка зеркал резонатора. Зеркало 6 имело отражение 98%, а зеркало 5 обычно было полупрозрачным. Вольфрамовая проволочка диаметром 0,01 см и длиной 40 см натягивалась параллельно оси кюветы на расстоянии 1–1,5 см до ее внешней поверхности. В атмосфере SF_6 радиальная скорость расширения разрядного канала равна ~ 1 км/с, что обеспечивало время свечения источника 10–15 мкс до соприкосновения разрядной плазмы с кюветой. Светоотражатели не при-

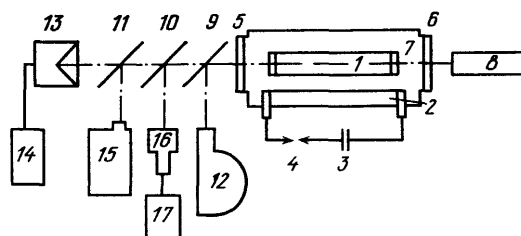


Рис. 12. Схема установки.

1 — кювета из кварца марки КЛЖ диаметром 1,8 см, длиной 40 см с активной средой; 2 — открытый электрический разряд, инициируемый взрывающейся проволочкой; 3 — батарея конденсаторов $C=48$ мкФ, $U = 30-45$ кВ; 4 — управляемый коммутатор; 5, 6 — настраиваемые плоские зеркала лазерного резонатора; 7 — электроразрядная камера; 8 — юстировочный лазер; 9–11 — отводящие кварцевые пластины; 12 — скоростной фоторегистратор (СФР), работающий в режиме шелевой развертки; 13 — калибратор; 14 — самописец; 15 — спектрограф; 16 — фотодиод; 17 — осциллограф

менялись, и для накачки использовался свет, непосредственно попадавший на кювету (т. е. $\sim 1/6$ общего потока источника). СФР в режиме щелевой развертки регистрировал как источник накачки, так и движение зоны флуоресценции или генерации по диаметру кюветы.

Типичная фотохронограмма перемещения волны обесцвечивания по активной среде в отсутствие генерации показана на рис. 13. Движение волны по раствору четко регистрируется благодаря интенсивной флуоресценции, вы-

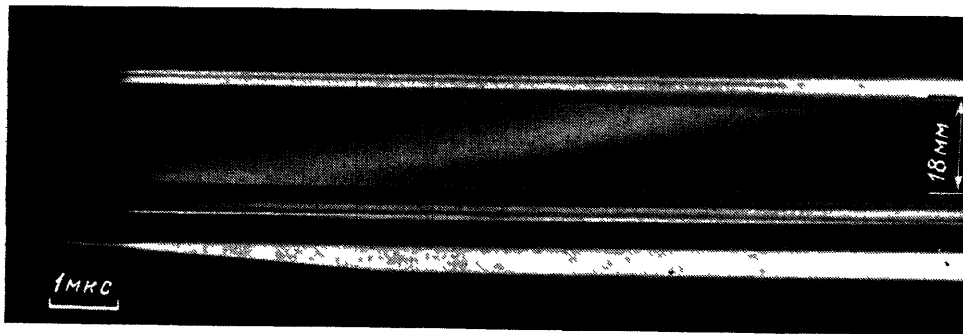


Рис. 13. Фотохронограмма движения волны обесцвечивания по раствору К6 в эфире с ДФБ в отсутствие лазерной генерации (источник накачки — ниже кюветы)

ходящей из зоны оптического возбуждения, которая под действием накачки смещается по мере обесцвечивания частиц. В этом опыте плотность молекул К6 была $N_0 = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($\sigma_0 N_0 (433 \text{ нм}) = 11,3 \text{ см}^{-1}$), а плотность ДФБ составляла $M = 4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В качестве выходного зеркала использовалась

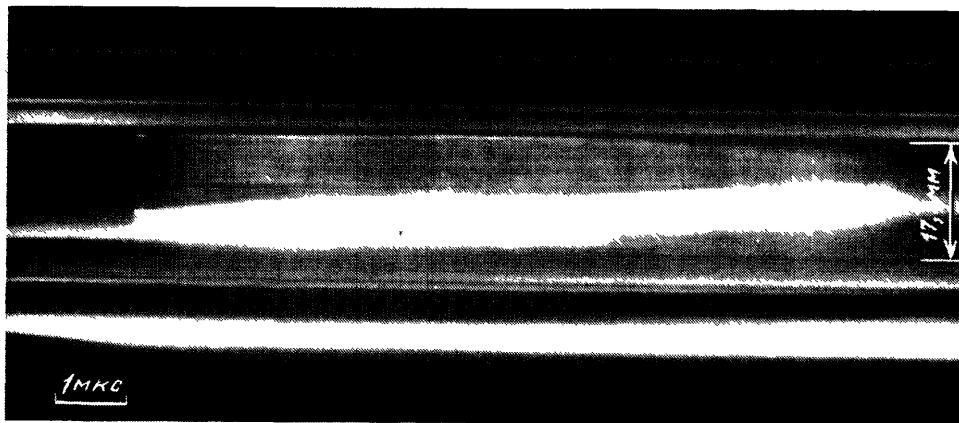


Рис. 14. Фотохронограмма ЛВО на растворе К6 в эфире в смеси с ДФБ ($U = 30 \text{ кВ}$)

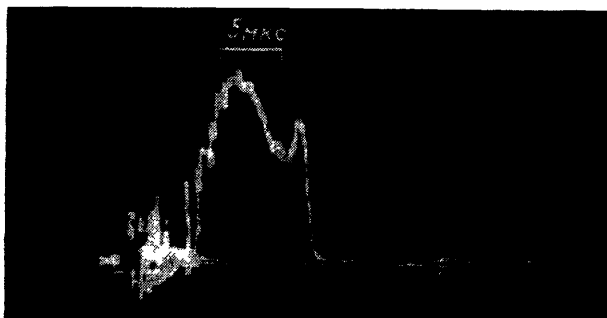
кварцевая подложка с отражением $\sim 4\%$. Скорость расширения разрядного канала в SF_6 (1 атм) на рис. 13 составляет 1 км/с, а скорость волны обесцвечивания меняется со временем и достигает 3 км/с. Ширина фронта волны $\sim 0,9 \text{ см}$.

Согласно (1) в данных условиях при $(1 - \eta) = 0,27$ (см. рис. 8) и $I_0 \approx 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ средняя скорость волны по оценкам должна составлять $v \approx 2 \text{ км/с}$, что хорошо согласуется с наблюдаемой скоростью перемещения зоны возбуждения. Таким образом была подтверждена правильность выдвинутой и теоретически обоснованной концепции о возможности перемещения

зоны оптического возбуждения в жидкой среде с высокими скоростями, т.е. со скоростями, превышающими скорость звука, когда замена возбуждаемых частиц может осуществляться практически без нарушения исходной оптической однородности среды.

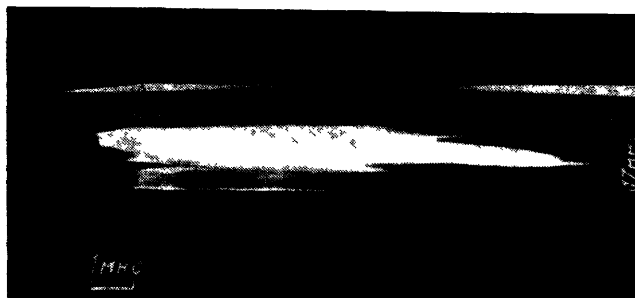
При достижении пороговых условий в волне обесцвечивания возникала лазерная генерация. На рис. 14 представлена фотохронограмма первого ЛВО,

Рис. 15. Осциллограмма импульса генерации ЛВО в диапазоне 517 ± 3 нм. Развертка — 5 мкс/дел



работавшего при $N_0 = 13,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($\sigma_0 N_0 = 20 \text{ см}^{-1}$) и $M = 4,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с подложкой в качестве выходного зеркала. Скорость перемещения волны генерации составляла 1 км/с, а ширина зоны генерации $\sim 0,6$ см. Форма

Рис. 16. Фотохронограмма ЛВО на растворе К6 при $R_2 = 4\%$. Источник накачки — ниже кюветы. $U = 44$ кВ, $E_p = 0,5$ Дж



импульса лазерной генерации в диапазоне 517 ± 3 нм, полученной при напряжении на батарее $U = 30$ кВ, показана на рис. 15.

При напряжении на разрядной батарее $U = 44$ кВ (рис. 16) энергия лазерной генерации составила 0,5 Дж, а при выходном зеркале с отражением $R_2 = 67\%$ (рис. 17) энергия генерации была 2,5 Дж, что соответствовало

Рис. 17. Фотохронограмма ЛВО на растворе К6 при $R_2 = 67\%$. $U = 45$ кВ, $E_p = 2,5$ Дж



удельному энергосъему $0,05 \text{ Дж/см}^3$ (в диапазоне 518 ± 3 нм) и средней мощности 0,17 МВт (при длительности импульса 15 мкс).

В качестве реагента РО для К6 в ЛВО был использован также СТ ($M = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). С выходным зеркалом $R_2 = 67\%$ энергия генерации равнялась 1,5 Дж при длительности импульса 14 мкс. Эти результаты показали,

что СТ, как и ДФБ, является эффективным тушителем триплетных состояний, обеспечивающим получение длительной лазерной генерации. Со СТ скорость волны обесцвечивания была примерно в 5 раз меньше, чем с ДФБ, что связано с меньшей величиной константы РО (см. выше таблицу).

Когда в одном из экспериментов со СТ расстояние между проволочкой и кюветой было увеличено до 20 мм, длительность импульса генерации возросла до 28 мкс, что подтвердило стационарный и квазинепрерывный характер получаемого лазерного излучения и то, что прекращение генерации связано с касанием плазмой стенки кюветы.

На фотохронограмме (см. рис. 17) было отмечено, что в отличие от обычных лазерных систем в ЛВО происходит автоматическое быстрое обесцвечивание

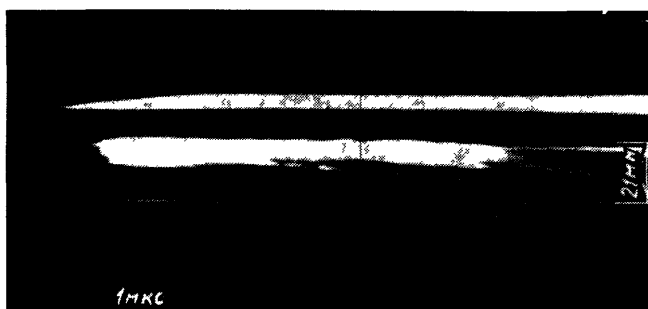


Рис. 18. Фотохронограмма лазерной генерации К6 в эфире с ДФБ без экранировки УФ излучения накачки ($U = 30$ кВ)

и отключение участков активной среды с низкой добротностью (из-за соответствующей более высокой плотности в них возбужденных частиц). Возмущение, вызванное в активной среде ударной волной разлетающейся плазмы, привело к быстрому прекращению генерации в пристеночном слое кюветы и к смещению зоны генерации в более глубокие слои вещества. Эта особенность может способствовать повышению общей эффективности генерации за счет переключения накачки на более добротные участки активной среды.

Поскольку УФ излучение вызывает в среде процесс, обратный обесцвечиванию, для его экранировки лазерные кюветы изготавливались из кварца марки КЛЖ (с пропусканием менее 10 % для излучения короче 340 нм) или из стекла (в опытах со СТ). Для оценки воздействия УФ были проведены эксперименты с лазерными кюветами из прозрачного кварца марки КУ. Фотохронограмма полученной при этом лазерной генерации приведена на рис. 18 для смеси К6 ($N_0 = 2,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³) и ДФБ ($M = 3,4 \cdot 10^{19}$ см⁻³). Видно, что в кювете наблюдалось пульсирующее переключение области генерации от пристеночного к более глубоким слоям вещества, но при некоторой тенденции к ЛВО полного обесцвечивания передней накачиваемого слоя так и не произошло. Эти результаты показали, что УФ излучение используемых источников следует преобразовывать в более длинноволновое или возбуждать им вещества с более коротковолновыми полосами поглощения (типа C_3F_7I)³³.

6. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЛВО

При высоких концентрациях дифенилполиенов в активных растворах ЛВО ($10^{19} - 10^{20}$ см⁻³) время жизни триплетных молекул по оценкам не превышает нескольких наносекунд, поэтому накоплением триплетных потерь и их влиянием на параметры ЛВО можно пренебречь. В этом случае продольные размеры активной среды могут достигать нескольких метров¹⁴. Поперечные размеры активной среды ЛВО при времени работы источника, скажем, 100 мкс и скорости волны 1,5 км/с могут составить ~15 см.

Для получения в ЛВО высоких к.п.д., сравнимых с к.п.д. генерации при лазерной накачке, необходимо перемещение зоны возбуждения по активной

среде со скоростью, большей скорости звука, т.е. для растворов $v \geq 10^5$ см/с. При такой скорости для обеспечения энергозклада на уровне 1—2 Дж/см³ необходимы световые потоки накачки с интенсивностью $I_0 \geq 3 \cdot 10^{23}$ см⁻²с⁻¹. Такие потоки в полосе возбуждения шириной 0,5 эВ характерны для источников накачки с температурой 3—4 эВ^{*}), что при полном использовании световых потоков и при известных для сложных органических соединений к.п.д. генерации 30—50 % позволяет рассчитывать на энергозъем 0,3—1 Дж/см³. При механической замене обесцвеченного раствора между импульсами накачки (для охлаждения и регенерации) частота импульсов генерации ЛВО с объемом камер 0,1—1 м³ может быть более 10 им/с.

ЛВО с высокой энергией излучения могли бы сами найти применение как источники накачки при создании других ЛВО. Понятно, что описанные принципы ЛВО могут быть реализованы и на других конденсированных средах (средах с F-центрами окраски и т. д.) и с другими видами интенсивных световых и несветовых накачек, способных превращать возбуждаемые активные вещества (обратимо или необратимо) в прозрачный для потоков накачки продукт. В отборе таких веществ и создании необходимых условий для их возбуждения, по-видимому, нет особых трудностей, но следует отметить, что до сих пор большинство конденсированных лазерных сред отличались как раз противоположными свойствами — высокой стабильностью и консерватизмом по отношению к внешним воздействиям, поэтому для использования в ЛВО их стабильность необходимо понизить.

Поиск оптимальных вариантов ЛВО только начинается и потребует еще многих координированных усилий физиков, химиков, математиков и энергетиков на пути реализации больших потенциальных возможностей ЛВО в области увеличения к.п.д., направленности, энергии и средней мощности генерации.

В заключение автор благодарит академика Н. Г. Басова за поддержку данного направления исследований, С. П. Бажулина, О. А. Логунова и А. В. Старцева за помощь в работе, а также сотрудников лаборатории квантовой радиофизики за участие в обсуждении полученных результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Б. И., Рубинов А. Н.//УФН. 1968. Т. 95. С. 45.
2. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера.— М.: Мир, 1976.
3. Jethwa J., Schäfer F. P., Jasny J.//IEEE J. Quantum Electron. 1978. V. QE-14. P. 119.
4. Mazzinghi P., Burlamachi P., Matera M., Ranea-Sandoval H. F., Salimbeni R., Vanni U.//Ibidem. 1981. V. QE-17. P. 2245.
5. Morey W. W., Glenn W. H.//Ibidem. 1976. V. QE-12, p. 311.
6. Балтаков Ф. Н., Барихин Б. А., Корнилов В. Г., Михнов С. А., Рубинов А. Н., Суханов Л. В.//ЖТФ. 1972. Т. 42. С. 1459.
7. Davis J. I., Holtz J. Z., Sprath M. L.//Laser Focus. 1982. V. 9. P. 49.
8. Летохов В. С.//УФН. 1986. Т. 148. С. 123.
9. Басов Н. Г., Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю.//КЭ. 1980. Т. 7. С. 189.
10. Эммет Дж. Л., Крупке У. Ф., Тренхольм Дж. В.//КЭ. 1983. Т. 10. С. 5.

*) Использование для ЛВО источников накачки с меньшей температурой также представляет интерес, так как получение более высоких, чем 10 м/с, скоростей замены рабочей среды и самовыключение малодобротных мод и в этом случае может улучшить генерационные характеристики активной среды, но поскольку в растворе через несколько микросекунд после начала возбуждения развиваются термооптические искажения³⁷, то замена возбуждаемого объема за более длинные времена приведет к увеличению расходимости получаемого лазерного излучения, т.е. к неполному использованию возможностей ЛВО.

11. Летохов В. С., Устинов Н. Д. Мощные лазеры и их применение.— М.: Сов. радио, 1980.
12. Стойлов Ю. Ю. Авторское свидетельство № 1233236, приоритет от 19.10.1983// Открытия, изобретения. 1986. Т. 19. С. 248; Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук.— М.: ФИАН СССР, 1985.
13. Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю., Трусов К. К.//ЖПС. 1975. Т. 23. С. 1003.
14. Стойлов Ю. Ю.//КЭ. 1979. Т. 6. С. 1655.
15. Стойлов Ю. Ю., Старцев А. В.//КЭ. 1984. Т. 11. С. 1081.
16. Мандоли Д. Ф., Бриггс У. Р.//В мире науки. 1984. № 10. С. 66.
17. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А.//Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 20. С. 474.
18. Kharlamov V. M., Personov R. I., Vykovskaya L. A.//Opt. Commun. 1974. V. 12. P. 191.
19. Лашков Г. И., Суханов В. И.//Опт. и спектр. 1978. Т. 44. С. 1008.
20. Beer D., Weber J.//Opt. Commun. 1972. V. 5. P. 307.
21. Von Trebra R. J., Koch T. H.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. P. 129.
22. Antonov V. S., Nohla K. L.//Appl. Phys. 1983. V. 32. P. 9.
23. Теренин А. Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1947.
24. Рид Р., Праустиц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1982.
25. Wilzbach K. E., Kornblan L.//J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 2073.
26. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии.— М.: Мир, 1978.
27. Левин М. Б., Черкасов А. С., Широков В. И.//Опт. и спектр. 1976. Т. 41. С. 145.
28. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры.— Л.: Химия, 1976.
29. Органические фотохромы/Под ред. А. В. Ельцева.— Л.: Химия, 1982.
30. Стойлов Ю. Ю., Бажулин С. П.//КЭ. 1986. Т. 13. С. 633.
31. Басов Н. Г., Борович Б. Л., Зуев В. С., Розанов В. Б., Стойлов Ю. Ю.//ЖТФ. 1970. Т. 40. С. 516.
32. Басов Н. Г., Борович Б. Л., Зуев В. С., Розанов В. Б., Стойлов Ю. Ю.//Ibidem. Т. 40. С. 805.
33. Борович Б. Л., Зуев В. С., Катулин В. А., Носач В. Ю., Носач О. Ю., Старцев А. В., Стойлов Ю. Ю.//КЭ. 1975. Т. 2. С. 1282.
34. Басов Н. Г., Зуев В. С., Михеев Л. Д., Стойлов Ю. Ю.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1980. Т. 44. С. 1516.
35. Басов Н. Г., Зуев В. С., Михеев Л. Д., Стойлов Ю. Ю.//Ibidem. 1982. Т. 46. С. 1510.
36. Jones C. R., Wager K. D.//Laser Focus. 1983. V. 19. P. 12.
37. Справочник по лазерам/Под ред. А. М. Прохорова.— М.: Сов. радио, 1978.— Т. 1. С. 363.