

Генерация излучения в УФ и видимой областях спектра при накачке красителей в полимерных матрицах

Т.Н.Копылова*, Г.В.Майер*, А.В.Резниченко**, А.Н.Солдатов***, Г.С.Евтушенко****,
Л.Г.Самсонова*, В.А.Светличный*, В.Б.Суханов****, М.С.Долотов**, Е.П.Пономаренко**,
Д.В.Шиянов****, А.А.Шапошников****, Е.Н.Тельминов*, Р.Т.Кузнецова*

Исследованы генерационные свойства и фотостабильность 4,4'-CO₂C₄H₉-бисзамещенного паратерфенила и азакумарины AC1F в матрице полиметилметакрилата и растворе этанола, излучающих в сине-зеленом диапазоне спектра при накачке эксимерным XeCl-лазером, а также пиррометена 580 и феналемина 512, излучающих в красном диапазоне спектра при накачке Си-лазером.

Ключевые слова: лазерноактивные среды, сине-зеленый и красный диапазоны спектра, эффективность генерации, фотостабильность, XeCl-лазер, Си-лазер.

Введение

Перестраиваемые лазеры на растворах красителей как источники когерентного излучения находят широкое применение при лазерном разделении изотопов, дистанционном зондировании газов и жидкостей, инициировании химических реакций и пр. [1]. Однако необходимость использования лазерных сред в виде растворов создает неудобства при их эксплуатации. Возможность использования твердотельных лазерноактивных сред (ЛАС) несомненно сделала бы их более компактными, исключила бы неоднородности, связанные с флуктуациями потока жидкости, и испарение растворителя.

В настоящей работе основное внимание уделено твердотельным ЛАС на основе органических соединений, введенным в полиметилметакрилат (ПММА), хотя перестраиваемые лазеры могут иметь и активные среды другого типа, например твердотельные ЛАС с центрами окраски, пористые стекла, активированные красителем, и т. д. Достоинства полимерных ЛАС состоят в том, что они излучают в широком диапазоне спектра (от синей области до красной), имеют высокую эффективность и фотостабильность, сравнимую с фотостабильностью растворов органических соединений, особенно в красной области, оптически однородны, имеют высокую прозрачность в УФ области спектра (на $\lambda = 308$ нм пропускание модифицированного ПММА составляет $\sim 80\%$, чего нельзя сказать о пористых стеклах).

Лазерные элементы на микропористых стеклах обладают высокой лучевой прочностью и достаточно хоро-

шей эффективностью генерации (до 45%) [2–4]. Основными недостатками ЛАС такого типа являются оптическая неоднородность матрицы, сильное рассеяние и значительное двулучепреломление света, а также низкая фотостабильность. Следует заметить, однако, что в последнее время все большее внимание уделяется созданию композита на основе ПММА и пористых стекол [5]. Этот материал по прозрачности близок к ПММА, но его лучевая стойкость выше и обработка образцов из него более проста. Присутствие в композите ПММА обеспечивает высокую эффективность излучения органического соединения в силу их сродства.

Что касается лазеров на центрах окраски [6–9], то их перспективы сейчас кажутся сомнительными в силу ряда причин. Во-первых, они, как правило, работают в красной области спектра (типичная область генерации $\lambda > 0.7$ мкм), в видимой области спектра центры окраски нестабильны. Во-вторых, наш опыт работы с ними при накачке излучением лазера на парах меди [10] показал, что трудно получить концентрацию F-центров, соответствующую концентрации красителя $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, т. к. при этом возникают паразитные центры окраски и оптическое качество среды становится неудовлетворительным. В третьих, при накачке излучением эксимерных лазеров эти среды вообще не работают в силу фоторазрушения, поэтому в УФ и видимой областях спектра активные среды на центрах окраски не могут конкурировать с красителями.

Первая попытка создания твердотельных лазеров на красителях в полимерных матрицах была сделана в 1967–1968 гг. [11, 12], когда была продемонстрирована генерация родаминов в ПММА. Однако эффективность излучения в таких средах и их фотостабильность были низкими. Успехи в создании новых матриц, обладающих высокой лучевой стойкостью, в 1980-е гг. дали импульс в развитии перестраиваемых лазеров, использующих в качестве ЛАС краситель в твердой матрице [13–16]. В последние годы синтез новых лазерных красителей и разработка новых способов их введения в матрицы привели к значительным успехам в плане создания твердотельных

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, НовоСоборная пл., 1

**Научно-производственная фирма «Альфа-Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный Моск. обл., Лихачевский пр., 5

***Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36

****Институт оптики атмосферы РАН, Россия, 634055 Томск, Академический просп., 1

Поступила в редакцию 30 июля 1999 г., после доработки – 2 декабря 1999 г.

лазеров на красителях, пригодных для практических применений [17–20].

Наиболее перспективной матрицей для красителей по-прежнему остается ПММА, т. к. эта матрица наиболее близка к лазерным красителям по своему строению, обладает высокой оптической однородностью, хорошо обрабатывается. Найдены пути ее модификации, позволяющие значительно улучшить ее лучевую прочность и фотостабильность красителя в ней. Перспективны композиты, в которых сочетается ПММА и неорганические золь-гель-материалы [5].

Значительные успехи в создании твердотельных ЛАС достигнуты для красного диапазона спектра. При возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм (2-я гармоника YAG:Nd-лазера) твердотельные ЛАС на основе пираметенов генерируют с высокой эффективностью (более 50 %) и обладают высокой фотостойкостью (ресурс работы $\sim 10^6$ имп.) [21, 22]. Эти параметры уже близки к таковым для растворов данных красителей и делают реальностью создание твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях в указанной области [23–25].

Однако остался нерешенным вопрос о создании твердотельных ЛАС, способных обеспечить эффективную и стабильную генерацию при накачке излучением лазера на парах меди, имеющих высокую частоту повторения импульсов (15–20 кГц). В [26] ресурс работы одной из лучших ЛАС при накачке излучением лазера на парах меди со средней мощностью импульса ~ 2 Вт и частотой повторения импульсов ~ 12 кГц составил 8 мин ($6 \cdot 10^6$ имп.).

Практически отсутствуют твердотельные ЛАС, эффективно генерирующие в сине-зеленом диапазоне спектра [27–29]. Это обусловлено тем, что для накачки таких активных сред используются УФ газовые лазеры, требующие высокой прозрачности и лучевой стойкости матриц, а также высокой фотостабильности самого красителя. Ограничен круг молекул, генерирующих в матрицах в сине-зеленом диапазоне спектра (кумарины, бензимидазолы) [27, 28]; для их накачки, как правило, используют маломощные XeCl- и N₂-лазеры [28, 29]. Наиболее коротковолновая генерация твердотельной активной среды на основе Exalite 377-E в золь-гель-матрице при накачке излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) получена в области 360–378 нм с КПД, равным 1%, при ресурсе работы 10^4 имп. [29].

Целью настоящей работы явилось исследование твердотельных ЛАС, эффективно и стабильно генерирующих в сине-зеленом диапазоне спектра при накачке излучением XeCl-лазера ($E_p = 10 - 100$ мДж, $\tau = 40$ нс, $\lambda_p = 308$ нм) и лазера на красителях ($\lambda_p = 375$ нм, $E_p = 30$ мДж, $\tau = 35$ нс), а также в видимом диапазоне спектра при накачке излучением лазера на парах меди ($\lambda_p = 510.6$ и 578 нм, средняя мощность до 2.5 Вт, частота повторения импульсов 12 кГц, $\tau = 35$ нс).

1. Эксперимент

В качестве объектов исследования выбраны твердотельные ЛАС на основе замещенного паратерфенила (LOS-1), азакумарина (AC1F), феналемина 512 (Ph-512) и пираметена 580 (PM-580) в ПММА. Структурные формулы соединений представлены на рис.1. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства соединений исследовались в этанольных растворах и матрицах с

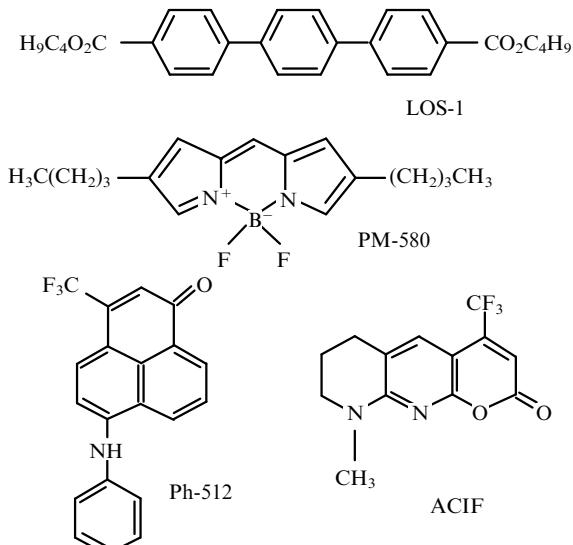


Рис.1. Исследуемые молекулы.

целью выявления влияния на них агрегатного состояния и межмолекулярных взаимодействий.

При накачке XeCl-лазером активные среды (LOS-1, AC1F, Ph-512) возбуждались в поперечной схеме. Часть излучения XeCl-лазера отводилась на измеритель энергии для постоянного контроля энергии накачки. Резонатор состоял из глухого зеркала и грани кюветы (или полимерного образца). Полимерные образцы были изготовлены в форме прямоугольного параллелепипеда сечением 1×1 см.

При накачке Си-лазером использовались полимерные образцы в форме диска, которые возбуждались в квазипротодольном и поперечном вариантах. В первом случае лазер на бромиде меди имел следующие характеристики пучка: частота повторения импульсов 30 кГц, энергия в импульсе 30 мкДж, длительность импульса на полувысоте 40 нс, диаметр пучка 12 мм. Образец вращался в резонаторе с постоянной скоростью, радиус вращения активной области равнялся ~ 6.5 мм, диаметр пучка накачки на образце – 0.4 мм, при этом интенсивность накачки $W_p = 0.8$ МВт/см². Во втором случае лазер на парах меди работал с частотой повторения импульсов 12 кГц, средней мощностью до 1.6 Вт, длительностью импульса на полувысоте 35 нс. При накачке Си-лазером исследовались генерационные характеристики двух твердотельных образцов Ph-512 и PM-580.

Концентрация LOS-1 в ПММА равнялась 0.1 и 1 ммол/л, AC1F – 1 и 10 ммол/л, Ph-512 – 3.6 и 2.5 ммол/л, PM-580 – 0.5 ммол/л. Лазерная чистота обработки поверхности образцов не достигалась, т. к. целью работы на данном этапе является получение перспективного материала. Создание на его основе твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров несомненно потребует более высокого качества обработки поверхности, что приведет к очевидному увеличению эффективности преобразования излучения накачки.

При изучении генерационных свойств молекул фиксировался спектр генерации (фотоэлектрическая регистрация), энергетические и временные характеристики излучения (ИМО-2Н и система «технического зрения», сопряженная с персональным компьютером). Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Specord M40, а флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi 850.

Фотостабильность активных сред оценивалась ресурсом работы $P_{0.5}$ (энергия, вкаченная в единицу объема активной среды до падения КПД в 2 раза) и квантовым выходом фотораспада γ , оцененным по формуле $\gamma = N_{ph}/N^*$, где N^* – число возбужденных молекул; N_{ph} – число молекул в единице объема, претерпевших фотопревращения. Число N_{ph} оценивалось по изменению интенсивности длинноволновой полосы спектра поглощения при небольших дозах облучения, когда влияние поглощения фотопродуктов ничтожно мало.

Исследовалась также лучевая прочность матрицы при различных длинах волн возбуждающего излучения. Образец из ПММА тех же размеров, что и активные элементы, облучался фокусированным излучением эксимерного лазера ($\lambda = 308$ нм, $\tau = 40$ нс) и лазеров на красителях ($\lambda = 373$ и 470 нм, $\tau = 30$ нс). В области длин волн 373 – 470 нм этот материал прозрачен, на $\lambda = 308$ нм его коэффициент поглощения равен 0.3 см^{-1} .

Исследования выполнены по методике, близкой к описанной в [30]. За лучевую прочность принималось число импульсов при заданной интенсивности облучения, после которого в объеме образца появлялась первая рассеивающая излучение точка, которая наблюдалась визуально в момент прохождения импульса через образец. Погрешности измерений КПД генерации при многократных измерениях составляют $\sim 5\%$. При определении ресурса погрешность, основанная на контроле КПД и энергии, вкаченной в единицу объема, не превышает 10 – 12% .

При оценке плотности мощности использовались отпечатки излучения накачки, оставляемые на чувствительной фотобумаге, помещенной на входную грань образца. Размеры отпечатков измерялись с помощью микроскопа с погрешностью 0.05 мм. Следует отметить, что площадь почернения, оцененная таким образом, совпадает с полушириной профиля распределения излучения, полученного с помощью оптического многоканального анализатора, в пределах погрешности 10% . Таким образом, плотность мощности излучения оценивается с погрешностью 10 – 12% .

Погрешность оценки квантового выхода фотопревращения определяется в основном погрешностью измерения поглощенной энергии и составляет 10% . Что касается погрешности оценки лучевой стойкости матрицы, то в используемой методике она составляет 1 – 2 имп.

2. Обсуждение результатов

2.1. Сине-зеленый диапазон спектра. Генерационные свойства и фотостабильность красителей

На рис.2 представлены спектры поглощения и флуоресценции этанольных растворов LOS-1 и AC1F. В ПММА спектры сдвигаются в коротковолновую область примерно на 10 нм. Излучение эксимерного лазера попадает в максимум длинноволновой полосы поглощения LOS-1, тем самым создаются условия минимальных стоксовых потерь, что особенно важно для полимерных материалов, в которых возможен локальный перегрев из-за низкой теплопроводности матрицы.

В табл.1 приведены генерационные характеристики исследованных соединений и ресурс работы ЛАС $P_{0.5}$ на их основе. При концентрации LOS-1 $C = 0.1$ ммол/л эффективности генерации в этаноле и ПММА различаются незначительно (25 и 17.5% соответственно). Этой кон-

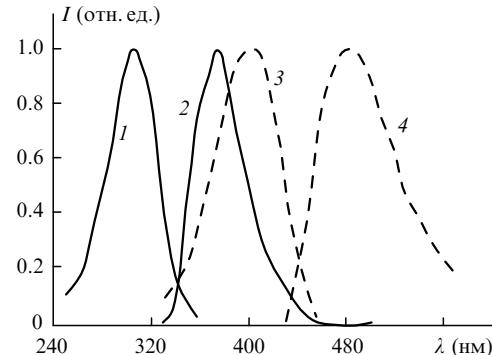


Рис.2. Спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,4) LOS-1 (1,2) и AC1F (3,4) в этаноле.

центрации соответствует низкий коэффициент поглощения излучения накачки ($K_{308} \sim 5\text{ см}^{-1}$), вследствие чего в процессе генерации участвуют как поверхностные, так и более глубокие слои образца. При концентрации 1 ммол/л коэффициент K_{308} достигает 50 см^{-1} , поэтому как в растворе, так и в ПММА генерация развивается практически на поверхности образца. Учитывая данный факт, можно предположить, что одной из возможных причин различия КПД генерации в этаноле ($\eta = 38\%$) и ПММА (17.6%) при этой концентрации является недостаточная чистота обработки поверхности.

Максимальный КПД генерации AC1F в ПММА при накачке эксимерным лазером составляет 12.5% (при концентрации AC1F 10 ммол/л). Низкий КПД при $C = 1$ ммол/л связан со слабым поглощением излучения накачки в этих условиях. Действительно, при возбуждении указанного образца излучением лазера на LOS-1 ($\lambda = 373$ нм) наблюдается увеличение КПД до 19% , поскольку коэффициент поглощения на этой длине волны в 7 раз выше, чем на $\lambda = 308$ нм.

Как следует из табл.1, при $C = 1$ ммол/л ресурсы работы LOS-1 в этаноле и ПММА близки. Увеличение концентрации до 1 ммол/л приводит к пропорциональному росту ресурса работы в этаноле, тогда как в ПММА ресурс увеличивается примерно в 4 раза. Такое различие связано, очевидно, с тем, что излучение накачки вызывает фотолиз ПММА, имеющего заметное поглощение в области $\lambda = 308$ нм. Образующиеся продукты фотодеструкции матрицы в свою очередь могут вызывать дополнительные разрушения молекул красителя и снижение ресурса работы активной среды. Аналогичные зави-

Табл.1. Генерационные характеристики LOS-1 и AC1F в этаноле и ПММА.

Соединение	Растворитель	C (ммоль/л)	λ_{Π} (нм)	λ_g (нм)	$\Delta\lambda_g$ (нм)	η (%)	$P_{0.5}$ (Дж/см ³)
LOS-1	ПММА	0.1	365	365	9	17.6	20 ± 2
	ПММА	1	367	365	6.6	17.5	84 ± 8.4
LOS-1	Этанол	0.1	373	373	6.5	25	26 ± 2.6
	Этанол	0.5	–	–	–	40	150 ± 15
AC1F	ПММА	1	467	465	23	1.7	20 ± 2
	ПММА	10	477	475	18	12.5	87 ± 8.7
AC1F	Этанол	1	480	498	15	14	48 ± 4.8
	Этанол	2.5	–	–	–	25	250 ± 25
	Этанол	10	–	–	–	–	$500^* \pm 50$

*Соответствует $\eta/\eta_0 = 0.8$, где η_0 – максимальный КПД.

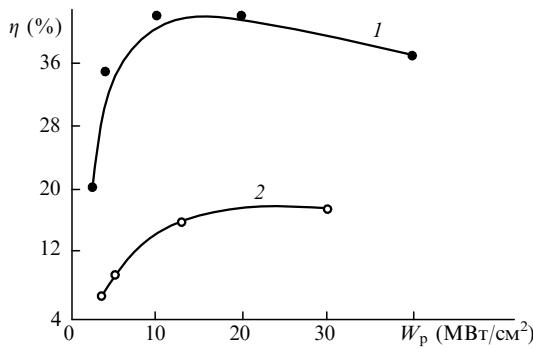


Рис.3. Зависимости КПД генерации LOS-1 в этаноле (1) и в ПММА (2) от интенсивности накачки.

симости $P_{0.5}$ от концентрации наблюдаются для красителя AC1F. Зависимости КПД генерации LOS-1 и AC1F в этаноле и ПММА от интенсивности возбуждения представлены на рис.3 и 4. Как следует из полученных данных, оптимальные КПД достигаются при довольно больших интенсивностях $\sim 15-20$ МВт/см².

Наряду с генерационными характеристиками мы исследовали молекулярную фотостабильность (квантовый выход фотораспада γ) LOS-1 и AC1F в этаноле и ПММА. Исследование молекулярной фотостабильности красителя в растворе и полимерной матрице проводилось в очень близких экспериментальных условиях (размер площадки облучения составлял 0.9×1.3 см, толщина соответственно жидкого и полимерного образцов – 1 и 0.8 мм, интенсивность излучения XeCl-лазера – 0.3 МВт/см²). В табл.2 приведена молекулярная фотостабильность этанольных растворов и полимерных образцов. Видно, что LOS-1 в этаноле более стабилен, чем в ПММА, а для AC1F наблюдается обратное соотношение.

Поскольку ресурс работы активной среды определяется не только молекулярной фотостабильностью, но и поглощением фотопродуктов в области накачки и генерации красителя, в табл.2 приведены коэффициенты поглощения фотопродуктов в области генерации (K_g) и накачки (K_p) при равной вкачанной энергии. В этанольный и полимерный образцы LOS-1 вкачано по 90 Дж/см³, а в образцы AC1F – по 60 Дж/см³. Видно, что поглощение фотопродуктов, образуемых в ПММА, в области как генерации, так и накачки выше по сравнению с этанольными растворами. По-видимому, именно этот факт прежде всего обуславливает более низкий ресурс работы исследованных соединений в ПММА.

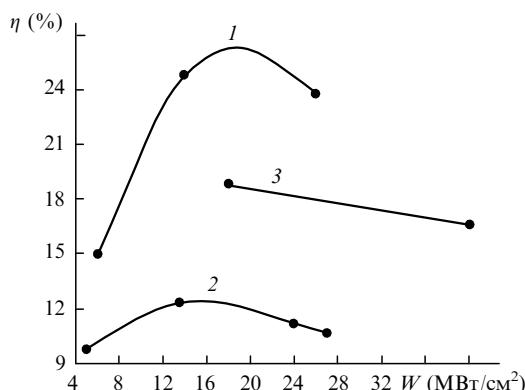


Рис.4. Зависимости КПД генерации AC1F в этаноле (1) и в ПММА (2, 3) при возбуждении излучением с $\lambda = 308$ (1, 2) и 375 nm (3).

Табл.2. Молекулярная фотостабильность соединений и коэффициенты поглощения фотопродуктов в области накачки и генерации.

Соединение	Растворитель	C (ммоль/л)	$\gamma = N_{ph}/N^*$	K_g (см ⁻¹)	K_p (см ⁻¹)
LOS-1	Этанол	0.1	10^{-4}	~ 0	–
	ПММА		$2 \cdot 10^{-4}$	0.62	–
	Этанол		$2 \cdot 10^{-3}$	~ 0	0.4
AC1F	ПММА	1	10^{-3}	0.4	1

Исследование флуоресценции облученных образцов показало, что наряду со свечением исходного соединения LOS-1 присутствует флуоресценция фотопродуктов с максимумами полос на $\lambda = 435$ и 480 нм в этаноле и $\lambda \sim 430$ и 455 нм в ПММА. Положения полос флуоресценции фотопродуктов в этаноле и ПММА близки, возможно, близки и их молекулярные структуры. Что касается образцов AC1F, то при данной дозе облучения в этаноле не обнаружено флуоресцирующих фотопродуктов, а в ПММА наблюдается флуоресценция фотопродуктов в области $\lambda = 370$ и 540 нм.

Зависимость лучевой прочности ПММА от длины волны и интенсивности облучения представлена на рис.5. Как и ожидалось, лучевая прочность матрицы при накачке с $\lambda = 308$ нм существенно ниже, чем при накачке с $\lambda = 373$ и 470 нм. При интенсивности излучения на $\lambda = 308$ нм, равной 50 МВт/см² (2 Дж/см²), наблюдается порог разрушения порядка 1–2 имп. Для всех остальных экспериментальных точек на кривых имеет место так называемый эффект накопления, когда разрушения наступают после определенного количества вкачанной в образец энергии.

2.2. Красный диапазон спектра

Как уже упоминалось выше, в этом диапазоне спектра эффективно генерирует целый ряд красителей при накачке излучением 2-й гармоники твердотельных лазеров ($\lambda = 532$ нм). Лазер на парах меди ($\lambda = 510.6$ и 578 нм) для накачки твердотельных активных сред практически не используется в силу того, что при высокой частоте повторения импульсов ресурс работы твердотельных активных сред очень мал. Однако в случае создания твердотельных активных сред, способных эффективно преобразовывать излучение лазера на парах меди и имеющих при этом высокий ресурс работы, лазерные системы на их основе имели бы большие перспективы.

В настоящей работе PM-580 накачивался излучением Си-лазера в квазипротодольной схеме возбуждения. КПД преобразования составил 1.2 % с наработкой $2.4 \cdot 10^6$ имп.

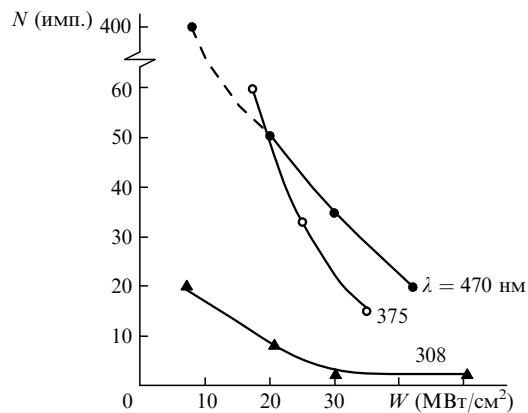


Рис.5. Зависимости лучевой прочности матрицы ПММА без красителя от интенсивности облучения на разных длинах волн.

в рабочем объеме 0.04 см^3 , $\lambda = 572 \text{ нм}$. Установлено, что при использовании этого образца возможно преобразование излучения медного лазера с $\lambda = 510.6 \text{ нм}$ в излучение с $\lambda = 578.2 \text{ нм}$. Коэффициент усиления $K_{\text{am}} = 1.8$ рассчитывался как отношение средней мощности, измеренной на выходе образца в присутствии линии с $\lambda = 510.6 \text{ нм}$, к средней мощности линии с $\lambda = 578.2 \text{ нм}$, прошедшей образец с фильтрацией линии с $\lambda = 510.6 \text{ нм}$.

Феналемин 512 накачивался в поперечном варианте. Выбор поперечной схемы возбуждения обусловлен необходимостью уменьшения интенсивности накачки ниже порога лучевой стойкости полимера [31]. Образец имел форму шайбы диаметром 32 мм и высотой 8 мм. Он помещался в плоскопараллельный резонатор и закреплялся с ним как единое целое на вращающемся столике. Биения оси вращения столика и неточности геометрии шайбы и ее граней приводили к частичной разъюстировке резонатора и снижению КПД преобразования красителя, поэтому исследование было направлено на измерение ресурсных характеристик твердотельного элемента. Полученные результаты представлены на рис.6. Видно, что максимальный КПД преобразования, равный 4.5 %, получен для образца с концентрацией 2.5 ммол/л.

Представляет несомненный интерес зависимость КПД от времени облучения образца: наблюдается восстановление КПД после паузы, во время которой образец не облучается (время пауз указано в подписи к рис.6). Такой ход зависимости может быть связан с тем, что при облучении красителя образование фотопродукта идет в две стадии.

Первая стадия – это образование высокоактивных радикалов молекул красителя, которые в матрице менее подвижны и активны, нежели в растворе. При прекращении облучения образца, когда КПД преобразования изменялся на 20–40 %, радикалы рекомбинируют за время паузы и концентрация активных молекул восстанавливается, при этом конечный продукт практически не образуется. Вторая стадия – присоединение радикалами продуктов фотораспада полимерных молекул и образование устойчивых олигомеров. Их накопление в образце и уменьшение первоначальной концентрации активных молекул приводит к уменьшению КПД преобразования образца.

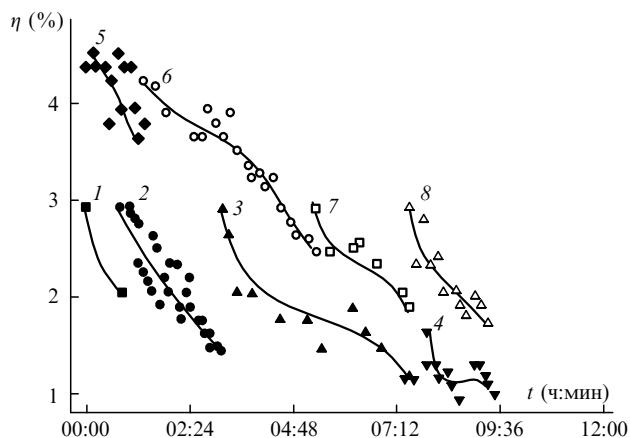


Рис.6. Ресурсные характеристики Ph-512 в ПММА при $C = 3.6$ (1–4) и 2.5 ммол/л (5–8), вкаченной энергии 24 (1), 67.2 (2), 124.8 (3), 109.71 (4), 54.47 (5), 163.4 (6), 88.5 (7) и 69.93 кДж/см² (8). Паузы между измерениями, которым соответствуют кривые 6 и 7, составляют 1 ч, кривые 1 и 2, 5 и 6 – 12 ч, кривые 2 и 3, 7 и 8 – 48 ч, кривые 3 и 4 – 264 ч.

Табл.3. Генерационные характеристики Ph-512 при накачке XeCl-лазером ($W_p = 39 \text{ МВт/см}^2$).

C (ммоль/л)	Растворитель	λ_g (нм)	η (%)	$P_{0.5}$ (Дж/см ³)
2.5	ПММА	593	10.3	176
3.6	ПММА	608.6	10.5	200
3.6	Этанол	623	20	200*

*Соответствует падению первоначального КПД на 20 %.

Ресурс работы исследованных твердотельных элементов с Ph-512 составил 150 и 220 кДж/см³ при концентрации $C = 3.6$ и 2.5 ммол/л соответственно, что эквивалентно $6 \cdot 10^8$ имп. Этот результат значительно выше, чем полученный в [26], где для накачки твердотельных элементов на основе красителя Ф1 ($\lambda = 600 \text{ нм}$) использовался лазер на парах меди с идентичными параметрами и был достигнут ресурс $5 \cdot 10^6$ имп. при КПД, равном 3.5 %.

Представляло интерес исследование генерационных характеристик PM-580 и Ph-512 в матрице и растворе при накачке излучением XeCl-лазера. Следует отметить, что порог генерации Ph-512 в матрице в этих условиях довольно низок (менее 2 МВт/см²). Генерационные характеристики Ph-512 в ПММА и этаноле приведены в табл.3. Ресурс работы Ph-512 в ПММА составляет примерно 200 Дж/см³ при накачке интенсивным излучением XeCl-лазера (39 МВт/см²). При более низкой интенсивности накачки, равной 5 МВт/см², ресурс работы возрос более чем вдвое и составил 570 Дж/см³. При этом наблюдается восстановление КПД, как в случае накачки излучением лазера на парах меди. После паузы в облучении, равной 65 ч, происходило восстановление КПД на 17 %.

Приведенные результаты говорят о том, что Ph-512 является перспективным соединением для создания ЛАС под накачку как медным лазером, так и эксимерным XeCl-лазером. Ресурсные характеристики этого соединения высоки. Они обусловлены, скорее всего, присутствием в составе молекулы трифторметильной группы, что приводит к уменьшению выхода фотопродуктов, поглощающих излучение [32–33].

Менее обнадеживающие результаты при накачке излучением XeCl-лазера получены для PM-580. В растворе этанола при $C = 2$ ммол/л (предел растворимости) получена генерация с $\lambda = 550 \text{ нм}$ и КПД, равным 4.6 %. Отмечается низкая фотостабильность раствора: квантовый выход фотопревращений составляет $\sim 10^{-2}$, что на порядок выше, чем для родамина 6Ж в этих условиях. Причина наблюдаемых эффектов заключается, по-видимому, в неоптимальных условиях возбуждения (в высоколежащие электронные состояния) и недостаточной концентрации, в результате чего часть энергии накачки не поглощается раствором.

Генерационные характеристики PM-580 в золь-гель-матрице при накачке излучением XeCl-лазера также неудовлетворительны: КПД составляет 2.3 % при интенсивности возбуждающего излучения 26 МВт/см², фотостабильность среды низка – порядка 100 имп.

Заключение

Таким образом, исследование генерационных свойств ряда красителей в растворах и матрицах, генерирующих в сине-зеленом и красном диапазонах спектра при накачке излучением эксимерного XeCl-лазера и лазера на парах меди, позволило выявить наиболее перспективные

твердотельные ЛАС, которые могут быть использованы в создаваемых лазерных системах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 98-03-32082а и РФФИ – «Сибирь» № 98-02-03026.

1. Schafer F.P. In: *Dye laser* (Berlin, Springer-Verlag, 1990, p.1–89).
2. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Ерофеев А.В. и др. *Квантовая электроника*, **12**, 2369 (1985).
3. Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Крылов К.И. и др. *Квантовая электроника*, **10**, 1222 (1983).
4. Земский В.И., Мешковский И.К. *Письма в ЖТФ*, **9**, 1029 (1983).
5. Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Маненков А.А. и др. *Квантовая электроника*, **19**, 1134 (1992).
6. Гусев Ю.Л., Мареников С.И., Новожилов С.Ю. *Квантовая электроника*, **5**, 1685 (1978).
7. Басиев Г.Г., Воронъко Ю.К., Миров С.Б. и др. *Квантовая электроника*, **9**, 837 (1982).
8. Иванов Н.А., Парджанович И.А., Хулугуров В.М. *Изв.АН СССР. Сер.физич.*, **46**, 1881 (1982).
9. Корниенко Л.С., Кравцов Н.В., Сидоров В.А. и др. *Квантовая электроника*, **12**, 2369 (1985).
10. Локтишин А.А., Солдатов А.Н., Суханов В.Б. и др. *Квантовая электроника*, **10**, 2133 (1983).
11. Soffer B.H., Farland B.B. *Appl.Phys.Letts*, **10**, 266 (1967).
12. Peterson O.G., Snavly B.B. *Appl.Phys.Letts*, **12**, 238 (1968).
13. O'Connell R.M., Saito T.T. *Opt. Engng*, **22**, 393 (1983).
14. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А. и др. *Изв.АН СССР. Сер.физич.*, **48**, 1364 (1984).
15. Altman J.C., Stoun R.E., Dunn B., Nishida F. *IEEE Photon.Techn. Letts*, **3**, 189 (1991).
16. Dyumaev K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.P. et al. *J.Opt.Soc. Amer.B*, **4**, 143 (1992).
17. Кравченко Л.В., Маненков А.А., Матюшин Г.А. *Квантовая электроника*, **23**, 1075 (1996).
18. Popov S., Kaivola M., Nyholm K. *Proc.Intern.Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.357).
19. Duarte F.G. *Proc.Intern.Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.329).
20. Alik T.H., Chandra S., Fox J., Swim C. *Proc.Intern.Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.391).
21. Hermes R.E., Alik T.N., Chandra S., Hutchinson J.A. *Appl.Phys. Letts*, **63**, 877 (1993).
22. Pacheco D.P., Burke J.G., Aldag H.R., Ehrlich J.J. *Proc.Intern.Conf. Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, pt A, p.791, 1996).
23. Bowers M.S., Alik T.N., Chandra S., Hutchinson J.A. *Proc.Intern. Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, pt A, p.366, 1996).
24. Ehrlich J.J., Taylor T.S. *Proc.Intern.Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.373).
25. Mandl A., Zavriev A., Klamek D.E. *Proc.Intern.Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.362).
26. Бондар М.В., Пржонская О.В. *ЖТФ*, **56**, 2405 (1986).
27. Ferrer M.L, Acuna A.U., Amat-Guerri F., Costela A., Figuera J.M., Florido F., Sastre R. *Appl.Optics*, **33**, 2266 (1994).
28. Costela A., Garriga-Moreno J., Figuera J.M., Sastre R. *Proc.Intern. Conf.Laser'95* (McLean, South Carolina, STS Press, 1996, pt A, p.351).
29. Ye C., Lam K.S., Lam S.K., Lo D. *Appl.Phys.B*, **65**, 109 (1997).
30. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. *Труды ИОФАН*, **33**, 1 (1991).
31. Денисов Л.К., Кытина И.Г. и др. *Квантовая электроника*, **24**, 119 (1997).
32. Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Фофанова Р.М. и др. *ЖПС*, **52**, 845 (1990).
33. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Лобода Л.И. и др. *Квантовая электроника*, **18**, 198 (1991).

T.N.Kopylova, G.V.Maier, A.V.Reznichenko, A.N.Soldatov, G.S.Evtushenko, L.G.Samsonova, V.A.Svetlichnyi, V.B.Sukhanov, M.S.Dolotov, E.P.Ponomarenko, D.V.Shiyanov, A.A.Shaposhnikov, E.N.Tel'minov, R.T.Kuznetsova. Lasing of dyes in polymer matrices in the UV and visible regions

Lasing properties and photostability of 4,4'-CO₂C₆H₉-bis-substituted *para*-terphenyl and azacoumarin (AC1F), emitting under excimer XeCl laser pumping in the blue-green spectral region, and of pyrromethene 580 and phenalemine 512, emitting under Cu laser pumping in the red spectral region, were studied in the PMMA matrix and ethanol solutions.