

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 теплосъем 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 ρ [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

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

где β — 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 β 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 теплоотовода 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 большому 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, исключая 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:

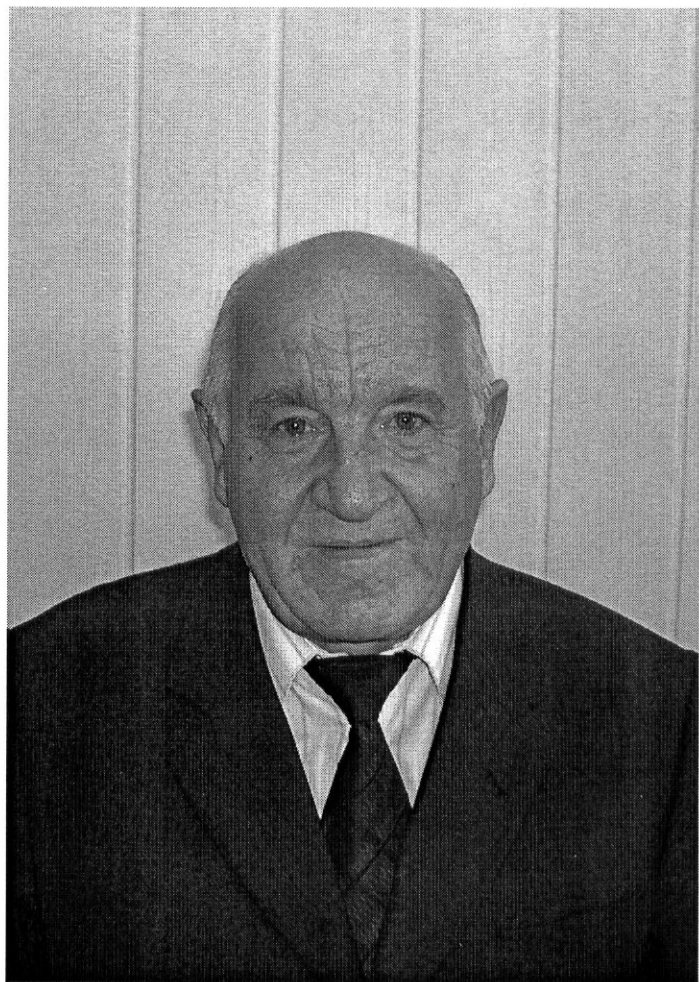
- низкий коэффициент температурного расширения;
- низкий коэффициент сжимаемости;
- низкие величины показателя преломления и отношения молекулярной рефракции к молекулярной массе;
- высокий коэффициент удельной теплоемкости;
- прозрачность для излучения лампы накачки.

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.



Профессор Владимир Иванович Земский

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

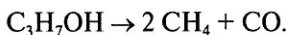
является пониженная растворимость в них лазерных красителей. Применяются также некоторые сложные эфиры неорганических кислот (например, пропиленгликолькарбонат [150]), отличающиеся пониженной пожаро- и взрывоопасностью. Эти вещества имеют низкую температуру замерзания, высокую температуру кипения и высокую 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 (CH_4) и оксид углерода (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.*

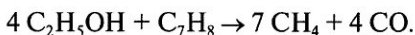
Эта гипотеза была высказана и нашла экспериментальное подтверждение в работе [68], авторы которой установили, что в ряду спиртов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ при лазерном пробое сажа не образуется только в первых трех – метаноле ($n = 1$), этаноле ($n = 2$) и изопропаноле ($n = 3$). Легко видеть, что изопропанол является последним в ряду спиртов соединением, способным разлагаться без остатка на CH_4 и 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 удается.

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 изопропанолу 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 (NO_2) обогащает молекулу кислородом и в случае, если среди продуктов пиролиза в числе прочих присутствуют молекулы N_2 и 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 (C_6H_6), а в нитрометане (CH_3NO_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 $20^\circ C$ равен $0,18 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ [195], а в точке максимальной плотности воды ($4^\circ C$) он вообще обращается в нуль, тогда как, например, для этанола при $20^\circ C$ эта величина составляет $1,12 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ и слабо меняется с температурой [195]. Удельная теплоемкость воды ($4,2$ Дж / г · К при $20^\circ C$), 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 $0,85 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻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 М⁻¹с⁻¹. Так, например, для родамина 6Ж, по данным работы [188], она равна $1,7 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻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 дегградацией 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-аминогептипирин, 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 фотодegradации 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 аминокрупп 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 пиридиллоксазолов [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 – CH_2OH , SO_3Na , 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 β -циклодекстрином (β -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 β -CD наибольший практический интерес представляют комплексы β -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 $C_iH_jO_k$ 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 δ — относительное приращение удельного объема вещества при деполимеризации, χ — коэффициент сжимаемости мономера, σ и E — коэффициент Пуассона и модуль упругости полимера соответственно.

Подставив в равенство (10) значения соответствующих параметров для случая ПММА, получим $P \approx 2 \cdot 10^3$ 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 (CH_4) и оксид углерода (CO).

Таким образом, в случае органических полимеров требования к соотношению в их составе атомов углерода, водорода и кислорода также определяются соотношением (6). Наиболее распространенными полимерами, позволяющими получать прозрачные стекла в блоке, являются различные полиэфиры 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 CH_4 и 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, эпоксида – более высоким (около 0,3). Наибольшее количество углерода получается в случае полистирола ($\theta = 0,6$; брутто формула мономера C_8H_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, исключая 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. Сопolíмеры 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 θ , 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 θ , 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^2 и длительности импульса 50 нс, а при плотности энергии 2 Дж/см^2 выдерживали 10^4 импульсов. Родаминовые красители в этом полимере выдерживали около 10^3 импульсов при плотности энергии 1 Дж/см^2 . 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 10^5 импульсов без падения КПД ($30 \div 35 \%$) 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 $0,15 \text{ Вт/см}^2$.

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 астрафлосина). 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 полимере.

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/см² до 200 МВт/см² вероятность разрушения каждой молекулы красителя, приходящаяся на единицу дозы лазерного излучения, увеличивается в 10–30 раз. Для феноленовых 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 феноленовых 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.