

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ АН УКРАИНЫ

На правах рукописи

КОЗАК Галина Юрьевна

**ПОЛИМЕРНЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ СРЕДЫ
ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ И МОДУЛЯЦИИ СВЕТА
В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

(01. 04. 05 — оптика)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Киев — 1992

Работа выполнена в Институте физики АН
Украины

Научный руководитель

- доктор физико-математических наук, профессор ТИХОНОВ Е.А.

Официальные оппоненты

- доктор физико-математических наук, профессор ОХРИМЕНКО Б.А.

- кандидат физико-математических наук ДЗОВЕНКО М.И.

Материнская организация

- Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова г. Томск

Защита состоится "24" декабря 1992 года в 14.00 часов на заседании Специализированного совета К 016.04.01 по присуждению ученой степени кандидата наук при Институте физики АН Украины (52650, Киев-28, проспект Науки, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики АН Украины.

Автореферат разослан "24" ноября 1992 года.

Ученый секретарь специализированного совета

кандидат физико-математических наук

О. Прис — О.В. Пржонская

АНС им. В. Стефанюка
АН УРСР

ЛНБ України ім. В. Стефанюка



00814446 (R)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Растворы молекул органических красителей являются одной из наиболее распространенных активных сред для лазеров с перестройкой частоты генерации. Наиболее широкое распространение получили активные среды на основе жидких растворов красителей. Они позволили перекрыть спектральный диапазон 310 ± 1200 нм и обеспечить непрерывный и импульсно-периодический режимы генерации, включая генерацию излучения пико-, фемтосекундной длительности.

Применительно к требованиям лазерного приборостроения активные среды лазеров должны характеризоваться постоянством заданных оптических параметров как в процессе хранения, так и в процессе эксплуатации, когда они подвергаются интенсивному световому облучению. К сожалению, жидкие растворы красителей изменяют свои параметры при длительном хранении и эксплуатации, при воздействии ионизирующих излучений; их использование в приборах, подвергавшихся воздействию невесомости и перегрузок, также затруднено. Ослабление фотохимических и термохимических процессов распада красителей в растворах достигается путем синтеза определенных структур красителей и выбора соответствующих им растворителей, техническая возможность стабилизации рабочих параметров активной среды на жидких растворах красителей заключается в применении циркуляции раствора через рабочую область со скоростью, превышающей скорости фотораспада красителя и нарастания термооптических неоднородностей. Но для этого необходимы системы прокачки активной жидкости, оптические кюветы или сопла, формирующие потоки раствора высокого оптического качества. При этом необходимо решать проблемы, связанные с возмущением ламинарных потоков раствора, светогидродинамическими неустойчивостями. Кристаллы, неорганические стекла и полимеры заметно превосходят жидкость по меньшей термооптической чувствительности, поэтому лазерные элементы на основе твердотельных матриц, активированных красителями, более свободны от указанного недостатка.

Существенное различие температур плавления неорганических стекол ($\geq 1000^\circ\text{C}$) и термолита большинства органических молекул ($\sim 200^\circ\text{C}$) не позволяют вводить органические красители в подобные расплавы. Из-за существенного различия размеров молекул органического красителя и ионов неорганических кристаллов, видимо не существует простых путей систематического введения красителей в ионные кристаллы, а молекулярные органические кристаллы далеки от совер-

шенства. Частным решением проблемы совмещения красителя со стеклами является подход, использующий диффузию красителя в матрицы из пористого щелочно-боратного стекла.

Другое решение проблемы создания активных и пассивных твердотельных лазерных элементов на органических красителях состоит в использовании в качестве матрицы полимеров. Полимерные лазерные элементы на красителях (ПЛЭК) отличаются сравнительно простой технологией изготовления, а по эффективности работы практически не уступают лазерным элементам с жидкими растворами красителей. В то же время ПЛЭК не лишены и ряда недостатков, таких как фотохимическая нестабильность активных центров в условиях мощной оптической накачки и все еще большие термооптические искажения (за исключением светогидравлической неустойчивости), ухудшающие параметры генерации.

В связи с вышесказанным актуальными являются исследования по разработке технологически эффективных способов изготовления ПЛЭКов, выбору источников накачки и оптических схем лазеров, позволяющих создавать частотно перестраиваемые лазеры с большим ($\geq 10^6$ имп) ресурсом работы.

Цель настоящей работы:

- исследование физических и фотохимических процессов в полимерных лазерных элементах на основе окрашенного полиуретанакрилата для разработки технологически эффективных методов изготовления ПЛЭКов, используемых в качестве активных и пассивных сред перестраиваемых по частоте лазеров;
- изучение и оптимизация основных рабочих характеристик лазеров на основе ПЛЭКов данного класса;
- разработка и изучение оптических схем лазеров на окрашенных полимерах, учитывающих их специфику.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

I. Исследованы механизмы фотодеструкции красителя в полиуретановой матрице на этапе изготовления ПЛЭКов (при полимеризации), а также в процессе эксплуатации.

Впервые обнаружены спектры скорости фотодеструкции красителей в олигомерных композициях, определена оптимальная концентрация инициатора фотополимеризации полимерных лазерных сред, при которой достигается минимальный интегральный по времени фотораспад лазерного красителя; из сопоставления результатов распада лазерных красителей в процессе полимеризации с инициаторами, образующими трип-

летную (бензофенон) и синглетную (изобутиловый эфир бензоина) радикальные пары, следует, что меньше скорости фотодегградации имеют место во втором случае.

Предложены и отработаны методы по повышению фотостойкости органических красителей в полиуретанакрилатных матрицах.

2. Разработан способ контроля за ходом полимеризации уретановых мономеров при использовании красителя в качестве оптического зонда.

3. Разработана методика изготовления ПЛЭКов на основе полиуретанакрилата (ПУА).

4. При изучении кинетики фотополимеризации с названным фотохимическим зондом, отслеживая величину его текущей оптической плотности, обнаружен колебательный характер фотохимической реакции.

5. Изучение этим методом кинетики полимеризации при прерывистом облучении показало резкое увеличение скорости фотохимической реакции после "темнового" периода.

6. Исследовано влияние атмосферного кислорода на кинетику фотораспада лазерных полиметиновых красителей (ПК) в ПУА.

Показана радиальная зависимость скорости фотораспада от O_2 .

7. Изучение кинетики фотодеструкции красителя* и фотополимеризации в слабом магнитном поле.

Показано, что в слабом магнитном поле уменьшается скорость фотоокислорования ряда ПК в ПУА.

Впервые обнаружено явление двухфотонно инициируемой реакции полимеризации при наличии слабого магнитного поля.

8. Исследованы энергетические, спектральные и поляризационные характеристики излучения лазеров на ПЛЭКах.

При сравнении эффективности генерации жидких и полимерных растворов полиметиновых красителей* (ПК) обнаружено, что для последних эффективность генерации систематически выше $\approx 10\%$.

Создан действующий макет лазера с оперативной (от импульса к импульсу) перестройкой длины волны генерации в области 710-900 нм.

В работе впервые показано, что для продольной накачки переход от линейно-поляризованной к круговой поляризации накачки сопровождается $\approx 10+20\%$ ростом эффективности.

На зачету вносятся:

1. Методы получения высокоэффективных по КПД генерации полимерных лазерных элементов на основе активированного полиметинового красителями из ряда индолинов полиуретанакилата (ПЛЭКов).
2. Экспериментальные зависимости энергетических, поляризационных, спектральных характеристик лазеров на ПЛЭКах при различных условиях возбуждения, определение оптимальных режимов работы подобных лазеров.
3. Оптические схемы перестраиваемых по частоте лазеров с ПЛЭКами, обеспечивающих перестройку длины волны генерации в области 710-900 нм при накачке лазером на рубине.

Апробация работ. Основные результаты диссертационной работы докладывались на П-УП Всесоюзных координационных совещаниях по фотохимии лазерных сред на красителях (г. Киев, 1984г.; г. Минск, 1986г.; г. Луик, 1987г.; г. Ленинград, 1988г.; г. Луик, 1990г.); IV, V Всесоюзных симпозиумах "Физика и химия полиметинового красителя" (г. Звенигород, 1965г.; г. Черногородка, 1989г.); Всесоюзном советании "Инверсная зависимость и генерация на переходах в атомах и молекулах" (г. Томск, 1986г.); V Всесоюзной конференции "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве" (г. Харьков, 1987г.); VI Всесоюзном совещании по фотохимии (г. Новосибирск, 1989г.); III-V Всесоюзных научно-технических семинарах "Применение лазеров в науке и технике" (г. Иркутск, 1990г.; г. Тольятти, 1991г.; г. Новосибирск, 1992г.); V Всесоюзном совещании по полимерным оптическим материалам (г. Ленинград, 1991г.); Международной школе "Photochemistry for High Technology" (г. Мерзбург, ГДР, 1989г.).

Личный вклад. Диссертация отражает личный вклад автора в проведенные исследования. Научному руководителю Е.А. Тихонову принадлежит постановка задачи исследования. Соавторы публикации оказывали методическую и техническую помощь в проведении измерений.

Публикации. Результаты, представленные в диссертацию опубликованы в 16 работах и тезисах научных собраний и защищены 4 авторскими свидетельствами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии (136 наименований). Ее объем 175 страниц текста, включая 53 рис. и 2 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель, изложены основные положения, выносимые на защиту. Дано краткое содержание диссертации.

В первой главе на основе литературных данных проведен анализ особенностей ПЛЖов и лазеров с такими элементами. Видно, что основными причинами, ограничивающими применение и возможности лазеров с ПЛЖами, влияющими на эффективность преобразования и ресурс работы лазеров с твердотельными активными средами, являются невысокая лучевая прочность и оптическое качество полимерной матрицы, большие термооптические искажения в лазерной среде, значительная фото- и термодеструкция активатора как на этапе изготовления, так и в процессе эксплуатации полимерного лазерного элемента.

В результате анализа литературных данных сформулированы основные направления исследований, необходимых для создания надежных лазеров с ПЛЖами:

- всестороннее изучение физических явлений радикальной полимеризации олигоуретанакрилатных композиций, содержащих в составе полиметиновые лазерные красители с целью определения условий, при которых распад активатора минимален;
- разработка технологических приемов изготовления активных лазерных элементов на основе полиметиновых красителей и полиуретанакрилата;
- исследование параметров генерации лазеров на основе разработанных активных сред с целью определения практической ценности разработанных подходов;
- изучение влияния слабых (до 1000 Э) магнитных полей на фотораспад красителей в процессе изготовления полимерных лазерных сред методом радикальной полимеризации.

Во второй главе приведено обоснование выбора эластичных полимеров в качестве лазерной матрицы и методов ее получения; описана технология изготовления полимерных лазерных элементов на основе полиуретанакрилата, полученного методом радикальной полимеризации; приведены краткие сведения по механизму радикальной полимеризации.

Изучены особенности кинетики фотораспада полиметиновых красителей в полиуретанакрилатных матрицах на этапе изготовления ПЛЖов и при облучении элементов светом ближнего УФ-диапазоне (350-400 нм), что имитирует фотодеградацию лазерного красителя под действием не-

контролируемого облучения рассеянным светом.

В третьей главе приведены результаты исследований энергетических, спектральных и поляризационных характеристик лазеров на ПЛЭКах при лазерной накачке, выбраны оптимальные оптические схемы перестраиваемых по частоте лазеров с ПЛЭКами.

Четвертая глава посвящена экспериментальному изучению явлений, связанных с влиянием слабого магнитного поля на процессы фотораспада лазерных красителей и фотополимеризацию.

Фотохимическая нестабильность (на этапе изготовления ПЛЭКов, после завершения полимеризации при облучении элементов светом ближнего УФ-диапазона, при облучении в длинноволновую полосу поглощения красителя $S_0 \rightarrow S_1$) лазерных красителей в полимерных матрицах является главным недостатком, ограничивающим использование лазерных элементов.

При определении оптимального режима фотополимеризации, в котором достигается минимальный распад введенного в светоувластительную композицию красителя, изучены фотохимические процессы в ПЛЭКах на этапе их изготовления.

ПЛЭКи готовились на основе композиции, содержащей апробированные (в жидких лазерных средах) полиметиновые красители ПК 686, ПК 698 и ПК 742, олигоуретанакрилат ОУА-2000 и инициатор реакции радикальной фотополимеризации - изобутиловый эфир бензоина (I-БЭБ) или бензофенон (БФ).

Разработанные ПЛЭКи представляют собой "триплекс", в которых слой светоувластительной композиции с красителем ограничен оптически подложками.

Иницирование полимеризации проводилось светом ближнего УФ-диапазона (350-400 нм) в полосу поглощения инициатора; при этом нарабатывались свободные радикалы, ведущие к росту макромолекул и образованию полимерной цепи. Фотообесцвечивание красителя на этом этапе вызывается, с одной стороны, химическими реакциями свободных радикалов и макрорадикалов с возбужденными и невозбужденными молекулами красителя, а с другой стороны - собственным фотораспадом красителя при возбуждении его высоких вибронных состояний.

Измерение фотораспада полиметиновых красителей проводилось спектрофотометром СФ-18 путем регистрации изменений начального спектра поглощения исследуемых красителей для разных доз облучения УФ-светом лампы ЛУФ-4. Кривые свидетельствуют о равномерном изменении оптической плотности в процессе фотообесцвечивания красителя

по всей полосе поглощения $S_0 \rightarrow S_n$. Поэтому, достаточно проводить исследования фотораспада при зондировании на одной длине волны, попадающей в полосу поглощения этих красителей.

На основе экспериментальных зависимостей методом пересчета определялась скорость фотообесцвечивания как производная изменения во времени оптической плотности $d(\lambda)$ красителя ПК 698 для основной полосы поглощения в каждый момент времени: $k = d(d(\lambda))/dt$. Показано, что снижение концентрации инициатора уменьшает скорость развала молекул красителя k , однако при этом возрастает доза полимеризации D_n и краситель будет обесцвечиваться уже за счет увеличения поглощенной дозы от излучения источника света, используемого для полимеризации. Поэтому, определена оптимальная ($C_{\text{ини}} = 0,4 \pm 0,8 \text{ мас.}\%$) концентрация инициатора, при которой время полимеризации и k будут минимальны (при этом доля молекул, распавшихся в процессе полимеризации, $\Delta d/d_0$ будет минимальна). В дальнейшем, при изготовлении ПЛЭКов использовалась эта величина концентрации инициатора.

Сделан вывод о различной реакционной способности инициаторов: использование I-БЭВ несколько увеличивает D_n , однако существенно уменьшает скорость фотообесцвечивания. Эта закономерность подтверждается и для других исследованных красителей ПК 686 и ПК 742.

Уменьшить фотораспад красителя на этапе полимеризации светочувствительной композиции можно путем выбора инициатора и его концентрации.

Для изучения особенностей фотодеградации красителя после завершения полимеризации при облучении элементов светом ближнего УФ-диапазона исследована зависимость скорости фотораспада k от дозы облучения D .

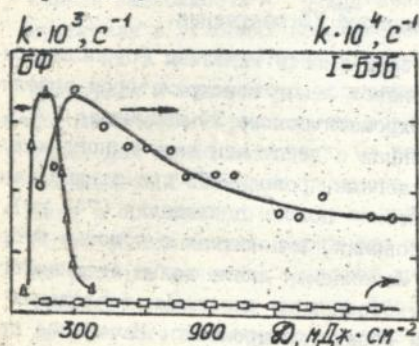


Рис. 1

На рис. 1 приведены зависимости скорости фотораспада k от дозы облучения D для красителя ПК 742 в олигоуретанакрилатной композиции с различными инициаторами (I-БЭВ или БФ), а также без инициатора (жидкая фаза). Фотообесцвечивание красителя в случае ОУА + ПК без инициатора радикальной полимеризации определялось только собственным поглощением красителя в высоколежащие электронные

состояния. При этом скорость обесцвечивания не зависит от дозы, т.е. процесс распада на этом временном участке мономолекулярный. Величина K зависит от структуры красителя, несколько увеличиваясь с удлинением полиметиновой цепи на одно звено в ряду ПК 666 - ПК 742.

При введении в систему ОУА+ПК инициатора характер зависимости и величины $k = f(D)$ резко меняется. На кривой фотораспада можно выделить два участка. Участок быстрого роста K связан с кинетикой цепной реакции полимеризации: увеличение вязкости среды увеличивает время жизни макрорадикалов и, соответственно, их концентрацию. С ростом концентрации радикалов возрастает скорость фотораспада красителя. Максимальное значение K соответствует началу образования твердой фазы. Участок уменьшения скорости фотообесцвечивания связывается с уменьшением концентрации макрорадикалов в среде вследствие истощения (распада) инициатора. Постепенное расходование инициатора уменьшает скорость фотораспада до значений, характеризующих фотораспад в системах без инициатора.

Таким образом, впервые показано, что скорость распада красителя является чувствительным индикатором текущей концентрации радикалов и макрорадикалов.

Для выяснения особенностей кинетики фотораспада полиметиновых красителей на этапе полимеризации и особенностей кинетики реакции фотополимеризации в различных экспериментальных условиях при использовании красителя как чувствительного зонда исследовали

- спектральную зависимость скорости фотообесцвечивания на примере известного полиметинового лазерного красителя ПК 742 при постоянной интенсивности актиничного УФ облучения;

- зависимость скорости фотообесцвечивания этого же красителя от различной интенсивности актиничного УФ облучения.

Для измерения спектральной зависимости кинетики фотополимеризации из сплошного спектра ксеноновой лампы монохроматором выделялась линия актиничного квазимонохроматического УФ излучения ($\lambda_{обл}$) постоянной интенсивности. Синхронная с действием актиничного излучения регистрация кинетики фотораспада проводилась при зондировании красителя ПК 742 в максимуме основной полосы поглощения (742 нм). Спектральная ширина линии зондирования, выделяемая с помощью второго монохроматора, была ≈ 20 нм. Изменяемая длина волны актиничного УФ излучения совмещалась с коротковолновыми спектрами поглощения красителя $S_0 \rightarrow S_n$, инициатора или обших одновременно. Начальное пропускание на длине волны зондирования было не менее 50%.

Спектральные зависимости скорости фотообесцвечивания ПК 742 были получены при использовании на основе ОУА-2000 и инициаторов реакции полимеризации (в оптимальных по фотораспаду концентрациях 0,2-0,4 мас. проц.), а также при облучении композиции ОУА+ПК 742. Скорость фотореакции K определялась как производная изменений во времени оптической плотности $D(\lambda)$ красителя для основной полосы поглощения в каждый момент времени: $k = d(D(\lambda))/dt = f(t)$.

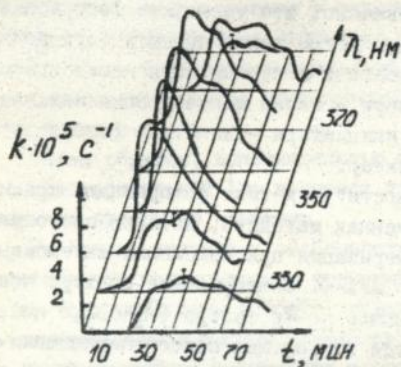


Рис. 2

На рис. 2 представлена одна из зависимостей при варьировании $\lambda_{обл}$ в области 320-390 нм для композиции ОУА-2000+ПК 742+БЭ. Кривые свидетельствуют о зависимости скорости фотораспада красителя от длины волны облучения. Скорость распада красителя минимальна на краях спектрального диапазона, а реакция полимеризации при тех же интенсивностях облучения протекает медленнее.

Кроме того, для этих же длин волн появляются отклонения от монотонной зависимости $k(t)$. Наиболее сильные отклонения от "колоколообразно" зависимости наблюдаются в кинетике фотораспада красителя с использованием инициатора I-БЭБа: $k(t)$ приобретает пульсирующий характер, а $k_{I-БЭБ}^{max}$ примерно в 6 раз меньше $k_{БФ}^{max}$. При изменении длины волны актиничного УФ излучения можно проследить за изменением максимальной скорости фотораспада красителя k^{max} . Представленная зависимость $k^{max}(\lambda_{обл})$ образует спектр фотохимического распада красителя в условиях непрерывно радикально полимеризации смеси ОУА + ПК + Ии. Сопоставление этого спектра с контурами УФ поглощения красителя и инициатора позволяет сделать вывод о том, что спектр фотохимического распада не совпадает с контуром поглощения инициатора. Для менее активного (в реакциях с внедренным красителем) инициатора I-БЭБа или раствора без инициатора этот спектр совпадает в основном со спектром поглощения красителя $S_o \rightarrow S_{II}$. Для более фотохимически активного инициатора БФ спектр фотохимического распада является сверткой контуров поглощения инициатора и красителя. Наличие спектра фотохимического распада позволяет заключить, что в системе имеет место бимолекулярная реакция фотораспада - реакция между электронно-возбужденными молекулами красителя

и активными макрорадикалами среды.

Дополнительным подтверждением этого вывода являются результаты, полученные в процессе изучения фотостойкости красителя при использовании различных реакций полимеризации: показано, что стойкость красителя систематически выше в полиуретанахилате, полученном терминилируемой реакцией полимеризации в сравнении с фотоотщеплением.

Таким образом, впервые показано, что уменьшить фотораспад красителя на этапе полимеризации можно также путем выбора волны актиничного света, не совпадающего с полосами поглощения красителя.

Замечено, что в ряде случаев — малая концентрация инициатора, малая реакционная способность инициатора — кинетика фотодеструкции зонда имеет колебательный характер.

Для изучения этих особенностей кинетики фотораспада красителя использовалась несколько измененная методика, которая позволяла отслеживать кинетику фотополимеризации при изменении интенсивности облучения "белого" света лампы ДУ-4. Зондирование спектра поглощения ПК 742 проводилось с помощью He-Ne лазера ($\lambda = 632,8$ нм), линия излучения которого находится в пределах полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_n$. При этом учитывалось также равномерное уменьшение оптической плотности красителя в процессе фотообесцвечивания по всей полосе поглощения $S_0 \rightarrow S_n$. Измерение интенсивностей зондирующего сигнала, падающего и прошедшего через образец, осуществлялось двумя фотодиодами и цифровыми вольтметрами.

Показано, что особенно ярко пульсирующий характер кинетики фотодеструкции зонда проявляется при уменьшении интенсивности актиничного облучения, т.е. в тех случаях, когда наиболее явно проявляется конкуренция каналов расходования радикалов двумя противоположными процессами — реакциями роста и обрыва цепей.

Кинетика фотообесцвечивания красителя, а, следовательно, кинетика фотополимеризации может иметь как плавный, так и пульсирующий характер, что определяется конкуренцией процессов роста и обрыва цепей, и может быть описана с помощью системы уравнений с запаздывающим аргументом.

Изучена также кинетика фотораспада красителя в лазерном элементе в условиях радикальной полимеризации при прерывистом облучении УФ светом. Наличие макрорадикалов различной активности и отсутствие электронно-возбужденных молекул при прерывании актиничного УФ облучения приводит к ступенчатой кинетике фотораспада, когда после каждой остановки облучения скорость фотораспада возрастает. Указы-

вается еще один путь уменьшения фотораспада молекул органического красителя: использование реакции постполимеризации.

Исследовано влияние атмосферного кислорода на кинетику фотораспада молекул органического красителя. Измерение фотостойкости проводилось путем регистрации изменения начального пропускания в условиях слабого облучения излучением He-Ne лазера при смещении рабочей области элемента относительно оптической оси. Показано, что кинетика фоторазрушения в эластичном ПВА определяется диффузией атмосферного кислорода в полимере: в центре элемента процессы окисления протекают значительно медленнее, чем на краю элемента, где соприкосновение полимерного материала с атмосферным кислородом большое.

Таким образом, дополнительную фотостабилизацию ПК можно получить предварительно (до процесса полимеризации) герметизацией полимерного лазерного элемента.

На основе изученных особенностей кинетики фотообесцвечивания красителя при непрерывном и прерывистом облучениях ультрафиолетовым светом предложены способы уменьшения фотораспада красителя при изготовлении лазерных элементов:

- путем выбора инвизатора и его концентрации;
- выбором длины волны активного света, не совпадающего с полосами поглощения красителя;
- использованием темновой реакции полимеризации при прерывистом облучении (а.с. № I459577 СССР);
- предварительно герметизацией полимерного лазерного элемента (а.с. № I454195 СССР).

В третьей главе приведены результаты исследования энергетических, спектральных и поляризационных характеристик излучения лазеров на полимерном активном элементе при лазерной накачке.

Проведено последовательное сравнение некоторых генерационных характеристик (КПД и оптимальной оптической плотности d_{opt}) полимерных лазерных матриц и этанольных растворов на основе выбранных красителей ПК 686, ПК 698 и ПК 742. Исследования проводились по схеме с квазипродольной накачкой линейно-поляризованным излучением рубинового лазера ($\tau_u \approx 30$ нс) в плоском резонаторе с коэффициентами отражения зеркал 99,5 и 25%.

При изучении типичной зависимости КПД генерации от оптической плотности на длине волны накачки $d(\lambda_u)$ для полимерных сред составляет 4+6, а для жидких 2+4. Это может быть связано с анизотропией

нелинейного поглощения молекул ПК, особенно сильной в твердой матрице из-за отсутствия вращательной диффузии молекул. Молекулы полиметиновых красителей с протяженной π - электронной системой можно представить в виде линейного осциллятора, поэтому описание наведенной анизотропии в макроскопически изотропном ансамбле таких молекул в полимерной матрице возможно в рамках этой упрощенной модели. Соответственно, при линейно-поляризованном излучении накачки для получения тех же величин коэффициентов усиления, что и в растворах, требуется большая величина начальной оптической плотности $d(\lambda_n)$.

Изучено поведение зависимости КПД генерации от плотности энергии (интенсивности) накачки E_n этанольных и полимерных элементов исследованных красителей. Видно, что КПД генерации, согласно теории лазеров, выходит на стационарное значение, но для полимерных образцов систематически выше и достигает 42-50%. Возможно, для исследуемых молекул это связано с уменьшением наведенных потерь на длине волны генерации, связанных с процессами транс-цис переходов, которые в полимерной среде затруднены.

Ресурсные испытания ПЭКов на основе полиметиновых красителей показали, что при заданной интенсивности накачки $\approx 30 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ за 10^3 импульсов накачки в одну область лазерного элемента фотообесцвечивания красителя и нарушения оптической однородности матрицы не наблюдалось.

Получены спектры перестройки частоты излучения лазера на окрашенных полимерах, активированных красителями ПК 686, ПК 698 и ПК 742 (рис.3).

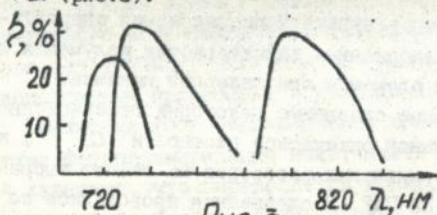
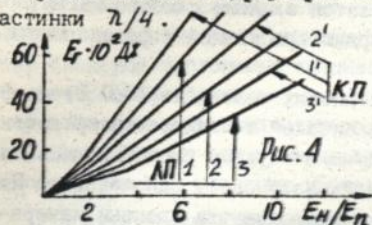


Рис.3

Представленные данные показывают, что по своей спектральной и энергетической эффективности лазеры на красителях в твердой матрице не уступают лазерам на растворах красителей.

Проведено экспериментальное изучение влияния накачки с линейной и круговой поляризацией на КПД генерации лазера на окрашенных полимерах. Активная среда на красителях изготавливалась по разработанной методике: в полимер вводились полиметиновые красители ПК 686, ПК 698 и ПК 742, концентрация которых обеспечивала оптимальную плотность для продольной геометрии накачки.

Линейно-поляризованное излучение накачки лазера на рубине преобразовывалось в циркулярно поляризованное с помощью фазовой пластинки $\lambda/4$.



Результаты измерений показывают на систематическое превышение КПД генерации лазера на красителях в случае накачки круговой поляризации по сравнению с линейной (рис. 4, ПК 686 - 742).

Качественно эффект увеличения КПД объясняется следующим образом. При линейно-поляризованной накачке происходит выборка молекул, ориентированных преимущественно вдоль вектора поляризации накачки, поскольку молекулы с моментами перехода $\vec{M} \parallel \vec{E}$ либо не возбуждаются вовсе $\vec{M} \perp \vec{E}$, либо возбуждаются с меньшей вероятностью $W \propto M^2 \cos^2 \theta$. При вынужденных переходах с формированием линейно-поляризованного излучения генерации этот процесс повторяется на частоте генерации, что снижает эффективность использования возбужденных молекул. Т.о., молекулы, развернутые под углом θ к вектору поляризации излучения генерации, с меньшей вероятностью участвуют в накачке и генерации, снижая достигимый КПД генерации. При накачке круговой поляризации потери, связанные с неучастием в генерации этой части молекул, уменьшаются.

Т.о., экспериментально показано, что случай круговой поляризации возбуждающего излучения является более энергетически выгодным, что согласуется с теоретическими оценками.

В третьей главе предложены и испытаны оптические схемы лазеров на окрашенных полимерах, позволяющие улучшить основные характеристики перестраиваемого лазера.

Учитывая тот факт, что эффективность преобразования накачки в генерацию для лазеров на красителях существенно зависит от степени совмещения генерирующего и возбуждаемого объемов лазерной среды, в предложенных оптических схемах реализуется строго продольная и встречная накачка за счет использования для резонатора интерферометра Саньяка.

Для лазеров с высокой частотой повторения, кроме указанного, важна смена (вращение элемента) генерирующей области во избежание влияния термооптических искажений. При вращении лазерного элемента происходит разъюстировка резонатора, обусловленная клиновидностью самого элемента. Предложена компенсация разъюстировки резонатора

путем замены отражательного зеркала на трипель-призму.

В четвертой главе рассматривается влияние слабого магнитного поля на процессы фотораспада лазерных красителей и фотополимеризацию.

Обнаружено влияние слабых магнитных полей (до 1000 Э) на фотораспад молекул полиметиновых красителей в полиуретанакрилате при комнатной температуре. Исследуемые образцы располагались между полюсами электромагнита и облучались излучением одномодового He-Ne лазера на $\lambda = 0,632$ мкм. В дискретные промежутки времени измерялась мощность падающего и прошедшего через образец излучения лазера. Таким образом были получены сравнительные кривые фотораспада молекул красителя в ШЭКах с магнитным полем и без него.

Результаты экспериментов указывают на систематическое уменьшение скорости фотораспада красителя в присутствии магнитного поля силой до 1200 Э.

Влияние магнитного поля связывается с изменением константы синглет-триплетного перехода вследствие механизма сверхтонкого взаимодействия или разности гиромангнитных постоянных компонентов радикальной пары.

Исследовано также влияние слабого магнитного поля на эффективность радикальной полимеризации при двухфотонном возбуждении инициатора слабым излучением He-Ne лазера. Образцы из неактивированной смеси ОУА-инициатор (I-БЭБ или бензофенон) толщиной $\sim 1,2$ мм помещались в электромагнит. При наложении на образец слабого магнитного поля $2 \cdot 10^{-3}$ Т полимеризация в каустике пучка He-Ne лазера начиналась уже через несколько минут. Эффект зависит от типа используемого инициатора: он наблюдался в случае инициатора I-БЭБа и отсутствовал в случае бензофенона.

В случае инициатора I-БЭБа, дающего синглетную радикальную пару, магнитное поле увеличивает скорость синглет-триплетного перехода за счет разности g -фактора партнеров радикальной пары, что и повышает квантовый выход свободных радикалов, необходимых для реакции полимеризации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Лазерные красители в составе олигомерных смесей, полимеризуемых в процессе реакций радикальной полимеризации, фоторазрушаются в реакциях рекомбинации со свободными радикалами инициатора и макрорадикалами композита. Причем, как правило, текущая скорость фото-

распада пропорциональна концентрации указанных радикалов.

2. Определены спектральные зависимости скорости фотодеструкции красителей в олигомерных композитах, определяемые как области перекрытия спектров поглощения инициатора и красителя, в которых скорость фотораспада принимает максимальные значения. Существование спектров фотораспада предполагает, что реакции рекомбинации красителя в возбужденных электронных состояниях имеют много большую вероятность, чем для этого же красителя в основном состоянии.

3. Практическим следствием вывода 2 является применение в технологической цепочке изготовления полимерных лазерных материалов вместо фотоинициаторов термоинициаторов, не имеющих при термоллизе газообразных продуктов.

4. Из сопоставления результатов распада лазерных красителей в процессе полимеризации с инициаторами, образующими триплетную (бензофенон) и синглетную (I-BЭБ) радикальные пары, следует, что меньшие скорости фотодеградации имеют место во втором случае: можно предположить, что рекомбинация триплетных радикалов (краситель+ свободный радикал) является одним из эффективных каналов фотораспада полиметиновых красителей в композициях, отверждаемых по фоторадикальному механизму.

5. Определена оптимальная концентрация инициатора фотополимеризации полимерных лазерных сред, при которой достигается минимальный интегральный по времени фотораспад лазерного красителя: при больших концентрациях преобладают процессы распада с участием свободных радикалов и макрорадикалов композита; при малых концентрациях инициатора фотораспад красителя идет по одному из путей с участием растворенного кислорода воздуха и других примесей.

6. Поскольку, в основном, краситель отслеживает текущую концентрацию свободных радикалов в композите, он может использоваться в качестве фотохимического зонда для изучения кинетики радикальной полимеризации.

При изучении кинетики фотополимеризации с названным фотохимическим зондом, отслеживая величину его текущей оптической плотности, обнаружен колебательный характер фотохимической реакции. Колебания в скорости реакции связаны с изменением скорости диффузии радикалов, участвующих в полимеризации.

Изучением этим методом кинетики полимеризации при прерывистом

облучении показало резкое увеличение скорости фотохимической реакции после "темнового" периода. Приведена интерпретация процесса.

7. Приведено обстоятельное изучение фотораспада лазерных полиметиновых красителей в полиуретанакрилатных матрицах (после полимеризации) и показано, что основной причиной разрушения красителей является фотоокисление.

Впервые обнаружена радиальная зависимость скорости фотораспада, вызванная радиальным переходом концентрации кислорода в матрице, возникающая вследствие конкурирующих процессов проницаемости O_2 в матрицу с атмосферы и связыванием его в реакциях радикальной полимеризации.

8. Предложены и защищены авторскими свидетельствами несколько способов изготовления лазерных материалов на основе технологии радикальной полимеризации.

9. На основе полиметиновых красителей из группы индолининовых, обладающих наибольшей фотохимической прочностью в спиртовых растворах, изготовлены полимерные лазерные среды и элементы для генерации в области 710 ± 900 нм. Испытания показали, что скорости фотораспада при лазерной накачке рубиновым лазером низки, что изменил начальную плотности за $\geq 10^3$ импульсов в одну область не зарегистрировано.

10. При сравнении эффективности генерации жидких и полимерных растворов ПК обнаружено, что для последних эффективность генерации систематически выше $\approx 10\%$, что связывается с более низким порогом генерации за счет роста квантового выхода флуоресценции ПК при переходе от жидкой матрицы к твердой. Соответственно, при низком пороге генерации ниже потери на поглощение возбужденными молекулами. Кроме того, переход к твердой матрице устраняет конформационные переходы молекул в возбужденном состоянии, что также может снижать общий уровень потерь.

11. Сравнение эффективности генерации активных сред на красителях корректно при условии правильного выбора оптической плотности (для продольной накачки) или коэффициента поглощения (для поперечной накачки), поэтому соответствующие измерения выполнены в широком диапазоне оптических плотностей для линейно-поляризованной накачки (нелинейное поглощение при накачке активной среды имеет резко анизотропный характер). Результаты показывают, что оптимальная плотность красителя для полимерной матрицы систематически

выше на 25+30%, что указывает на отсутствие поворотной диффузии и неучастия в поглощении (генерации) части молекул, осцилляторы переходов которых ориентированы перпендикулярно вектору поляризации накачки E .

12. В работе впервые измерено и показано, что для продольной накачки переход от линейно-поляризованной к круговой поляризации накачки сопровождается $\approx 10+12\%$ ростом эффективности. Приведена качественная интерпретация эффекта и сравнение с существующими теоретическими оценками.

13. Предложена и испытана оптическая схема лазера на основе резонатора с интерферометром Саньяка.

14. На основе обшего заключения о наличии в цепях реакций фотораспада и в реакциях радикально полимеризации радикальных пар, а также известных данных о влиянии на эволюцию радикальных пар слабых магнитных полей (до 500 Э), поставлены опыты и впервые обнаружены следующие эффекты:

а) уменьшение скорости фотоокислорования ряда ПК в ПУА и его интерпретация на основе представления об уменьшении вероятности синглет-триплетной конверсии красителя в слабом магнитном поле;

б) впервые наблюдается и получило качественную интерпретацию явление двухфотонно инициируемой реакции полимеризации в слабом E - поле пучка $He-Ne$ лазера, два фотона которого попадают в полосу поглощения инициатора I-БЭБ и бензофенона, при наличии слабого магнитного поля. Эффект зависит от типа используемого инициатора: он наблюдался в случае инициатора I-БЭБ и отсутствовал в случае бензофенона. При использовании мощности (~ 5 мВт) лазера без магнитного поля эффект отсутствовал в случае обоих инициаторов.

15. На основе эффектов влияния слабых магнитных полей на фотораспад красителя предложен способ изготовления полимерного лазерного элемента.

Основные результаты опубликованы в
следующих работах:

- I. Фотохимия и генерационные свойства полиметиновых красителей в полимерной среде /В.И.Ващук, К.Ф.Горюх, Г.Д.Козак, Н.Н.Малыхина, О.В.Пронская, Е.А.Тихонов/ /Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей", Звенигород, 6-8 июня 1985. -Москва, 1985. -С.263.

2. Полимерные лазерные среды для генерации излучения в ближней ИК-области спектра /В.И.Валук, К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, Н.Н.Малыхина, О.В.Пржонская, Е.А.Тихонов/ //Журнал прикладной спектроскопии. -1986. -Т.45, № 4. -С.563-567.
3. О генерационной эффективности полимерных люминофоров, активированных полиметиновыми красителями /В.И.Безродный, К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, О.В.Пржонская/ //Тезисы докладов У Всесоюзной конференции "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве", Харьков, 15-17 сентября 1987. -Харьков, 1987. -С.12.
4. А.с. № 1454195 СССР, МКИ4НО1 S 3/6. Способ изготовления лазерного элемента /В.И.Безродный, Л.А.Безродная, К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, Е.А.Тихонов; заявлено 18.12.86 ; опубл.22.09.88.
5. А.с. № 1459577 СССР, МКИ4НО1 S 3/113. Способ изготовления лазерного элемента /В.И.Безродный, В.И.Валук, К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, Е.А.Тихонов; заявлено 24.02.87; опубл.15.10.88.
6. Особенности кинетики фотореакций полиметиновых красителей при радикальной полимеризации /К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, А.В.Маринченко, М.В.Бондар, О.В.Пржонская, Е.А.Тихонов/ //Журнал прикладной спектроскопии. -1988. -Т.49, № 4. -С.573-580.
7. Полимерные среды, активированные красителями, для лазеров с перестройкой частоты генерации /В.И.Безродный, М.В.Бондар, Г.Ю.Козак, О.В.Пржонская, Е.А.Тихонов/ //Журнал прикладной спектроскопии. -1989. -Т.50, № 5. -С.711-727.
8. Двухфотонное инициирование радикальной полимеризации в магнитном поле /Е.А.Тихонов, Г.Ю.Козак, В.И.Безродный, К.Ф.Гороть// Тезисы докладов У1 Всесоюзного совещания по фотохимии, Новосибирск, 16-18 мая 1989. -Новосибирск, 1989. -С.333-334.
9. Полиметиновые красители с бензо (с, d') индолиениновыми гетероциклами для полимерных пассивных лазерных затворов лазеров с синхронизацией мод /В.И.Безродный, К.Ф.Гороть, Г.Ю.Козак, Ю.Л.Сломинский, Е.А.Тихонов/ //Тезисы докладов У Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей", Черногоровка, 4-8 декабря 1989. -Москва, 1989. -С.259.
10. Исследование генерационных характеристик лазеров с полимерными элементами на основе полиметиновых красителей /Г.Ю.Козак, К.Ф.Гороть, В.И.Безродный, Е.А.Тихонов/ //Тезисы докладов У Всесоюз-

ного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей", Черноголовка, 4-8 декабря 1989. - Москва, 1989. - С. 258.

11. Оптические схемы лазеров для повышения ресурса работы полимерных активных и пассивных лазерных элементов /В.И. Безродный, К.Ф. Гороть, В.И. Ващук, Г.Ю. Козак// Тезисы докладов УП Всесоюзного координационного совещания по фотохимии лазерных сред на красителях, Луцк, 25-30 июня 1990. - Луцк, 1990. - С. II.
12. Сравнительная фотопрочность красителей в полимерах различной химической природы /В.И. Безродный, К.Ф. Гороть, В.И. Ващук, Г.Ю. Козак, Н.И. Мальжина/ /Тезисы докладов УП Всесоюзного координационного совещания по фотохимии лазерных сред на красителях, Луцк, 25-30 июня 1990. - Луцк, 1990. - С. 12.
13. Особенности генерации красителей в полимерах при накачке излучением различной поляризации /Г.Ю. Козак/ /Тезисы докладов УП Всесоюзного координационного совещания по фотохимии лазерных сред на красителях, Луцк, 25-30 июня 1990. - Луцк, 1990. - С. 42-43.
14. Влияние слабых магнитных полей на двухфотонное инициирование радикальной полимеризации /Е.А. Тихонов, Г.Ю. Козак, В.И. Безродный, К.Ф. Гороть/ /Тезисы докладов УП Всесоюзного координационного совещания по фотохимии лазерных сред на красителях, Луцк, 25-30 июня 1990. - Луцк, 1990. - С. 79.
15. А.с. № 1598797 СССР, МКИ5Н01 S 3/113, Н01 S 3/16. Способ изготовления лазерного элемента /К.Ф. Гороть, В.И. Безродный, Г.Ю. Козак, Е.А. Тихонов; заявлено 22.12.88; опубл. 8.06.90.
16. Лазерные элементы на основе эластичных полимерных материалов /Г.Ю. Козак, К.Ф. Гороть, В.И. Безродный, Е.А. Тихонов/ /Тезисы докладов III Всесоюзного научно-технического семинара "Применение лазеров в науке и технике", Иркутск, 25-26 октября 1990. - Иркутск, 1990. - С. 10.
17. Импульсные твердотельные лазеры на основе модифицированных резонаторов /Г.Ю. Козак, К.Ф. Гороть, Л.В. Вовк, В.И. Ващук, Е.А. Тихонов/ /Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара "Применение лазеров в науке и технике", г. Тольятти, 8-11 октября 1991. - Тольятти, 1991. - С. 3.
18. Лазерный элемент /Г.Ю. Козак, В.И. Безродный, К.Ф. Гороть, Л.В. Вовк/ МКИ5Н01 S 3/113/ Изобретение по заявке № 5013075/25; заявлено 2.09.91; пол. решение от 1.09.92.

19. Распад лазерных красителей в условиях электрогидропрокачки / Г.Ю.Козак, К.Ф.Гороть, В.И.Валук, В.И.Безродный, Е.А.Тихонов // Тезисы докладов У Всесоюзного семинара "Применение лазеров в науке и технике", г.Новосибирск, 19-23 октября 1992.-Новосибирск, 1992.
20. Изучение кинетики реакции фотополимеризации с использованием красителя как оптического зонда / Г.Ю.Козак, К.Ф.Гороть, В.И.Валук / Тезисы докладов Международной конференции по фотохимии СНГ, г.Киев, 6-8 октября 1992.-Киев, 1992.

Сдано в производство 05. 11. 92.
Формат 60 x 84/16 . Бум. гисч. № 1.
Офсет. печ. Печ. л. 1. Тираж 100 экз. 3396.
263010 г. Луцк, пр. Воли, 27.
Волянская областная типография.

116701

Ab 26.341

Ab 26.341