

Е.Г. Бреусова, Р.Т. Кузнецова, Т.Н. Копылова, Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер

ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛАЗЕРНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ 2-(4-ПИРИДИЛ)-5-ФЕНИЛОКСАЗОЛА

Изложены результаты исследования генерационных характеристик активных сред на основе этанольного раствора 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазола при интенсивном лазерном возбуждении в условиях вариации плотности мощности накачки и частоты следования возбуждающих импульсов. Обсуждаются причины изменения ресурсных характеристик и условия оптимизации активной среды по ресурсу.

Одной из основных задач при создании лазеров на красителях является сохранение их генерационной эффективности в течение длительного времени. Уменьшение энергии генерации связано с увеличением поглощения стабильными фотопродуктами энергии накачки и генерации. Исследование механизма образования этих фотопродуктов позволяет найти пути их ингибирования и повышения ресурса работы лазера. Однако существует и обратная задача – выяснение влияния динамики генерации лазера на скорость фотохимических процессов. Выбор на этой основе оптимальных режимов генерации способствует увеличению ресурса работы лазера на красителе.

В данной статье представлены результаты экспериментального исследования генерационных характеристик 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазола (4РyPO) в этаноле $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, в зависимости от условий возбуждения – частоты f и плотности мощности возбуждающего импульса W . Использовался резонатор, образованный глухим зеркалом $R = 0,9$ и гранью кюветы $R = 0,04$, параметры которого сохранялись в течение всего эксперимента. Спектральные изменения, происходящие в процессе облучения красителя эксимерным ХеСl*-лазером с параметрами возбуждения $\lambda_{ген} = 308$ нм, $E_{ген}$ до 40 мДж/имп, $\tau_{имп} = 10$ нс, отслеживались на спектрофотометрах Sprecord M-40 и Hitachi-850. По изменениям спектров поглощения растворов до и после облучения согласно методике, описанной в [1], определялись молекулярная фотостабильность образца, которая характеризуется квантовым выходом фотопревращений ϕ , и относительные квантовые выходы фотопродуктов, поглощающих в областях генерации (P_g) и накачки (P_n).

Поскольку относительные квантовые выходы фотопродуктов определены с точностью до константы, обратно пропорциональной коэффициенту экстинкции конкретного фотопродукта, то количественное сравнение правомерно только в ряду данного фотопродукта в зависимости от условий возбуждения, концентрации, а не величин P_g и P_n между собой. По уменьшению КПД в процессе генерации определялся ресурс работы, измеряемый суммарной энергией, вкачиваемой в единицу объема генерирующего раствора, в результате чего первоначальный КПД снизился на 20% – P_{80} . Наряду с этим измерена зависимость первоначального КПД от плотности мощности возбуждения, которая изменялась от пороговых значений до 50 МВт/см² при одинаковой фокусировке цилиндрической линзой $F = 125$ мм. Энергия накачки изменялась набором нейтральных светофильтров. Измерения проводились для двух режимов – моноимпульсного со скважностью не менее 1 мин и частотного – 2 Гц.

Результаты представлены на рис. 1 и 2. Видно, что в зависимости от интенсивности накачки первоначальный КПД имеет максимальные значения в области 20–30 МВт/см², причем в области пороговых значений рост КПД наиболее резкий за счет увеличения инверсии, а выше 25 МВт/см² медленное понижение эффективности в зависимости от накачки (кривая 1 рис. 1). Области накачек около 30 МВт/см² соответствует также и максимум ресурса, который понижается в области как высоких, так и слабых припороговых накачек (кривые 2 и 3 на рис. 1).

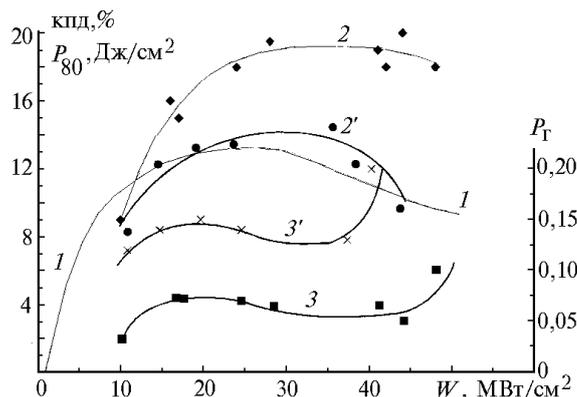


Рис. 1. Зависимость первоначального кпд (1), ресурса P_{80} (2, 2') и относительного квантового выхода фотопродукта P_T (3, 3') от мощности накачки в режиме моноимпульса (2, 3) и $f=2$ Гц (2', 3')

Следует подчеркнуть соответствие в изменении ресурса и относительного выхода фотопродукта P_T в зависимости от плотности мощности: чем выше P_T , тем меньше ресурс, несмотря на то, что квантовый выход фотопревращений ϕ в режиме генерации моноимпульса изменяется очень слабо (кривая 2, рис. 2), а в частотном режиме – монотонно уменьшается с увеличением накачки (кривая 2', рис. 2). Такое же соответствие наблюдается и при переходе от моноимпульсного режима к частотному: квантовый выход фотопревращений ϕ и выход фотопродуктов P_T и P_H выше, а ресурс ниже для частотного режима по сравнению с моноимпульсным во всем исследованном интервале накачек. Уменьшение с ростом накачки квантовых выходов ϕ и P_H (фотопродукт P_H , как предполагается в [2, 3], является результатом фотодиссоциации оксазольного цикла), связано, по-видимому, с повышением роли конкурирующего канала, приводящего к фотопродукту P_T , выход которого возрастает в области высоких накачек и увеличивает потери в резонаторе, приводя к уменьшению ресурса.

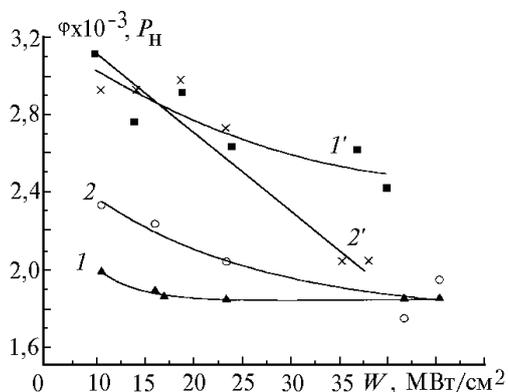


Рис. 2. Зависимость квантового выхода фотопревращений ϕ (1, 1') и относительного квантового выхода фотопродукта P_H от мощности накачки в режиме моноимпульса (1, 2) и при $f=2$ Гц (1', 2')

В предыдущей нашей работе [4] предполагается, что структура P_T может быть связана с фотоолигомеризацией образующихся при диссоциации цикла радикалов красителя и растворителя, а также возбужденных молекул 4РуРО, обладающих яркими протонноакцепторными свойствами, возможно, по типу фотокатиона. Это предположение подтверждается тем, что облученный раствор 4РуРО при возбуждении в полосу поглощения P_T излучает в области катионной формы 4РуРО (рис. 3). Увеличение выхода P_T при увеличении накачки соответствует уменьшению ϕ и P_H , поскольку выход фотокатиона в области интенсивных накачек увеличивается.

Как получено нами при исследовании флуоресцентных свойств 4РуРО в сильных световых полях, в области накачек ≤ 15 МВт/см², при которых кпд резко падает, изменение ресурса не соответствует изменению P_T : уменьшается и P_{80} и P_T . Такое поведение этих характеристик может быть связано с существенным снижением кпд генерации из-за уменьшения инверсии в указанной области накачки. Это приводит к увеличению числа проходов в резонаторе, т.е. к возрастанию потерь при меньшем P_T , и уменьшению ресурса.

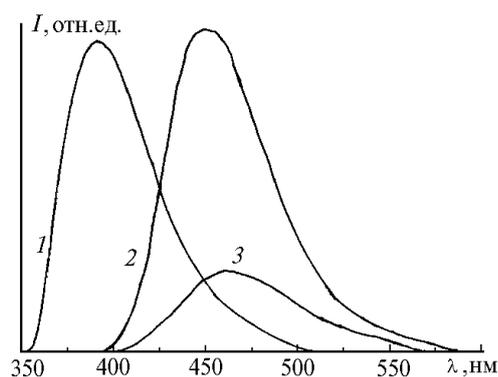


Рис. 3. Спектры флуоресценции: 1 – нейтральной ($\lambda_{\text{в}} = 308$ нм), 2 – катионной форм необлученного раствора 4RuPO ($\lambda_{\text{в}} = 400$ нм) и 3 – облученного (17 Дж/см^3) этанольного раствора 4RuPO ($\lambda_{\text{в}} = 400$ нм)

Факт увеличения выхода P_r в режиме 2 Гц предполагает образование P_r путем фотоолигомеризации промежуточных радикалов и частиц, живущих сотни миллисекунд. Релаксация этих частиц до нереакционноспособного состояния в течение сотен миллисекунд уменьшает выход олигомеров в моноимпульсном режиме. Следует заметить, что в [1] обнаружены долгоживущие ($> 2 \mu\text{с}$) обратимые фотопродукты 4RuPO, точное время жизни которых не удалось определить из-за временной ограниченности характеристик установки (зондирующая искра имеет продолжительность 1 $\mu\text{с}$).

Таким образом, в процессе генерации 4RuPO в результате фотопревращений образуются, по крайней мере, два фотопродукта: коротковолновый $P_{\text{н}}$, определяющий степень фотопревращения 4RuPO по механизму предиссоциации оксазольного цикла в возбужденном состоянии, и длинноволновый P_r , ответственный, в основном, за генерационную фотостабильность, являющийся результатом фотоолигомеризации промежуточных долгоживущих частиц. Показано, что ресурс коррелирует с выходом P_r в области стабильной генерации 4RuPO, следовательно, для его увеличения необходимо ингибировать этот канал фотодеструкции. Показано, что выбор плотности мощности накачки также существенно способствует повышению ресурса лазерно-активной среды на основе 4RuPO.

1. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Майер Г.В., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Афанасьев С.Е., Верескун В.Н. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 9. С. 793–800.
2. Кривошеев Я.В., Синицкая И.П., Файзи Н.Х., Плотников В.Г. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 714.
3. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. // ХЭВ. 1996. Т. 30. № 4. С. 280.
4. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В., Фотохимические процессы в активных средах лазеров на красителях. Новосибирск: Наука, 1997. 200 с.

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

Поступила в редакцию
10 июня 1997 г.

E.G. Breusova, R.T. Kuznetsova, T.N. Kopylova, E.N. Telminov,
G.V. Mayer. **Photostability of Laser-active Media Based on 2-(4-pyridyl)-5-phenyloxazole.**

Results of research of laser characteristics of active media on the base of ethanol solution of 2-(4-pyridyl)-5 phenyloxazole are presented. They were obtained under intense laser excitation at variation of pumping power density and frequency of exciting pulses repetition. The reasons of change of laser lifetime and conditions for the active media optimization with respect to this parameter are discussed.