

Л.Г. Самсонова, Т.Н. Копылова

### ВЛИЯНИЕ ФОТОПРОДУКТОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРОВ НА КРАСИТЕЛЯХ

Исследована фотохимическая стабильность шести аминокумаринов при возбуждении эксимерным ХеСl-лазером. Определены квантовый выход фотораспада и коэффициенты поглощения фотопродуктов в области генерации красителя и на длине волны возбуждения. Исследовано влияние ДАВСО на ресурс работы лазера на красителе.

При использовании жидкостных лазеров (ЖЛ) при всех их достоинствах остается открытым вопрос о ресурсе работы активных сред вследствие того, что последние претерпевают фотохимические превращения под действием облучения накачки. Помимо того, что концентрация активной среды уменьшается во время работы лазера, образуются фотопродукты, поглощающие как излучение накачки, так и излучение ЖЛ. На примере шести соединений близкого молекулярного строения (рис. 1) из класса аминокумаринов проведен анализ роли перечисленных факторов на ресурс работы ЖЛ.

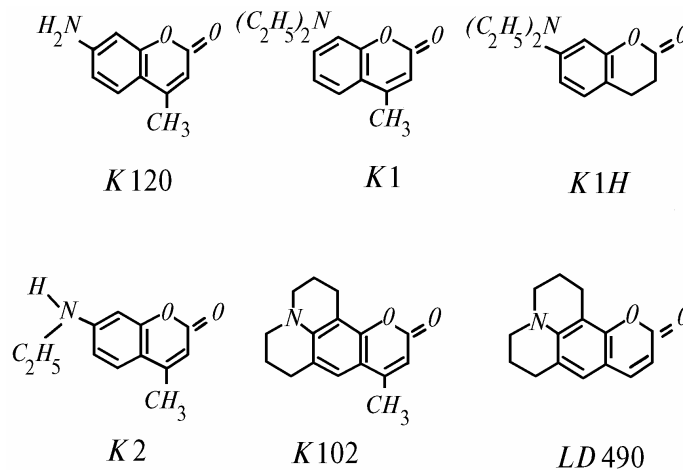


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых аминокумаринов

За ресурс работы (Р) принимается энергия, вкачанная в  $1\text{ см}^3$  раствора за период уменьшения кпд генерации вдвое. Для сравнения индивидуальной фотохимической стойкости определялся квантовый выход распада молекулы ( $\gamma$ ). Он высчитывался из отношения числа распавшихся молекул к общему числу фотонов, поглощенных раствором. Число распавшихся молекул определялось по падению оптической плотности длинноволновой полосы поглощения. Источником накачки служил эксимерный ХеСl-лазер ( $\lambda = 308\text{ нм}$ ) с плотностью энергии возбуждения  $15\text{--}20\text{ МВт/см}^2$ , с частотой повторения импульсов 5 Гц.

Накачка осуществлялась в поперечном варианте. Резонатор ЖЛ состоял из глухого зеркала и грани прямоугольной кюветы с сечением  $1\text{ см}^2$ .

Результаты исследований приведены в таблице, где  $K_{308}^0$  – коэффициент поглощения исходного красителя на длине волны накачки,  $K_{308}^\Phi$  – поглощение фотопродукта после генерации на  $\lambda_H$  (при падении кпд вдвое);  $K_{308}^\Phi / K_{308}^{KP}$  – доля энергии накачки, которую фотопродукт поглощает после генерации;  $K_\Gamma^\Phi$  – коэффициент поглощения фотопродукта на длине волны генерации красителя. В последней колонке приведено количество распавшихся в процессе

генерации молекул. Все красители испытывались при одной концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Данная концентрация выбрана из ограниченной возможности получения спектров поглощения (спектрофотометр Specord M-40) для более высоких концентраций.

Соединение	$K_{308}^0, \text{см}^{-1}$	$K_{308}^1, \text{см}^{-1}$	$K_{308}^\Phi / K_{308}^{\text{КР}}, \%$	$K_{\Gamma}^\Phi, \text{см}^{-1}$	$P, \text{Дж/см}^3$	$\gamma \cdot 10^3$	Количество распавшихся молекул, %
K1	5,7	0,7	11	0,13	70	1	7
K1 + ДАВСО	6,7	1	14	0,15	174	0,3	7
K1H	4,5	0,7	15	0,15	45	1,4	8
K1H + ДАВСО	4,4	0,6	12	0,1	107	0,3	4,5
K120	8,4	1,3	15	0,14	42	2	12
K120 + ДАВСО	8,4	0,7	8,3	0,19	55	1,2	8
K2	4,5	1,6	28	0,06	42	2,5	11
K2 + ДАВСО	5,1	1,2	20,7	0,08	52	1,3	10
K102	4,3	1	23	0,1	62	1,7	14
K102 + ДАВСО	4,1	1	21,5	0,1	160	0,5	11
LD490	3,5	1	25	0,15	37	2,9	14
LD490 + ДАВСО	3,2	1,1	28	0,13	92	1,1	13

Из таблицы видно, прежде всего, что за время работы лазера доля распавшихся молекул невелика и составляет 5–15%. Как показывает опыт работы с ЖЛ, изменение концентрации красителя в этих пределах не приводит к заметному падению кпд генерации. По данным таблицы, ресурс работы ЖЛ практически не изменяется от соединения к соединению и максимально различается для соединений K1 и K2.

На примере этих двух соединений можно проследить влияние на ресурс ЖЛ вредного поглощения фотопродуктов на  $\lambda_H$  и  $\lambda_\Gamma$ . В литературе часто делается акцент на поглощение в области генерации красителя. Из наших исследований видно, что хотя у K2 в области генерации поглощение фотопродукта вдвое меньше, чем у K1, ресурс его также вдвое меньше, а не наоборот. Если обратиться к области накачки, то оказывается, что доля вредного поглощения к концу генерации у K2 значительно выше и составляет 24–28% против 10–11% у K1.

Чтобы выявить влияние вредного поглощения излучения накачки на кпд генерации красителя, проведен специальный эксперимент. В раствор K102 дробными порциями вводился 2,5-дифенилоксазол, оптически прозрачный в области генерации K102, но хорошо поглощающий излучение накачки. Зависимость кпд генерации красителя от доли вредного поглощения накачки носит обратный характер (рис. 2).

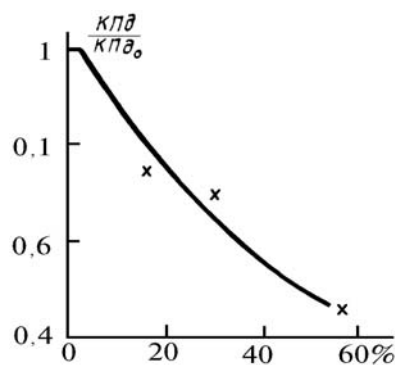


Рис. 2. Зависимость кпд генерации K102 от доли вредного поглощения излучения накачки

Таким образом, поглощение фотопродуктами возбуждающего излучения нельзя сбрасывать со счетов. В ЖЛ с поперечным возбуждением и малой длиной генерирующей зоны ( $l$ ) (как в нашем случае) вредное поглощение на  $\lambda_H$  может вносить основной вклад в падение кпд генерации.

Однако для других случаев (большое  $l$ , существенное поглощение фотопродуктами на  $\lambda_\Gamma$ ) необходимо знание о накоплении фотопродуктов в области генерации красителя. С этой целью

исследуемые красители облучались длительное время ХеСІ-лазером в условиях генерации. Зависимость коэффициента поглощения на  $\lambda_{\Gamma}$ , а именно: для К120–440 нм, К1–460 нм, К2–446 нм, К1Н–468 нм, К102–470 нм, LD 490–485 нм от дозы облучения представлена на рис. 3. Данные приведены для концентрации красителя  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Наибольший рост поглощения  $\lambda_{\Gamma}$  отмечен для К120 и LD 490. Все кривые проходят через максимум. Это говорит о том, что фотопродукты в процессе облучения также претерпевают фотопревращения, порождая новые фотопродукты.

Задача поиска ингибиторов остается актуальной по сей день. Обескислороживание растворов дает бесспорный эффект для многих аминокумаринов [1, 2]. Использование в практике этого метода технически сложно. Из ингибирующих добавок для отдельных аминокумаринов наилучший эффект оказывает диазобизициклооктан (ДАВСО) [1, 3].

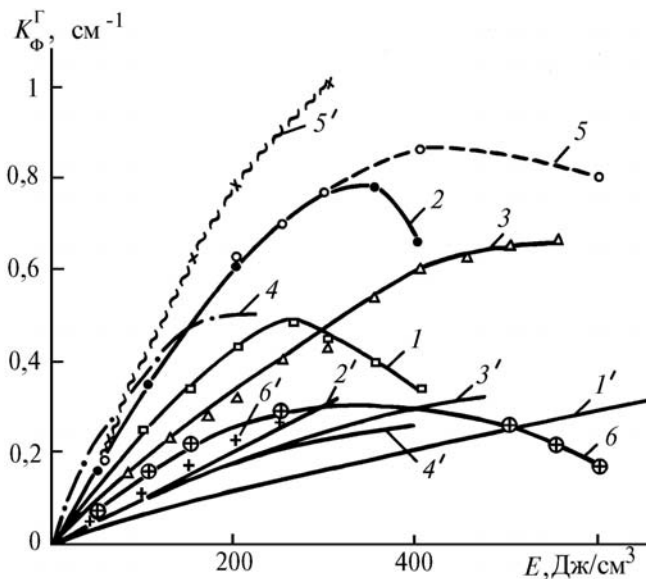


Рис. 3. Поглощение фотопродуктов в области генерации 1 – К102, 2 – LD490, 3 – К1, 4 – К1Н, 5 – К120, 6 – К2; 1' – 6' – соответственно с добавлением в раствор ДАВСО ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

В настоящей статье эффект ДАВСО исследован для всех вышеперечисленных соединений в одинаковых экспериментальных условиях. Результаты представлены в таблице и на рис. 3. Заметное повышение ресурса в 2–3 раза отмечается для К1, К1Н, LD490 и К102. У К120 и К2 эффект ДАВСО очень слабый. Уменьшение  $\gamma$  в присутствии ДАВСО коррелирует с ростом ресурса работы ЖЛ, т.е. ДАВСО предотвращает фотопревращения индивидуальной молекулы.

На рис. 3 отражена зависимость роста коэффициента поглощения фотопродукта на  $\lambda_{\Gamma}$  в присутствии ДАВСО. Для большинства соединений наблюдается заметное уменьшение накопления фотопродукта по сравнению с индивидуальными соединениями. Исключение составляют К120 и К2. У К2 обе кривые практически совпадают, а у К120 наблюдается опережение роста  $K_{\Gamma}^{\Phi}$  в присутствии ДАВСО по отношению к кривой, соответствующей К120 без ДАВСО. Поскольку для этих соединений  $\gamma$  в присутствии ДАВСО не растет, а даже несколько уменьшается, то, по-видимому, либо происходит перераспределение фотопревращений по каналам распада в сторону увеличения фотопродуктов, поглощающих на  $\lambda_{\Gamma}$ , либо присутствие ДАВСО препятствует их фотораспаду, как и исходных молекул.

Таким образом, влияние ДАВСО на увеличение ресурса ЖЛ не универсально для аминокумаринов. Очень слабый эффект для К2 и К120 требует более глубокого исследования.

1. Fletcher A. N., Pietrak // Appl. Phys. 1985. V. B37. P. 151–157.
2. Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Дегтяренко К.М., Самсонова Л.Г. // ЖПС, 1990. Т. 52. № 5. С. 845–848.
3. Trebra R. Von, Koch Tad H. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 4. P. 315–317.

Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова  
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию  
21 декабря 1992 г.

L. G. Samsonova, T. N. Kopylova. **Influence of the Photodestruction Products on the Performance Characteristics of Dye Lasers.**

Photochemical stability of six aminocoumarines under exciting irradiation by emission of a Xe-Cl-laser has been studied. Quantum yield of the photodestruction and absorption coefficients of the photodissociation products in the spectral regions of the dyes lasing and at the wavelength of the exciting radiation are determined.