

Высокоэффективные пассивные модуляторы добротности для неодимового лазера на основе тиопирилотрикарбодцианиновых красителей

В.И.Безродный, Н.А.Дервянко, А.А.Ищенко, А.В.Кропачев

Экспериментально исследованы спектральные, фотохимические и нелинейно-оптические свойства группы тиопирилотрикарбодцианиновых красителей в полиуретановой матрице в сравнении с широко известными материалами для пассивной модуляции добротности – никелевыми комплексами BDN и BDNII. Изготовленные на их основе пассивные лазерные затворы показали высокую (до 76 %) эффективность модуляции добротности в неодимовых лазерах и высокую фотохимическую стойкость. Продемонстрирована возможность значительного увеличения ресурса работы затворов при удалении кислорода из полимерной матрицы.

Ключевые слова: красители, пассивный лазерный затвор, модуляция добротности.

1. Введение

Задача получения мощных лазерных импульсов наиболее просто решается путем использования оптических резонаторов с управляемой добротностью. Особый интерес представляет метод, основанный на применении пассивных лазерных затворов (ПЛЗ), поскольку они компактны, просты, значительно упрощают конструкцию излучателя и повышают его надежность. Использование органических красителей в качестве фототропных соединений, обладающих свойством обратимого просветления, дает возможность охватить видимый и ближний ИК спектральные диапазоны [1].

ПЛЗ на основе жидких растворов органических красителей имеют существенные недостатки, например необходимость использования оптических кювет, светорассеяние на оптических неоднородностях жидкости, возникающих при ее прокачке, громоздкость систем прокачки, сложность в работе в условиях вибраций и невесомости. Эти недостатки полностью устраняются при переходе к твердотельным затворам на основе кристаллических материалов ($\text{LiF} : \text{F}_2^-$ или $\text{YAG} : \text{Cr}^{4+}$), а также полимеров, в которых растворены органические красители. Однако использование центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллах и ионов Cr^{4+} для модуляции добротности связано с рядом проблем. Первые весьма чувствительны к перепаду температур, обладают довольно большими временами релаксации просветленного состояния и низкими сечениями поглощения [2], а ионы Cr^{4+} имеют анизотропию нелинейного поглощения, приводящую к самоиндуцированному повороту плоскости поляризации излучения [3]. Этих недостатков лишены полимерные затворы на основе органических красителей [4–6]. Целе-

направленные исследования по выяснению механизма лазерного разрушения полимерных матриц, выполненные в работах [4–6], позволили сделать вывод о необходимости использования эластичных материалов, которые обладают значительными упругими деформациями в широком интервале рабочих температур. Этому требованию удовлетворяет описанный в работах [7–9] сетчатый полиуретан (ПУ). Его выбор основан также на критериях, сформулированных в обзоре [1], согласно которым для достижения высоких фотохимической стойкости и лучевой прочности, а также больших ресурса работы и степени просветления окрашенных матриц агрегация красителей в полимере должна быть сведена к минимуму. Такой эффект в используемом нами ПУ обеспечивается его высокой полярностью и наличием функциональных групп, способных нуклеофильно (электрофильно) сольватировать положительно (отрицательно) заряженные центры молекул красителя [1]. Кроме того, важным свойством ПУ, как ранее установлено в наших опытах, является высокая растворимость в исходной уретановой композиции в широком концентрационном интервале основных классов органических красителей (полиметиновых, оксазиновых, кантеновых, феноленоновых, пиррометеновых и металлоорганических комплексов), применяемых в лазерной технике не только без агрегации, но и без разложения [10]. Поэтому ПУ весьма перспективен для лазерных элементов (пассивных или активных) на основе органических красителей [7–10].

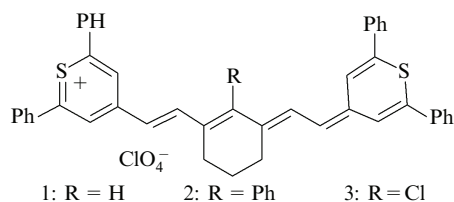
Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности получения высокоэффективной модуляции добротности неодимовых лазеров с помощью ПЛЗ на основе внедренных в ПУ полиметиновых (цианиновых) красителей, которые с успехом использовались в мощных лазерах [7–10].

2. Объекты исследований и результаты эксперимента

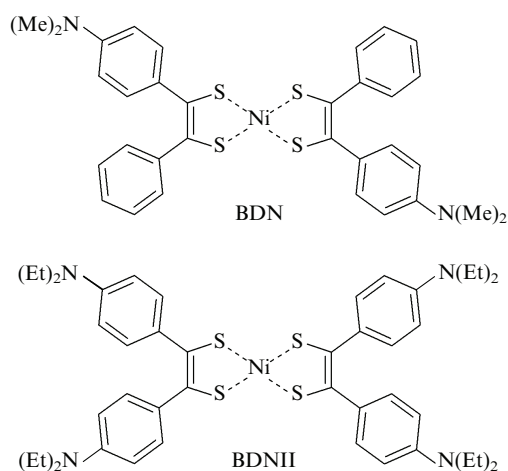
В качестве фототропных центров в исследованных затворах использованы тиопирило-4-трикарбодцианиновые (thiopyrylotricarbocyanines) красители 1–3 [11]:

В.И.Безродный. Институт физики НАНУ, Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 46; e-mail: bezrod@iop.kiev.ua
Н.А.Дервянко, А.А.Ищенко, А.В.Кропачев. Институт органической химии НАНУ, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 5; e-mail: alexish@i.com.ua

Поступила в редакцию 20 февраля 2008 г., после доработки – 8 мая 2008 г.



Для сравнения исследованы также широко известные никельорганические комплексы BDN и BDNII [12], на которых были достигнуты лучшие на сегодня эксплуатационные результаты среди известных красителей при использовании их в качестве пассивных модуляторов добротности неодимовых лазеров в наносекундном диапазоне длительностей импульсов [7–9]:



Все исследуемые в работе полимерные ПЛЗ представляли собой триплексы, оптические подложки которых изготовлены из стекла К8 или кварца. Полимерной прослойкой между ними служила уретановая полимерная композиция – сетчатый эластомер с высокой адгезией к стеклу, синтезированный по реакции поликонденсации диола с диизоцианатом [7–9].

Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. На рис.1 представлены спектры поглощения тиопирилоцианинов 1–3 в метилхлориде и ПУ, а на рис.2 – соответствующие спектры BDN и BDNII. В табл.1 приведены длины волн максимумов полос λ_{\max} , сечения поглощения σ и времена релаксации τ возбужденного состояния в оптимальном жидком растворителе – метилхлориде. Значения τ , определенные по методике работы [13], взяты из [1].

В литературе имеется много данных о том, что кислород, в частности синглетный, обладающий высокой реакционной способностью, может окислять лазерные органические красители. Установлено участие кислорода в деструктивном фотовыцветании аминафеноленов [14], цианиновых [15] и пиррометеновых [16] красителей. В настоящей работе мы провели предварительные исследования влияния кислорода на фотостойкость тиопирилоцианинового красителя 2. Образцы, не содержащие кислород, приготавливались в боксе, в который после предварительной откачки воздуха нагнетался аргон при избыточном (в сравнении с атмосферным) давлении. Реакция полимеризации также осуществлялась в атмосфере аргона. Образцы, в полимерных матрицах которых не содержался кислород, также проверялись на фотостой-

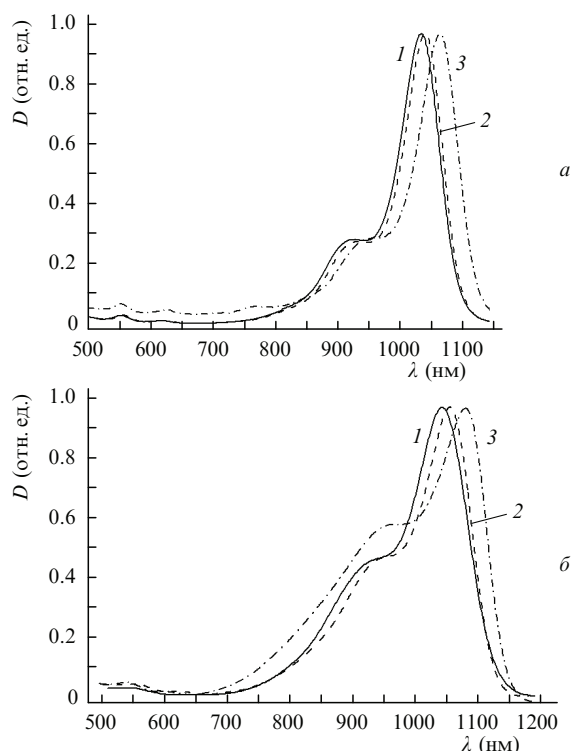


Рис.1. Спектры поглощения тиопирилотрикарбонцианиновых красителей 1–3 (кривые 1–3 соответственно) в метилхлориде (а) и полиуретане (б).

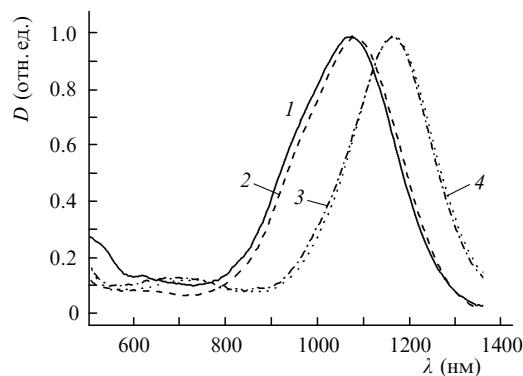


Рис.2. Спектры поглощения металлокомплексов BDN (1,2) и BDNII (3,4) в метилхлориде (1,3) и полиуретане (2,4).

кость в приведенных выше условиях. На рис.3 представлены соответствующие зависимости.

Исследования эффективности модуляции добротности и ресурсные испытания затворов в локальной рабочей зоне проводились с использованием лазера, работающего в многомодовом (по поперечному индексу) режиме генерации. Одноламповая лазерная головка (Kige Inc. Model FC254KK) была укомплектована импульсной лампой К300 криптон-ксенонового наполнения и активным элементом из YAG: Nd размером 5 × 80 мм с торцами, просветленными на длине волны $\lambda = 1064$ нм. Фак-

Табл.1. Спектральные и временные характеристики растворов тиопирилотрикарбонцианинов 1–3 в метилхлориде.

Краситель	λ_{\max} (нм)	σ_{1060} (10^{-16} см ²)	τ (пс)
1	1035	6.7	55
2	1040	8.3	35
3	1065	11.5	50

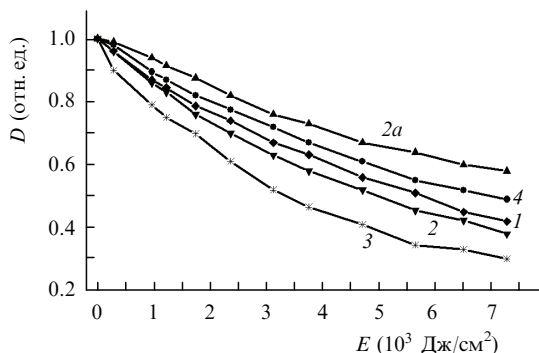


Рис.3. Зависимости изменения оптической плотности красителей в полимерной матрице от энергетической дозы облучения для тиопирилотрикарбониновых красителей 1–3 (кривые 1–3 соответственно) и BDN (4); 2a – краситель 2 в обескислороженной матрице.

тически облучаемая светом накачки длина активного элемента составляла 60 мм. Длина резонатора, образованного плоскими зеркалами ($R_1 = 99.8\%$, $R_2 = 27\%$), равнялась 50 см. Для ресурсных испытаний затворы также изготавливались в виде триплексов при толщине полимерного слоя 100 мкм. Оптические подложки (стекло К8) затворов толщиной 3 мм и диаметром 30 мм были просветлены с внешней стороны на рабочей длине волны. Начальные пропускания T_0 затворов для ресурсных испытаний были примерно равными и находились в интервале 42.5% – 44%. Исходная энергия накачки, обеспечиваемая блоком питания МИЛ-31, составляла ~6 Дж. Ресурсные зависимости как функции энергии лазерного моноимпульса W_p от числа импульсов накачки приведены на рис.4. Ресурсные испытания проводились в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 12.5 Гц.

Важный параметр, влияющий на общий КПД лазера, – эффективность пассивной модуляции добротности η , определяемая как отношение выходной энергии моноимпульса лазера, полученной с использованием исследуемого ПЛЗ, к энергии свободной генерации при равных накачках, исследован с использованием полимерных ПЛЗ с тремя различными значениями T_0 . Поскольку эффективность зависит от начального пропускания [2], испытывались затворы с тремя различными значениями T_0 , близкими к оптимальному, и в табл.2 приведено среднее значение η . Необходимо отметить, что технология

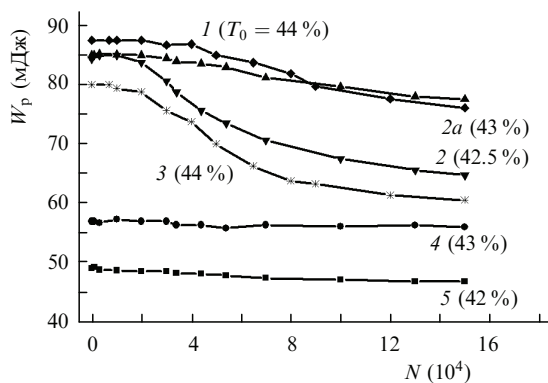


Рис.4. Зависимости энергии лазерного моноимпульса от числа N импульсов накачки для тиопирилотрикарбониновых красителей 1–3 (кривые 1–3 соответственно), BDN (4) и BDNII (5); 2a – краситель 2 в обескислороженной матрице. В скобках указано начальное пропускание затворов.

Табл.2. Спектральные, модуляционные и нелинейно-оптические характеристики тиопирилотрикарбониновых 1–3, BDN и BDNII в полиуретане.

Краситель	λ_{\max} (нм)	T_0 (%)	η (%)	ΔT (%)
1	1043	31; 44; 53	76	54.5
2	1054	35; 40; 54	74	53.5
3	1079	33; 45; 52	69	51
BDN	1078	34; 42; 51	51	36
BDNII	1150	32; 43; 48	46	30

изготовления ПЛЗ позволяет получать затворы практически с любым заданным значением T_0 .

Для выявления причин различия в значениях η у исследуемых ПЛЗ измерялось их нелинейное пропускание. Для этого был собран лазер, работающий в одномодовом (по поперечному индексу) режиме генерации. На рис.5,а представлены оптическая схема резонатора лазера на YAG: Nd и схема регистрации нелинейного пропускания. Лазер, работающий в режиме модуляции добротности, обеспечивал следующие параметры моноимпульсов: длительность $\tau_p = 8$ нс, энергия $W_p = 26$ мДж. Исследуемые образцы помещались в фокус линзы. Площадь поперечного сечения пучка в фокусе линзы измерялась анализатором лазерного излучения фирмы SPIRICON (модель LBA-300PC, фотокамера FTS170). На рис.5,б представлено сечение пучка излучения, падающего на исследованные образцы ПЛЗ, нелинейное пропускание которых определялось как отношение прошедшей через образец световой энергии к падающей. Значения энергий определялись как средние за 10 импульсов. Сигналы с фотодиодов подавались на двухлучевой осциллограф С1-104. На рис.6 представлены результаты

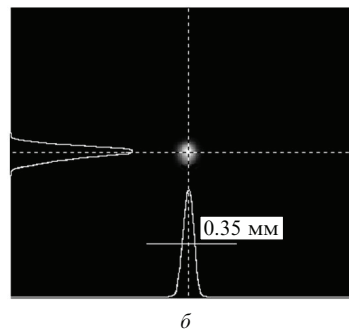
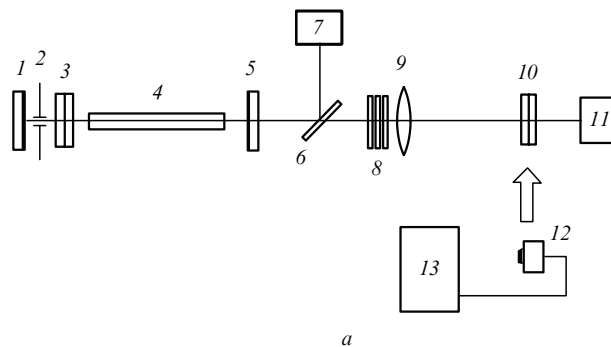


Рис.5. Экспериментальная схема исследования нелинейного пропускания (а) и сечение лазерного пучка в месте установки образца (б): 1 – «глухое» зеркало; 2 – диафрагма; 3 – ПЛЗ; 4 – стержень из YAG: Nd; 5 – выходное зеркало; 6 – светоделитель; 7,11 – фотодиоды; 8 – нейтральные светофильтры; 9 – линза; 10 – исследуемый образец; 12 – CCD-камера; 13 – осциллограф.

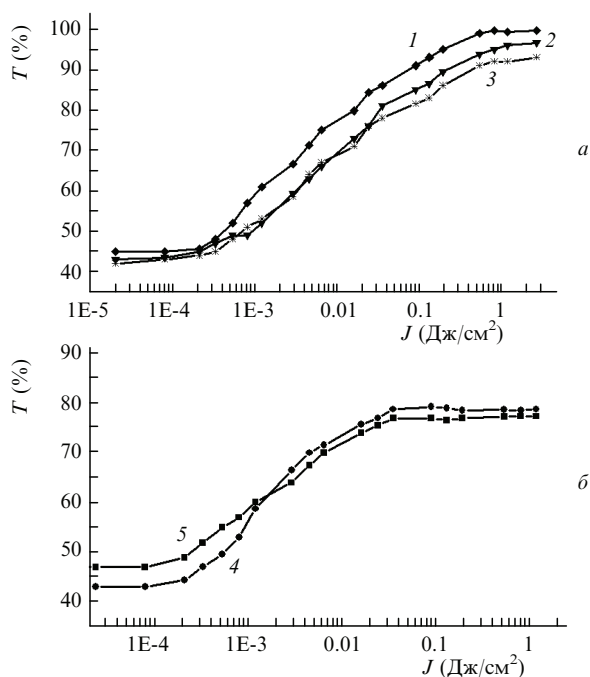


Рис.6. Зависимости нелинейного пропускания от плотности J падающего на ПЛЗ излучения: для тиопиролотрикарбоцианиновых красителей 1–3 (кривые 1–3 соответственно) (а) и металлоорганических комплексов BDN (4) и BDNII (5) (б).

измерений нелинейного пропускания полимерных ПЛЗ как функции плотности энергии падающего излучения.

3. Обсуждение результатов

Полосы поглощения как полиметиновых красителей, так и никельорганических комплексов в ПУ лежат в области основного излучения неодимовых лазеров (см. рис.1,2). Полосы красителей 1–3 в ПУ шире и имеют большую интенсивность поглощения на коротковолновом краю, чем в жидком растворе метилхлорида. Это обусловлено усилением нуклеофильной сольватации положительно заряженных центров катиона полярными группами полимера [1]. Такая сольватация в значительной степени подавляет процессы агрегации тиопиролоцианинов в полимере [11, 17]. Показательно, что они подавляются даже у легко ассоциирующего красителя 1, в полиметиновой цепи которого не содержатся объемные заместители, препятствующие агрегации [17]. Это проявляется в том, что в полярном ПУ, в отличие от малополярных полимеров (полистирол и полиметилметакрилат), форма полосы поглощения красителя 1 подобна таковой у тиопиролоцианинов 2 и 3, содержащих в цепи соответственно объемную фенильную группу и атом хлора, и, как у последних, аналогична форме полос в метилхлориде (см. рис.1).

У металлокомплексов BDN и BDNII контуры электронных полос в ПУ практически такие же, как и в жидком растворителе (см. рис.2).

Полиметиновые красители 1–3 и металлокомплекс BDN испытывают батохромный сдвиг максимума полосы поглощения при переходе от жидкости к полимеру (рис.1 и 2), обусловленный большим показателем преломления ПУ, чем метилхлорида. Положение полосы BDNII практически не изменяется, что свидетельствует о доминировании специфических межмолекулярных вза-

имодействий со средой по сравнению с универсальными взаимодействиями (рис.2).

На длине волны лазерного излучения красители для пассивной модуляции добротности должны иметь большое сечение поглощения $\sigma_d(\lambda)$ при выполнении неравенства $\sigma_d(\lambda)/\sigma_a(\lambda) \gg 1$, что характерно для тиопиролоцианинов 1–3: у них σ_d примерно на три порядка больше (см. табл.1), чем сечение σ_a в активных лазерных элементах. Например, для YAG: Nd $\sigma_a = 8.8 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Из приведенных спектров поглощения в полиуретановой матрице (см. рис.1, 2) следует, что полосы поглощения этих красителей полностью перекрывают спектральный диапазон основного электронного перехода для неодимовых лазеров, работающих в области 1060 нм.

Для практического использования окрашенный полимер должен обладать максимальной темновой и фотохимической стабильностью. Наблюдения за темновой стойкостью новых ПЛЗ ведутся всего два года, т. е. с момента их изготовления. За это время никаких изменений их спектральных и модуляционных характеристик не произошло. Для ускоренного получения информации о фотохимической стойкости мы облучили ПЛЗ, изготовленный на основе кварцевых подложек, мощной ксеноновой лампы.

Из рис.3 видно, что в воздухомонасыщенных растворах фотостойкость тиопиролотрикарбоцианинов 1–3 (кривые 1–3) несколько меньше, чем у красителя BDN (кривая 4). Однако фотостойкость соединений 1–3 можно значительно увеличить, просто удалив кислород из полимерной матрицы. На рис.3 кинетическая кривая 2а распада красителя 2 в зависимости от энергетической дозы облучения показывает, что удаление кислорода увеличивает фотостойкость тиопиролоцианинового красителя настолько сильно, что она даже превышает таковую для высокофотостабильного металлокомплекса BDN [7].

Ресурсные зависимости W_p от числа импульсов накачки приведены на рис.4. Начальные пропускания ПЛЗ с испытываемыми красителями выбраны близкими между собой (42.5%–44%). Уменьшение W_p на всех образцах (кроме BDN) происходило по причине обесцвечивания красителя без повреждения полимерной матрицы. Наиболее стойким и стабильным элементом в вышеуказанных условиях оказался затвор на основе красителя BDN (кривая 4 на рис.4). В данном режиме на протяжении всего эксперимента (10^6 импульсов лазерного излучения в одну и ту же точку ПЛЗ) величина W_p не изменилась, тогда как у красителей 1–3 она при тех же условиях уменьшилась примерно на 7%–15%. Однако по эффективности модуляции добротности полимерные затворы на основе тиопиролотрикарбоцианиновых красителей значительно превосходят ПЛЗ с красителями BDN (в 1.5 раза) и BDNII (в 1.8 раза), достигая 76% – рекордного значения для известных полимерных ПЛЗ.

Удаление кислорода позволило значительно увеличить ресурс работы ПЛЗ при облучении фиксированной области затвора (кривая 2а на рис.4) по сравнению с кислородсодержащей средой (кривая 2 на рис.4) для тиопиролотрикарбоцианинового красителя 2. Обескислороженные образцы полимерных ПЛЗ, изготовленные на основе этого красителя, показали практически одинаковую исходную эффективность пассивной модуляции добротности с воздухомонасыщенными образцами ПЛЗ.

Эффективность модуляции добротности зависит от состава полимерной среды и оптического качества рабо-

чих поверхностей. Проблема получения полимерных ПЛЗ требуемого оптического качества автоматически решается путем применения оптических подложек из стекла или кварца. Необходимо отметить, что в целом технология изготовления таких ПЛЗ позволяет получать образцы высокого качества, и поэтому различия в значениях η нужно соотносить с нелинейно-оптическими параметрами исследованных красителей.

Представленные на рис.6 кривые пропускания указывают на нелинейную зависимость коэффициента поглощения от плотности энергии падающего излучения. Амплитуда просветления определяется спектроскопическими характеристиками молекул красителя, от которых, в основном, и зависит потери энергии излучения, затрачиваемой на поддержание состояния просветления. Остаточные потери, а следовательно, эффективность модуляции добротности, в значительной степени обусловлены взаимодействием мощного лазерного излучения не только с молекулами, находящимися в основном электронном состоянии, но и с электронно-возбужденными молекулами. Для изучения спектров поглощения последних требуются специальные методики (лазерный флеш-фотолиз), использование которых не входило в задачу настоящих исследований. Поэтому качественную информацию о спектральном положении полосы электронного перехода $S_1 \rightarrow S_2$ можно извлечь из спектров поглощения в области полос переходов $S_0 \rightarrow S_1, S_2$. Из рис.1 и 2 следует, что сечение поглощения на переходе $S_0 \rightarrow S_1, S_2$ у красителей 1–3 меньше, чем у BDN и BDNII. Следствием такого отличия является увеличение амплитуды просветления $\Delta T = T_{\text{sat}} - T_0$ (T_{sat} – максимальное пропускание затвора в насыщенном состоянии) для тиопирилотрикарбоданиновых красителей 1–3 относительно BDN и BDNII (табл.2). Увеличение амплитуды просветления приводит к росту эффективности модуляции добротности, что видно из табл.2.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что применение новых ПЛЗ на основе полиуретанов, окрашенных

тиопирилоцианиновыми красителями в виде триплексов между оптическими стеклами, дает возможность осуществить высокоэффективную модуляцию добротности неодимового лазера. По эффективности они в 1.5–1.8 раза превышают лучшие из известных ранее полимерных ПЛЗ с красителями BDN и BDNII, достигая 76 %. Первые характеризуются также более высокой степенью просветления и фотостойкостью.

1. Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994).
2. Архангельская В.А., Феофилов П.П. *Квантовая электроника*, **7**, 1141 (1980).
3. Ильичев Н.Н., Кирьянов А.В., Пашинин П.П., Шпуга С.М. *ЖЭТФ*, **105** (5), 1426 (1994).
4. Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.П., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **46**, 1959 (1982).
5. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.П., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **49**, 1984 (1985).
6. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.П., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **51**, 1387 (1987).
7. Безродный В.И., Вовк Л.В., Дервянко Н.А., Ищенко А.А., Карабанова Л.В., Мушкало И.Л. *Квантовая электроника*, **22**, 245 (1995).
8. Безродный В.И., Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **25**, 871 (1998).
9. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. *Opt. & Laser Technol.*, **34**, 7 (2002).
10. Безродный В.И., Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **30**, 1043 (2000).
11. Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев: Наукова думка, 1994).
12. Eason R.W., Greenhow R.C., Goodall D.M., Holzwarth J.F. *Opt. Commun.*, **32**, 201 (1980).
13. Grigonis R., Eidenas M., Sirutkaitis V., Bezrodnyi V., Ishchenko A. Slominskii Yu., in *Ultrafast Processes in Spectroscopy* (New York: Plenum Press, 1996, p. 449).
14. Кузнецова Н.А., Каляя О.Л., Солодарь С.Л. *ЖПС*, **43**, 265 (1985).
15. Songjie Yang, He Tian, Heming Xiao, Xinghong Shang, Xuedong Gong, Side Yao, Kongchang Chen. *Dyes and Pigments*, **49**, 93 (2001).
16. Rahn M.D., King T.A., Gorman A.A., Hamblett I. *Appl. Opt.*, **36**, 5862 (1997).
17. Ищенко А.А., Докукина А.Ф., Смирнова З.А., Толмачев А.И. *ДАН СССР*, **284**, 1407 (1985).