



УДК 54-126:678.664:678.01

В. И. Безродный, М. С. Стратилат, А. М. Негрийко,
Л. Ф. Косянчук, Г. В. Клишевич, Т. Т. Тодосийчук

Влияние алифатической полиуретановой матрицы на спектральные и фотофизические характеристики красителей в активных лазерных элементах

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчей)

Созданы активные лазерные среды на органических красителях, введенных в новую полиуретановую матрицу на основе алифатического диизоцианата и олигомерного сложного эфира. Исследованы спектрально-люминесцентные, фотофизические и генерационные характеристики. Показано, что переход от радикально полимеризующихся полиуретан-акрилатных композиций к алифатическим полиуретанам, которые отличаются методом синтеза (радикальной полимеризацией и поликонденсацией), расширяет спектральный диапазон и более чем на порядок повышает основные эксплуатационные параметры лазерных элементов.

Среди твердотельных активных лазерных элементов на органических красителях, обладающих большими экономическими и техническими преимуществами перед жидкими аналогами [1], особое внимание уделяется полимерным матрицам благодаря их доступности и многообразию, легкости введения красителей и равномерному распределению их в полимере [2]. К таким матрицам предъявляются высокие требования: наличие высокой оптической прозрачности в широком диапазоне спектра, обеспечение достаточной лучевой прочности, высокой растворимости красителей, стабильность последних при хранении и эксплуатации.

Для лазеров, работающих в импульсно-периодическом режиме, ключевым параметром для различных приложений есть срок службы, который зависит от стойкости красителя в полимерной среде. Одним из важнейших факторов фотодеструкции красителей является процесс самосенсибилизированного фотоокисления, приводящий к образованию необратимого продукта. Негативно сказываются на стабильности красителей свободные радикалы, ответственные за активизацию триплетного состояния, в котором молекулы более реак-

© В. И. Безродный, М. С. Стратилат, А. М. Негрийко, Л. Ф. Косянчук, Г. В. Клишевич,
Т. Т. Тодосийчук, 2013

ционноспособны, чем молекулы, находящиеся в синглетном состоянии. Деструкция молекул красителей и образование продуктов их распада происходят как в основном, так и в возбужденном состояниях. Эти продукты имеют поглощение в области генерации [3, 4]. Эффективность использования применяемых до сих пор в качестве рабочих сред модифицированных эластомерами полиметилметакрилатов (ПММА) [5], полиэпоксидов [6], полиуретанакрилатов (ПУА) [7, 8] и др. снижается вследствие разрушения молекул красителя, что происходит как из-за наличия свободных радикалов при радикальной полимеризации ПММА и ПУА [3], так и при отверждении эпоксидных смол отвердителями различного типа [6, 9]. В этом плане поиск новых полимерных матриц, обеспечивающих стабильную работу лазера на красителях, крайне актуален. В настоящем сообщении впервые исследуется влияние полиуретана (ПУ) на основе алифатического диизоцианата на фотофизические характеристики красителей с целью возможного его использования в качестве полимерной среды в активных элементах лазеров на красителях.

Объектами исследования были окрашенные полиуретановые композиции на основе алифатического диизоцианата (далее алифатический полиуретан (АПУ)), в который вводили лазерные красители, хорошо себя зарекомендовавшие в различных полимерных матрицах — родамин 6Ж (R6G); пиррометеновый краситель РМ567 с высокими рабочими характеристиками [1]. Выбор органических красителей обусловлен прежде всего тем, что они были хорошо изучены в различных как жидких, так и твердотельных матрицах: каждый из них дает эффективную генерацию в видимой области.

Матрицу АПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе олигодиетилэтиленгликольадипината ММ 800, гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и триметилпропана как сшивателя цепи. Раствор красителя в метилхлориде добавляли в исходную реакционную смесь. Отверждение композиций проводили при 60 °С в течение 10–12 ч.

В качестве полимерной матрицы сравнения использовали хорошо изученный ранее [7, 8] ПУА, который получали методом радикальной полимеризации олигоуретанакрилата на основе олигооксипропиленгликоля ММ 2000 и толуилендиизоцианата.

Для исследования окрашенные пленки концентрацией красителей $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л формировали между кварцевыми и стеклянными пластинками (триплексы).

Спектры поглощения полимерных образцов, содержащих красители, снимали на спектрофотометре VSU-2P, спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре Hitachi MPF-4.

Определение фотостойкости красителей в полимерных матрицах проводили при облучении окрашенных пленок интегральным светом дуговой ртутной лампы ДРК-120 с интенсивностью в зоне образцов $I \approx 45$ мВт/см². Для исследования фотостабильности в переходах $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ было использовано преимущественно ультрафиолетовое и видимое излучение указанной лампы. Изменение оптической плотности D образцов в зависимости от дозы излучения E падающего света контролировалось в максимуме основной полосы поглощения красителя при помощи спектрофотометра VSU-2P.

Генерацию исследовали в недисперсионном резонаторе, согласно методике, описанной в статье [4]. Для импульсной накачки применяли вторую гармонику ($\lambda_p = 532$ нм) ИАГ : Nd³⁺-лазера, работающего в многомодовом режиме. Энергия импульса накачки 25 мДж при длительности 16 нс. Следовательно, падающая на полимерный образец плотность энергии излучения накачки составляла $\sim 1,4$ Дж/см².

Спектры пропускания исходных неокрашенных пленок АПУ и ПУА иллюстрирует рис. 1. Коротковолновый край спектра пропускания АПУ указывает на возможность его использования для реализации активных элементов с накачкой классическими когерентными ис-

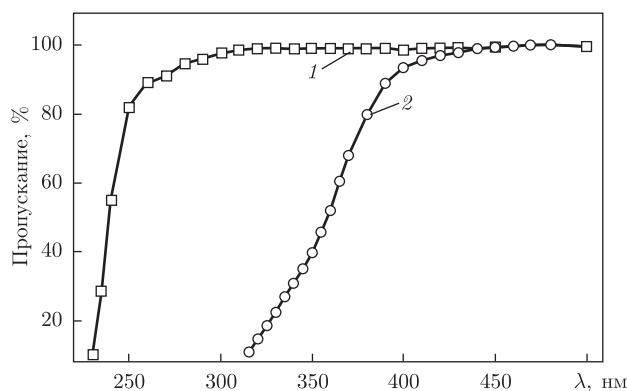


Рис. 1. Спектры пропускания АПУ (1) и ПУА (2) (толщина полимерной пленки 1 мм)

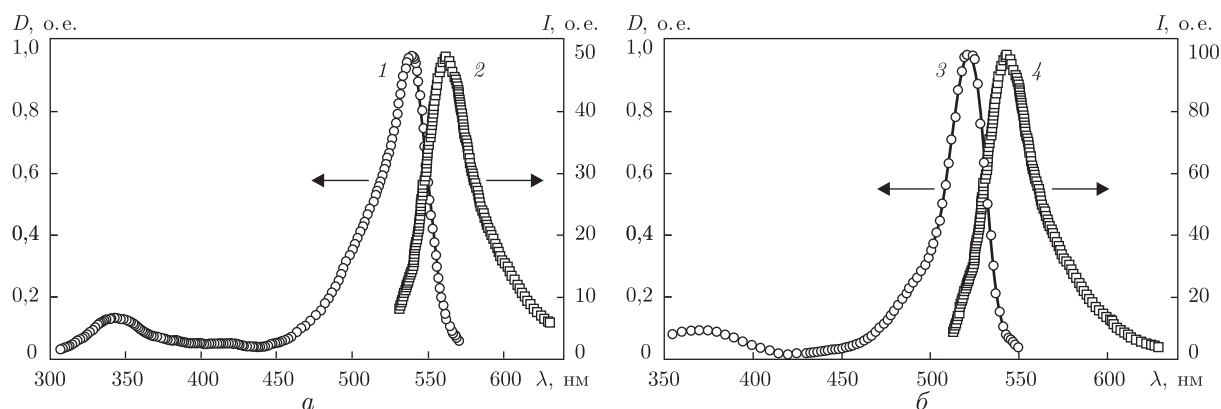


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 3) и люминесценции (2, 4) красителей родамин 6Ж (а) и пиррометен 567 (б) в АПУ

точниками от эксимерного лазера ($\lambda_p = 308$ нм) до более длинноволновых. Пленки ПУА для изготовления активных сред в ближнем ультрафиолете не могут быть применимы.

Спектры поглощения и люминесценции красителей R6G и PM567 в полимерной матрице АПУ представлены на рис. 2. Сравнительный анализ с аналогичными спектрами в метаноле, этаноле [10] указывает на отсутствие отличительных особенностей спектрально-люминесцентных свойств исследованных красителей в АПУ. Существенного расширения спектров люминесценции не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии агрегации молекул красителя [8, 10] при концентрации красителей от $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Зависимость фотодеструкции красителей R6G и PM567 в АПУ- и ПУА-матрицах приведена на рис. 3. Видно, что их фотостойкость в АПУ-матрице значительно выше, чем в ПУА-матрице, где фотораспад красителей происходит достаточно быстро. Это может быть обусловлено отсутствием радикалов в алифатическом ПУ в отличие от ПУА-матрицы, которая получается радикальной полимеризацией. Численные значения этого параметра представлены в табл. 1. Согласно данным, приведенным в таблице, падение вдвое оптической плотности красителя R6G в АПУ достигается при дозе облучения в 2,9 раза выше, чем этого же красителя в ПУА, а красителя PM567 — в 59,5 раз. Такое повышение фотостойкости красителей в исследуемой полимерной матрице убедительно свидетельствует о перспективности ее использования в активных элементах лазеров на красителях.

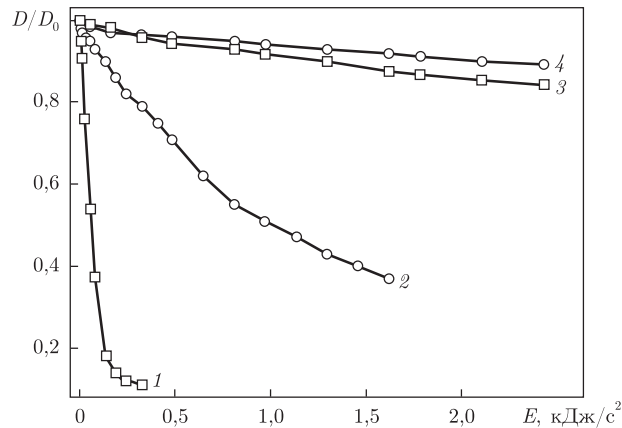


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности красителей родамин 6Ж (1, 3) и пиррометен 567 (2, 4) в полимерных матрицах ПУА (1, 2) и АПУ (3, 4) от энергии облучающего света лампой ДРК-120

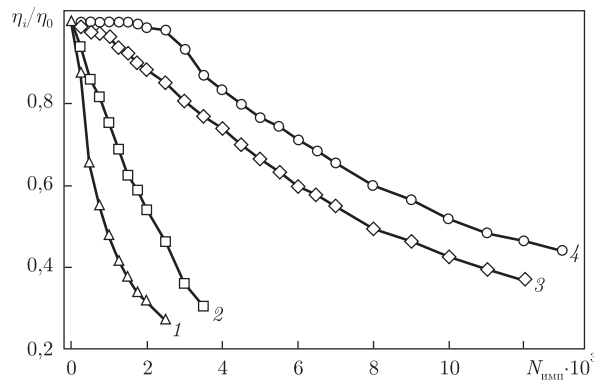


Рис. 4. Ресурсные зависимости эффективности генерации, нормированные на η_0 , для родамин 6Ж (1, 3) и пиррометен 567 (2, 4) в ПУА (1, 2) и АПУ (3, 4) от числа импульсов накачки

Результаты исследования эффективности работы активного элемента (КПД генерации η) с выбранными красителями в АПУ- и ПУА-матрицах демонстрирует табл. 1, откуда видно, что исходный КПД η_0 в первой матрице выше, чем во второй, что обусловлено отсутствием разложения красителей на стадии формирования АПУ в отличие от ПУА [7, 8] и ПММА [3], где поглощение продуктов разложения происходит в области генерации. Число импульсов N , при котором η_i/η_0 понижается вдвое, в АПУ примерно на порядок выше, чем в ПУА. Это иллюстрирует рис. 4, где приведены ресурсные зависимости функции преобразования излучения накачки в генерацию η_i от числа импульсов N .

Таблица 1. Фотофизические и эксплуатационные свойства красителей в матрицах ПУА и АПУ

Активированные красителем образцы	Доза облучения*, кДж/см ² *	Исходная эффективность генерации, %	Число импульсов**
R6G в ПУА	1,01	28	900
R6G в АПУ	8,60	34	7880
PM567 в ПУА	0,06	63	2240
PM567 в АПУ	12,43	78	10620

* Доза, при которой D_0 уменьшается в 2 раза. ** Число импульсов, при котором η_0 понижается в 2 раза.

Таким образом, впервые показана эффективность использования алифатического ПУ как матрицы в твердотельном активном лазерном элементе на органических красителях: спектральные свойства выбранных красителей в ней не отличаются от элементов в жидких средах (метанол, этанол) [10]. По фотостойкости, эффективности и ресурсу работы лазерные активные элементы на АПУ значительно превосходят таковые на основе других, наиболее употребляемых для этих целей, полимерных матриц, получаемых радикальной полимеризацией (ПУА и ПММА). Результаты работы показали перспективность использования активных лазерных сред на основе АПУ для создания перестраиваемых лазеров на красителях.

1. Pavlopoulos T. G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes // Progr. Quantum Electron. – 2002. – **26**, No 4–5. – P. 193–224.
2. Альтшулер Г. Б., Дульнева Е. Г., Мешковский И. К. и др. Твердотельные активные среды на основе красителей // Журн. прикл. спектроскопии. – 1982. – **36**, № 4. – С. 592–599.
3. Rahn M. D., King T. A., Gorman A. A. et al. Photostability enhancement of Pyromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers // Appl. Opt. – 1997. – **36**, No 24. – P. 5862–5871.
4. Безродный В. И., Ищенко А. А. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана // Квант. электроника. – 2000. – **30**, № 12. – С. 1043–1048.
5. Gromov D. A., Dyumaev K. M., Manenkov A. A. et al. Efficient plastic-host dye lasers // J. Opt. Soc. Am. B. – 1995. – **2**. – P. 1028–1031.
6. Коробкин Ю. В., Сидоров О. И., Студенов В. Б. Активированные красителем полимеры для генерации излучения в видимой области спектра // Письма в журн. техн. физики. – 1992. – **18**, № 16. – С. 38–42.
7. Безродный В. И., Бондар М. В., Пржонская О. В. и др. Полимерные лазеры: фотофизика активной среды, оптические схемы и генерационные параметры // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1990. – **54**, № 8. – С. 1476–1483.
8. Бондар М. В., Пржонская О. В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства пиррометинового красителя РМ – 567 в этаноле и полимерной матрице // Квант. электроника. – 1998. – **25**, № 9. – С. 775–778.
9. Cazaca M. J., Jiang X. J., Kumar J. et al. Epoxy matrix for solid-state dye laser applications // Appl. Opt. – 1997. – **36**. – С. 4965–4968.
10. Yariv E., Schultheiss S., Saraidarov T. et al. Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different hosts // Opt. Mater. – 2001. – **16**. – P. 29–38.
11. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. – Москва: Мир, 1985. – 608 с.

*Институт физики НАН Украины, Киев
Институт химии высокомолекулярных
соединений НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 22.01.2013

**В. І. Безродний, М. С. Стратілат, А. М. Негрійко, Л. Ф. Косянчук,
Г. В. Клішевич, Т. Т. Тодосійчук**

**Вплив алифатичної поліуретанової матриці на спектральні та
фотофізичні характеристики барвників в активних лазерних
елементах**

Створено активні лазерні середовища на органічних барвниках, введених у нову поліуретанову матрицю на основі алифатичного діізоціанату і олігомерного складного ефіру. Досліджено спектрально-люмінесцентні, фотофізичні та генераційні характеристики. Показано, що перехід від поліуретанакрилатних композицій, що радикально полімеризуються, до алифатичних поліуретанів, які відрізняються методом синтезу (радикальною полімеризацією і поліконденсацією), розширює спектральний діапазон та більш ніж на порядок підвищує основні експлуатаційні параметри лазерних елементів.

V. I. Bezrodnyi, M. S. Stratilat, A. M. Negriyko, L. F. Kosyanchuk,
G. V. Klishevich, T. T. Todosiichuk

Effects of an aliphatic polyurethane matrix on spectral and photophysical characteristics of laser dyes

Active laser media with organic dyes, included into a new polyurethane matrix on the base of aliphatic diisocyanate and oligomeric ester, are developed. Spectral luminescent, photophysical, and lasing characteristics are investigated. The transition from polyurethane acrylate compositions to aliphatic polyurethanes differed by a synthesis method (radical polymerization and polycondensation) is shown to extend a spectral region and to increase the main operation parameters of laser elements by more than an order.