

07;12

©1994 г.

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРНЫЕ ЖИДКОСТИ (НЛЖ) И ИХ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

И.М.Батяев

В работе представлены новые неорганические лазерные жидкости (НЛЖ): $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ (1), $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-YbCl}_3\text{-ErCl}_3$ (2), $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ (3), $\text{ZnCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ (4), $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-UO}_2\text{Cl}_2$ (5), $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-NdCl}_3\text{-UO}_2\text{Cl}_2$ (6), $\text{GaCl}_3\text{-ZnCl}_2\text{-NdCl}_3\text{-UO}_2\text{Cl}_2$ (7), $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3\text{-UO}_2\text{Cl}_2$ (8). НЛЖ активированы неодимом, иттербием, эрбием и ураном (238). НЛЖ генерируют в области 1.06 мкм при активировании неодимом и 1.54 мкм при активировании иттербием и эрбием.

Неорганические лазерные жидкости при испытаниях в потоках γ -излучения и излучения, образованного продуктами ядерных реакций, оказались наиболее прочными лазерными материалами. Лазерные кристаллы и стекла разрушаются необратимо. НЛЖ более устойчивы, саморегенерируются и легко восстанавливаются.

НЛЖ, активированные ураном (235), могут быть использованы для разработки лазеров с прямой ядерной накачкой.

Из всех НЛЖ оптимальными физико-техническими и генерационными свойствами обладает НЛЖ $\text{I SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$. Она менее токсична, чем известные ранее НЛЖ на основе SeOCl_2 и POCl_3 , обладает меньшей вязкостью, что предпочтительно при создании прокачных лазеров. Она практически неограниченно устойчива во времени, менее чувствительна к присутствию следовых количеств воды, остаточных гидроксильных групп, позволяет широко варьировать концентрации РЗЭ и элементов других групп периодической системы, что способствует получению сенсibilизированной люминесценции, кооперативных и лазерных эффектов.

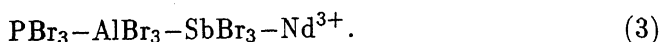
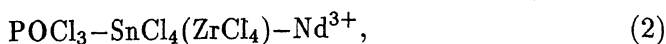
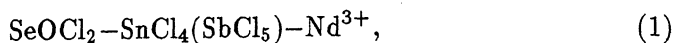
Физико-технические и генерационные свойства $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ сопоставимы с аналогичными свойствами промышленных лазерных стекол ГЛС 2 (силикатного) и ГЛС 22 (фосфатного), а по некоторым параметрам превосходят их. Квантовый выход люминесценции НЛЖ приближается к I, сечение лазерного перехода составляет $\sim 10^{-19}$ см², эффективная ширина полосы люминесценции генерационного перехода примерно в два раза меньше, чем у стекол, и составляет 14 нм.

К числу недостатков НЛЖ следует отнести худшие по сравнению со стеклами термооптические постоянные и более высокую угловую расходимость излучения θ , составляющую 10^{-2} рад.

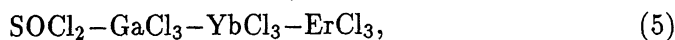
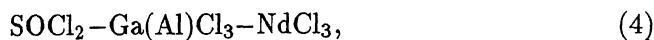
Новая НЛЖ обладает низкой вязкостью и может с успехом использоваться в прокачных лазерах с динамической коррекцией лазерного излучения с помощью обращенного волнового фронта (ОВФ).

Новые НЛЖ

Первые неорганические лазерные жидкости были очень токсичны и агрессивны. Они были созданы на основе растворителей хлороксида селена SeOCl_2 и фосфора POCl_3 . Активные лазерные материалы имели состав [1-4]



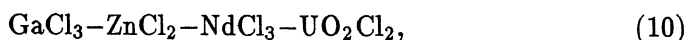
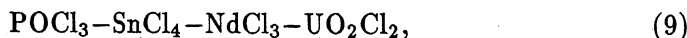
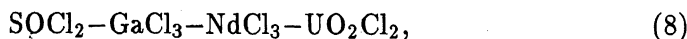
Эти НЛЖ имели целый ряд физико-технических недостатков. С целью преодоления этих недостатков, о которых мы будем говорить ниже, в Российском государственном педагогическом университете (РГПУ) были разработаны новые неорганические лазерные жидкости, которые имеют следующие составы:



Эти НЛЖ обладают низкой вязкостью и более удобны для приготовления прокачных лазеров [5-10]. На следующем этапе был создан ряд стеклообразных растворов с температурами плавления в диапазоне 280-373 К. Эти НЛЖ имеют состав [8-14]



Они могут быть использованы в качестве лазерных материалов в жидком и стеклообразном состоянии. Очевидным преимуществом лазерных материалов в стеклообразном состоянии с невысокими температурами плавления является то обстоятельство, что в случае разрушения стеклянного стержня, его можно регенерировать обратимым плавлением непосредственно в кювете. Следующий этап разработки новых неорганических лазерных жидкостей был стимулирован перспективой создания материалов для лазеров с прямой ядерной накачкой. Эти неорганические лазерные системы, активированные неодимом и ураном, имели следующий состав:



На первом этапе соединения урана содержали изотоп урана (238), на втором этапе они содержали изотоп урана (235). Возбуждение лазерной среды производится продуктами распада ядерных реакций.

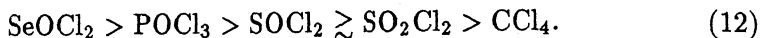
В настоящее время интенсивно ведутся исследования спектрально-люминесцентных свойств лазерных кристаллов, стекол, неорганических лазерных жидкостей, активированных редкоземельными элементами, при возбуждении ионизирующим излучением: γ -излучением, рентгеновскими лучами, электронами, тяжелыми заряженными частицами, продуктами ядерных реакций в потоке быстрых нейтронов [15-25]. Неорганические лазерные жидкости при испытаниях в потоках излучения оказались наиболее прочными. Лазерные кристаллы и стекла разрушаются необратимо. НЛЖ более устойчивы, саморегулируются и легко восстанавливаются [24,25].

Краткая физико-техническая характеристика компонентов, составляющих неорганические лазерные жидкости

В настоящей работе проведено сравнение новых НЛЖ с некоторыми старыми НЛЖ по ряду физико-технических характеристик. Основное внимание сосредоточено на тех характеристиках, которые не были описаны в более ранних работах [1-4] и выявились лишь в процессе новых экспериментальных исследований [5-26]. При сопоставлении ряда физико-технических свойств компонентов НЛЖ, оказывающих решающее влияние на их оптические и генерационные параметры, выявляются следующие закономерности. По своему составу и химическому строению основные растворители являются оксихлоридными или галогенидными соединениями типа $MOCl_n$ или $M'Cl_m$. Колебания фрагментных группировок атомов этих соединений по химическим связям лежат в далекой инфракрасной области, значительно отстоящей от основных генерационных переходов в неодиме (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2,13/2,11/2,9/2}$) и эрбие (${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$), ~ 1.06 и ~ 1.54 нм. Это обстоятельство способствует сохранению благоприятных условий для создания инверсной заселенности. Почти во всех неорганических растворителях ионы Se^{6+} , S^{6+} , P^{5+} находятся в высших окисленных формах, за исключением растворителя $SOCl_2$. В этом соединении сера находится в промежуточной окисленной форме (+4). Эта окисленная форма неустойчива. Сера способна легко изменять валентность. Это обстоятельство необходимо учитывать при активировании НЛЖ соединениями, способными окисляться или восстанавливаться. Окислительно-восстановительные реакции в НЛЖ, например, при активировании Ti^{3+} , Mn^{2+} , UO_2Cl_2 , могут перевести компоненты НЛЖ в соединения с другими валентностями, не пригодными для генерации. Так, Ti^{3+} легко окисляется до четырехвалентного титана. Температуры плавления и кипения неорганических растворителей лежат в диапазоне от $-101^\circ C$ ($SOCl_2$) до $+168^\circ C$ ($SeOCl_2$), т.е. область жидкого состояния достаточно широка. При приготовлении НЛЖ возникают серьезные затруднения в процессе активирования матриц ионами 3s- и 4f-элементов. Это связано с взаимной растворимостью соединений элементов периодической системы. Проблема растворимости различных соединений редкоземельных элементов 4f- и 3d-элементов-активаторов в неводных растворах является центральной. Она уходит в глубины физической химии неводных растворов. В наших работах эта проблема решалась при помощи разрабатываемой нами полуэмпирической концепции. Суть этой концепции заключается в целенаправленном и регулируемом создании

в неводных лазерных растворах сложных растворимых молекулярных комплексных соединений металлов-активаторов с молекулами растворителей и апротонных кислот Льюиса (GaCl_3 , ZnCl_2) и др. Лазерные люминофоры на основе матрицы двухкомпонентного растворителя $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$ имеют некоторые преимущества по сравнению с другими. Приведем некоторые из них.

1) Токсичность и агрессивность НЛЖ. Токсичность и агрессивность неорганических лазерных жидкостей в соответствии с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) в воздухе убывает по следующему ряду:



Хлористый селенил является наиболее ядовитым веществом. Он очень токсичен. Наименее токсичным растворителем является четыреххлористый углерод [27].

2) Лазерные люминофоры на основе SOCl_2 неограниченно устойчивы во времени и очень фотостойки. В то время как из растворов на основе POCl_3 , по свидетельству некоторых авторов, со временем выпадают осадки [28]. Неорганические лазерные жидкости на основе $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ представляют собой растворы, находящиеся в равновесном состоянии вплоть до концентраций NdCl_3 3 моль/л без изменения спектрально-люминесцентных свойств. В растворах других лазерных жидкостей наблюдаются явления полимеризации и образование полиядерных комплексов [28], что приводит к сильному рассеянию света.

3) Вязкость растворов на основе неорганических растворителей убывает в ряду $\text{SeOCl}_2 > \text{POCl}_3 > \text{SOCl}_2$. Вязкости чистых растворителей при 20°C $5.0 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$, $0.68 \cdot 10^{-3}$ Па·с [2]. Вязкости НЛЖ, активированных соединениями РЗЭ, несколько выше. Кинематическая вязкость γ растворов $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$, активированных хлоридами РЗЭ, в интервале концентраций $C_{\text{LnCl}_3} \sim 0\text{-}1$ моль/л увеличивается от $0.5 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ м²/с. При прочих равных условиях вязкости НЛЖ на основе растворителя SOCl_2 значительно меньше вязкости растворов на основе POCl_3 и SeOCl_2 [29]. Это обстоятельство следует учитывать при создании прокачных лазеров.

4) Люминофоры на основе хлористого тионила значительно менее чувствительны к влиянию добавок воды по сравнению с лазерными жидкостями $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{SeOCl}_2\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$, а также стеклообразными средами [29]. Это обстоятельство существенно упрощает технологию приготовления лазерных люминофоров типа $\text{SOCl}_2\text{-Mg}\text{n-Ln}\text{G}_3$ и их использования. Растворитель тионилхлорид (SOCl_2) является уникальным дегидратирующим соединением, удаляющим следы воды по реакции



Эти химические свойства тионилхлорида позволяют получать НЛЖ, не содержащие следов воды и OH^- групп, в отличие от других лазерных стекол и лазерных жидкостей. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ не

изменялись в растворах с различным содержанием воды от 0.06 до 0.7 моль/л.

5) В полученных жидких лазерных люминофорах можно широко варьировать концентрации РЗЭ и элементов других групп периодической системы и получить эффекты сенсibilизированной люминесценции и генерации. В растворах неорганической жидкости на основе $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$, активированной комбинациями ионов РЗЭ, в частности Yb-Er, и другими были получены эффективный перенос энергии от Yb к Er и значительное усиление люминесцентных свойств эрбия. Таким образом, доказана принципиальная возможность получения эффективной люминесценции и генерации других активных ионов.

Генерационные свойства новой неорганической лазерной жидкости $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$

Сравнение генерационных свойств новых неорганических лазерных жидкостей с генерационными свойствами стекол и кристаллов проводилось в одинаковых условиях на стандартных лазерных установках [30-32]. В качестве резонатора использовался плоскопараллельный резонатор Фабри-Перо с расстоянием между зеркалами 360 мм и набором зеркал с отражением $R_1 = 100\%$ (глухое зеркало) и $R_2 = 20, 40, 56, 88\%$. Эффект генерации наблюдался в цельнопаянной кварцевой кювете со средними параметрами $\varnothing 7 \times 120$ мм (примерно 5 см^3). Накачка лазерной жидкости осуществлялась одной или двумя ксеноновыми лампами ИФП-1200 с длительностью импульса на полуширине от 90 до 150 мкс в неоптимизированном осветителе. Для уменьшения доли УФ-излучения в спектре от лампы накачки применяются жидкостные и кварцевые фильтры [9].

Целью наших исследований было изучение зависимости выходной энергии лазера от энергии накачки при изменении конструктивных особенностей резонатора и физико-химического строения активного элемента (АЭ), а именно от варьирования концентрации неодима в активном элементе, соотношения компонентов SOCl_2 и GaCl_3 в матрице АЭ, коэффициентов отражения зеркал в резонаторе и дозы γ -облучения АЭ.

1) Концентрационные зависимости. Основные исследования по изучению оптимальных соотношений SOCl_2 , GaCl_3 , NdCl_3 были проведены нами в работах [5-10]. В зависимости от соотношения SOCl_2 и GaCl_3 , которые образуют молекулярные комплексные соединения типа $\text{Cl}_2\text{SO} \cdot \text{GaCl}_3$, в растворах с хлоридом неодима образуются сложные координационные соединения с различными координационными числами. При $C_{\text{GaCl}_3}/C_{\text{NdCl}_3} > 8$ образуется комплекс неодима типа Б с лучшими по сравнению с другими комплексами люминесцентно-генерационными параметрами [7,9]. Эти растворы содержат примерно 20-40 моль% GaCl_3 (2.85-5.6 моль/л) и соответственно 80-60 мол.% SOCl_2 ($\sim 11-8.4$ моль/л).

НЛЖ $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ сохраняет неизменными свои люминесцентные и генерационные свойства в широком концентрационном диапазоне хлорида неодима, примерно до 3 моль/л ($18 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), благодаря отсутствию концентрационного самотушения. Для исследования

зависимостей выходной энергии E_r от энергии накачки E_n нами были использованы следующие концентрации неодима в АЭ: 0,07, 0,2, 0,25, 0,5 моль/л, соответственно $(0,4, 1,2, 1,5, 3) \cdot 10^{20}$ см⁻³. Экспериментальные данные приведены на рисунке, а-в. Экспериментальные данные указывают на общую тенденцию увеличения E_r при увеличении E_n . Эта тенденция увеличения выходной энергии наблюдается до достижения некоторой критической энергии при всех концентрациях неодима в АЭ. Дальнейшее увеличение E_n сопровождается уменьшением КПД генерации. Причиной уменьшения КПД и образования насыщения и максимумов на кривых $E_r = f(E_n)$ являются термооптические деформации АЭ (НЛЖ). Термооптические деформации активного элемента приводят к изменению показателя преломления АЭ по сечению. Это объясняется уменьшением плотности энергии накачки по мере приближения к центру кюветы из-за поглощения излучения накачки жидкостью. В жидкостном АЭ возникает линза с переменным фокусным расстоянием. Термооптические искажения определяют возникновение эффекта автомодуляции добротности, которая ведет к появлению мощных одиночных импульсов. Эти мощные одиночные импульсы проявляются на осциллограмме излучения $E_r = f(t_n)$. Изменение концентрации неодима во всем концентрационном диапазоне приводит лишь к сдвигу порога энергии накачки на объемную единицу НЛЖ. Во всех случаях можно наблюдать максимум энергии накачки в отличие от зависимости E от E для стекла марки ГСГГ-1621, показанного на кривой 1, (см. рисунок, а) для сравнения.

На рисунке, б приведена энергетическая зависимость свободной энергии $E_r = f(t_n)$ при различных выходных зеркалах. Пороговое значение в плоском резонаторе с глухими зеркалами составляет 18 Дж/см³. Большую величину пороговой энергии накачки для активного вещества с сечением стимулированного излучения $\sigma = 1 \cdot 10^{-19}$ см² можно объяснить недостаточным качеством кюветы. Рассчитанное значение внутрирезонаторных потерь $\kappa = 1,43$, что на порядок больше, чем для генераторов с АЭ из стекла.

Следует обратить внимание на значительные термооптические искажения жидкого АЭ за счет неравномерного тепловыделения вследствие большой величины $dV/dT = 6,9 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, рассчитанной для основного растворителя SOCl₂.

Для исследуемой системы по формуле, приведенной в работе [33], рассчитано значение dn/dT , равное $3,6 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Для снижения термооптических искажений в ряде случаев в работе использовали раствор с концентрацией неодима $4,2 \cdot 10^{19}$ см⁻³, при котором оптическое поглощение кюветы на длине волны 580 нм $D=0,8$. Эти величины были выбраны в соответствии с рекомендацией определения оптимальных концентраций рабочих частиц в лазерных средах [34-37].

Наилучшее значение дифференциального КПД, полученного в соответствии с расчетами, приведенными в работе [35], равно 0,3% и получено для $R_2 = 20\%$. По мере увеличения пропускания зеркала КПД оптического квантового генератора уменьшается.

В ряде работ отмечалось, что процесс тепловыделения в среде АЭ происходит практически безынерционно, поэтому термические деформации накапливаются к концу импульса и приводят к срыву генерации [36,37]. Это проявляется в сокращении длительности импульса свобод-

ной генерации при увеличении энергии накачки и возрастания угловой расходимости излучения до $\theta = 10^{-2}$ рад. На осциллограммах свободной генерации наблюдается провал в излучении, что зафиксировано в работе [3]. Данный эффект обусловлен, по-видимому, срывом генерации из-за расстройтва резонатора.

На основании представленных данных неорганические лазерные жидкости (НЛЖ) на основе системы $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$ являются более перспективными по сравнению с НЛЖ на основе SeOCl_2 и POCl_3 .

2) Влияние γ -облучения на НЛЖ. В заключение приведем данные влияния γ -излучения на энергетические характеристики лазера на системе $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$. Исследование взаимодействия ядерного излучения и потоков заряженных частиц с АЭ лазеров представляет интерес не только для квантовой электроники, но и радиационной и ядерной физики. Механизм воздействия проникающей радиации на генерационные характеристики лазеров исследован в основном для лазеров на основе ИАГ и стекла, активированного неодимом и $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Данные о воздействии γ -облучения на люминесцентные и генерационные характеристики жидкостных неорганических лазеров в литературе обнаружить не удалось.

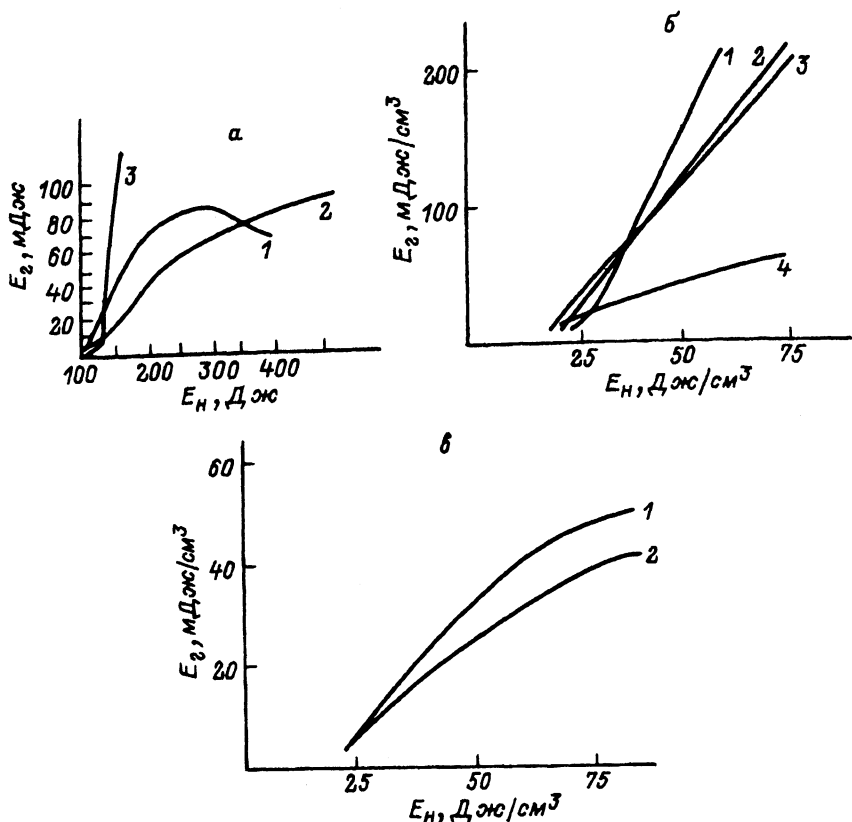
Образцы $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$ с концентрацией неодима, равной 0.2 моль/л, были подвергнуты воздействию γ -излучения на стандартной установке $\text{MPX} = \gamma = 20$ при температуре 300 К и мощности дозы 40 рад·с⁻¹.

При исследовании спектрально-люминесцентных свойств НЛЖ было обнаружено, что вид спектра люминесценции, положение спектральных линий и время жизни метастабильного состояния ионов неодима в исследованных образцах после γ -облучения с дозой от 10^4 до 10^9 рад в пределах ошибки эксперимента остаются неизменными, что свидетельствует об отсутствии необратимых разрушений генерационных уровней ионов неодима и сохранения его электронной структуры.

При генерационных исследованиях, представленных на рис. 1,е, снижение энергии генерации наблюдается лишь при максимальной дозе γ -облучения $6 \cdot 10^8$ рад.

По мнению авторов, наиболее вероятными причинами, приводящими к снижению энергии излучения стекол и кристаллов, представляются, во-первых, существование стабильных радиационных центров окраски (ЦО), увеличивающих неактивные потери, во-вторых, появление нестационарных ЦО, возбуждаемых излучением накачки. Таким образом, экспериментальную зависимость $E_r = f(E_n)$ НЛЖ после облучения можно рассматривать как суперпозицию двух функций, одна из которых обусловлена поглощением стабильных ЦО, а вторая связана с образованием короткоживущих ЦО в поле излучения накачки.

Исследование спектров поглощения растворов $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$, после облучения показало, что в области генерации неодима отсутствует приращение неактивного поглощения. Можно предположить, что основной причиной снижения выходной энергии генерации лазера с АЭ из $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$ и возрастания значения пороговой энергии накачки при радиационном облучении является увеличение неактивного поглощения на длине волны генерации за счет короткоживущих ЦО, возникающих под воздействием световых импульсов лампы накачки (см. рисунок,е).



Зависимость выходной энергии E_0 от энергии накачки E_i — активных элементов $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$.

а — C_{NdCl_3} $3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (1), $1.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (2), стекло ГСГГ-1621/ (3), в резонатор образован зеркалами с коэффициентами отражения на длине волны генерации $\Lambda = 1058.5$ нм, 100 и 88%; **б** — $C_{\text{NdCl}_3} = 0.07$ моль/л ($0.4 \cdot 10^{20}$ см⁻³), плоский резонатор образован зеркалами с коэффициентами отражения $R_1 = 100\%$, $R_2 = 20$ (1), 40 (2), 56 (3), 88% (4); **в** — до облучения (1) и после γ -облучения дозой $6 \cdot 10^8$ рад (2) при 300 К, $C_{\text{NdCl}_3} = 0.2$ моль/л.

Эти данные свидетельствуют о том, что для активных элементов (АЭ) примерно одинаковых размеров и формы генерационные параметры сопоставимы. Следует отметить, что в нашем случае качество самодельной лазерной установки было невысоким, что позволяет надеяться на повышение генерационных параметров за счет улучшения качества установки. Бесспорным и неоспоримым преимуществом НЛЖ $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ является ее очень высокая стойкость к воздействию γ -излучения, что позволяет надеяться на возможность ее использования при накачке продуктами распада ядерных реакций.

Некоторые физико-технические характеристики НЛЖ и стекол

Приведем сравнение ряда физико-технических характеристик НЛЖ $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ со свойствами неодимовых лазерных стекол ГЛС2 на силикатной основе и ГЛС22 на фосфатной основе [2,32,37-42]

Некоторые физико-технические свойства НЛЖ $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-NdCl}_3$ и промышленных неодимовых лазерных стекол ГЛС 2 (силикатного) и ГЛС 22 (фосфатного) [2,32]

| Характеристика | НЛЖ | ГЛС2 | ГЛС22 |
|--|-----------|-----------|------------|
| Концентрация, Nd^{3+} , 10^{20} см^{-3} | 6 | 4.56 | 2 |
| Длина волны, $\lambda_{\text{люм}}$, мкм | 1.058 | 1.060 | 1.055 |
| Эффективная ширина полосы перехода ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), нм | 14 | 35.2 | 28.6 |
| Коэффициент ветвления люминесценции, % | 49/44/7 | 45/44/11 | 53/36/11 |
| Сечение лазерного перехода, 10^{-20} см^2 | 9.0 | 1.3, 1.7 | 3.6, 3.2 |
| Квантовый выход люминесценции, % | 1 | 0.59, 0.7 | 0.73, 0.74 |
| Время (экспериментальное) жизни метастабильного состояния $\tau_{\text{эксп}}$, мкс | 280 | 525 | 300 |
| Время жизни метастабильного состояния τ_0 расчетное, мкс | 280 | 450 | 250 |
| Показатель преломления n | 1.55 | 1.518 | 1.582 |
| Коэффициент термического расширения $d = dV/dt \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ | 870 | 119 | 99 |
| Показатель $\beta = dn/dT \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ | -500 | -1.6 | -5.7 |
| Угловая расходимость излучения θ , рад | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-3} |
| Плотность, г/см^3 | 2.10 | 2.13 | 3.52 |
| Вязкость η , сП | 3.2 | | |
| Пороговое значение энергии накачки $E_{\text{пор}}$, Дж/см ³ | 18 | | |
| $E_{\text{накачки}}$ в импульсе, Дж/см ³ | 50 | 100 | 150 |
| $E_{\text{генерации}}$, Дж/см ³ | 0.150 | 0.15-0.3 | 1.5 |
| Дифференциальный КПД, % | 0.3 | 0.15-0.3 | 1 |

(см. таблицу). Представленные в таблице физико-технические характеристики лазерных веществ позволяют сделать следующее заключение. Концентрация ионов неодима (активатора) в НЛЖ может быть увеличена до 3 моль/л ($18 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) без существенного изменения генерационных свойств. Концентрационное самотушение в этих системах отсутствует вследствие образования изолированных сольватных комплексов типа $[\text{NdCl}_3 \cdot (\text{SOCl}_2)_n](\text{GaCl}_3)_m \cdot \text{SOCl}_2$, которые вместе с растворителем $\text{SOCl}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ разделяют ионы неодима (Nd^{3+}) на большие расстояния, тем самым препятствуя образованию химических связей и безызлучательному переносу энергии и самотушению между ионами $\text{Nd}^{3+} \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+}$.

Эффективная ширина полосы люминесценции неодима на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ составляет ~ 14 нм, что примерно в 2-2.5 раза уже, чем в стеклах ГЛС2 и ГЛС22. Это сужение спектральных линий объясняется образованием более правильных координационных полиэдров в НЛЖ по сравнению со стеклами.

Сечение лазерного перехода этого же уровня составляет $9 \cdot 10^{-20}$ см² и значительно превышает сечения лазерных переходов в приведенных стеклах. Квантовый выход люминесценции во всех системах является высоким. В системе $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$ он, по-видимому, приближается к единице, так как в ней отсутствуют даже следы воды, которая может служить основной причиной безызлучательных переходов.

Отсутствие следов воды объясняется строением основного растворителя SOCl_2 , энергично взаимодействующего с водой и удаляющего ее из системы по реакции (13). В этом состоит одно из важнейших преимуществ растворителя SOCl_2 перед использованными ранее растворителями SeOCl_2 и POCl_3 и стеклами, удаление следов воды из которых сопряжено с большими технологическими трудностями.

Серьезным недостатком НЛЖ остаются более плохие термооптические постоянные по сравнению со стеклами. Коэффициент термического расширения α , температурный коэффициент показателя преломления β , угловая расхожимость излучения θ на один-два порядка превышают аналогичные параметры лазерных стекол ГЛС2 и ГЛС22.

Энергетические характеристики свободной генерации при различных выходных зеркалах характеризуются следующими параметрами. Проговое значение генерации в плоском резонаторе с глухими зеркалами $E_t = 18$ Дж/см³.

Ориентировочные значения энергии E_r , E_n свободной генерации и дифференциального КПД, полученные из данных, приведенных на рисунке, составляют соответственно 50, 0.15 Дж/см³ и 0.3% при $R_2 = 20\%$.

Для сравнения в таблице приведены аналогичные параметры генерации лазеров импульсно-периодического действия на силикатных и фосфатных стеклах [2,32].

В заключение следует сказать, что НЛЖ $\text{SOCl}_2 - \text{GaCl}_3 - \text{NdCl}_3$ является одной из самых оптимальных лазерных жидкостей по своим физико-техническим и генерационным свойствам, обладающей неоспоримыми преимуществами перед НЛЖ на основе SeOCl_2 и POCl_3 .

Список литературы

- [1] Батяев И.М. // Успехи химии. 1971. Т. 47. № 7. С. 1333-1350.
- [2] Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978. 504 с.
- [3] Анисеев Ю.Г., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б. Лазеры на неорганических жидкостях. М.: Наука, 1986. 248 с.
- [4] Бондарев А.С., Бученков В.А., Волюнкин В.М. и др. // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. № 2. С. 381-385.
- [5] Носкова Л.Г., Велькова Н.Л., Свириденко В.А., Батяев И.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 7. С. 1329-1332.
- [6] Батяев И.М., Кабацкий Ю.А., Могова Е.А., Свиридов В.В. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 4. С. 609-613.
- [7] Батяев И.М., Кабацкий Ю.А., Шилов С.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 9. С. 1932-1935.
- [8] Батяев И.М., Кабацкий Ю.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 9. С. 1928-1931.
- [9] Шилов С.М. Автореф. канд. дис. Л., 1984. 16 с.
- [10] Кабацкий Ю.А. Автореф. канд. дис. Л., 1990. 16 с.
- [11] Свиридов В.В. Автореф. канд. дис. СПб., 1991. 17 с.
- [12] Батяев И.М., Шилов С.М. // Опт. и спект. 1984. Т. 57. Вып. 1. С. 248-253.
- [13] Батяев И.М., Шилов С.М. // ЖПС. 1984. Т. 41. № 4. С. 658-660.
- [14] Батяев И.М., Шилов С.М., Канева Е.Н. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 4. С. 693-695.

- [15] *Батяев И.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1736-1739.
- [16] *Батяев И.М., Кабацкий Ю.А., Морев С.Ю.* // ЖПС. 1991. Т. 55. № 2. С. 91.
- [17] *Батяев И.М., Кабацкий Ю.А., Морев С.Ю.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 17. С. 82-84.
- [18] *Батяев И.М., Морев С.Ю.* // ЖПС. 1991. Т. 55. № 3. С. 91.
- [19] *Батяев И.М., Морев С.Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 479-482.
- [20] *Батяев И.М.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 1103-1109.
- [21] *Батяев И.М., Кабацкий Ю.А., Морев С.Ю.* // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 196-200.
- [22] *Морев С.Ю.* Автореф. канд. дис. СПб., 1992. 17 с.
- [23] *Батяев И.М., Сузанов С.Б., Кишалов Ф.М.* // ЖПС. 1991. Т. 55. № 3. С. 507-509.
- [24] *Батяев И.М., Сузанов С.Б., Свиридов В.В.* // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. Вып. 4. С. 675-676.
- [25] *Серезина Е.А., Калинин В.В., Шевчук О.Д., Дьяченко П.П.* // Препринт ФЭИ. № 2053. Обнинск, 1991. 15 с.
- [26] *Серезина Е.А., Дьяченко П.П., Калинин В.В. и др.* // Препринт ФЭИ. № 2084. Обнинск, 1991. 6 с.
- [27] *Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков / Под ред. Н.В. Лазарева. Л.: Химия, 1976. Т. 1-3. 1976. 590 с.*
- [28] *Асланов Л.А., Ионов В.М., Рыбаков В.Б. и др.* // Координационная химия. 1978. Т. 4. № 1. С. 113-118.
- [29] *Батяев И.М., Шилов С.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 12. С. 2098-2099.
- [30] *Аванесов А.Г., Басиев Т.Т., Воронько Ю.К. и др.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 5 (11). С. 1771-1787.
- [31] *Мак А.А., Сомс Л.Н., Фромзель В.А., Яшин В.Е.* Лазеры на неодимовом стекле. М.: Наука, 1990. 288 с.
- [32] *Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. и др.* Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. 352 с.
- [33] *Малашко Я.И., Рудницкий Ю.П.* // ЖПС. 1974. Т. 20. № 1. С. 131-134.
- [34] *Привис Ю.С., Смирнов В.А., Шербаков И.А.* // Квантовая электрон. 1983. Т. 10. № 7. С. 1338-1343.
- [35] *Денкер Б.И., Ильичев Н.И., Максимова Г.В. и др.* // Квантовая электрон. 1981. Т. 8. № 7. С. 1588-1601.
- [36] *Мочалов И.В., Бондарева Н.П., Бондарев А.С., Маркосов С.А.* // Квантовая электрон. 1982. Т. 9. № 5. С. 1024-1028.
- [37] *Ананьев Ю.А.* Открытые резонаторы и проблема расходимости лазерного излучения. М.: Наука, 1979. 328 с.
- [38] *Арифов У.А., Бедилев М.Р., Хайдаров К., Эгдамов У.* // ДАН СССР. 1972. Т. 203. № 1. С. 68-70.
- [39] *Маслов Н.А., Рябов А.И., Насельский С.П. и др.* // Квантовая электрон. 1983. Т. 10. № 5. С. 1067-1069.
- [40] *Богдасаров Х.С., Жеков В.И., Киснецов А.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 22. С. 1398-1402.
- [41] *Ковалев Н.С., Котельникова В.С., Ягмуров В.Х.* // Квантовая электрон. 1981. Т. 8. № 5. С. 1045-1049.
- [42] *Батяев И.М.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 1103-1109.

Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 января 1993 г.