



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

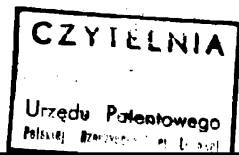
Zgłoszono: 03.11.77 (P. 201 901)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1982

Int. Cl.² H01S 3/11
G02F 1/07



Twórcy wynalazku: Alfreda Graczyk, Teresa Andrzejewska, Ryszard Wo-
dnicki

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława
Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Ciekiły filtr nieliniowy dla lasera rubinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest ciekiły filtr nieliniowy dla lasera rubinowego, stanowiący roztwór barwnika organicznego w rozpuszczalniku organicznym, umieszczony w zamkniętej kuwecie i wykazujący pasmo absorpcji z $\lambda_{\max}$ zawartym w obszarze emisji światła tegoż lasera, a więc o długości fali $\lambda = 690-700$ nm.

Jako barwniki organiczne w tego typu filtrach stosuje się najczęściej barwniki kryptocyjaninowe lub ftalocyjaninowe.

Barwniki kryptocyjaninowe charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych oraz pasmem absorpcji z $\lambda_{\max} = 694,3$ nm, przypadającym w obszarze emisji światła lasera rubinowego, co jest warunkiem koniecznym do spełnienia przez barwnik roli filtru nieliniowego oraz krótkimi czasami relaksacji. Główną wadą tych barwników jest ich mała trwałość chemiczna, gdyż pod wpływem działania na nie wiązki światła laserowego ulegają rozpadowi.

Filtry ciekie wykonane z barwników ftalocyjaninowych wykazują dużą trwałość chemiczną, są odporne na działanie światła laserowego, jednak ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych jest bardzo mała i nie przekracza zwykle 10^{-5} do 10^{-6} m/l. Z tego to względu w celu uzyskania filtru o odpowiedniej transmisji trzeba stosować warstwę roztworu o dużej grubości wynoszące około 1 cm. Stosowanie w filtrach tak grubych warstw powoduje znaczne straty w rezonatorze la-

2

serowym, wynikające między innymi z dużego rozproszania promieni świetlnych.

Wyżej wymienione barwniki roztwarzają się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak np. benzen, chloroform, nitrobenzen, glikol, formamid, dwumetyloformamid, α -chloronaftalen.

Nadmienia się przy tym, że przez odpowiedni dobór rozpuszczalnika dla danego barwnika można przesunąć w pożądanym kierunku maksimum absorpcji uzyskanego roztworu. Przesunięcie to wynosi zwykle kilka do kilkudziesięciu nm. Dla lasera rubinowego najkorzystniejsze jest, jak już wyżej wskazano, uzyskanie filtru o paśmie absorpcji z $\lambda_{\max} = 694,3$ nm.

Celem wynalazku było opracowanie ciekłego filtru dla lasera rubinowego, który charakteryzowałby się dużą trwałością chemiczną, odpornością na światło laserowe, jak też wykazywał na tyle wysokie stężenie barwnika, że nie wymagałby stosowania grubej warstwy roztworu w celu uzyskania odpowiedniej transmisji.

Stwierdzono, że wyżej wymienione wymogi spełnia filtr, w którym jako barwnik organiczny stosuje się związek kompleksowy ftalocyjaninowy z chlo-

rykiem metalu o własnościach elektronoakceptorowych. Filtr według wynalazku stanowi więc roztwór kompleksowego związku ftalocyjaniny z bezwodnymi chlorkami metali o własnościach elektronoakceptorowych, w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w nitrobenzenie.

Jako ftalocyjaninę (F) należy przy tym rozumieć zarówno ftalocyjaninę pustą (wodorową) Fp jak też jej metaliczne kompleksy np. F_{Cu} , F_{Co} , F_{AlCl_3} , F_{GaCl_3} , F_{VCl_3} , F_{VOCl_3} , F_{CrOH} , F_{Na_2} .

Jako chlorki metali o własnościach elektronoakceptorowych wymienia się przykładowo $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $GaCl_3$.

Kompleksy ftalocyjanin z powyższymi chlorkami otrzymuje się w prosty sposób przez zmieszanie organicznego, najlepiej nitrobenzenowego roztworu chlorku metalu, najkorzystniej o stężeniu chlorku 10^{-1} m/l z odpowiednią naważką wybranej ftalocyjaniny, taką aby jej stężenie w roztworze wynosiło najkorzystniej 10^{-3} m/l. Po zmieszaniu otrzymuje się roztwór o zabarwieniu intensywnie zielonym. Tak uzyskany roztwór przedmuchuje się następnie w atmosferze beztlenowej i bezwodnej strumieniem azotu, po czym również w atmosferze N_2 napełnia nim kuwety szklane lub kwarcowe. Kuwety bezpośrednio po napełnieniu roztworem należy szczelnie zamknąć.

Jak już wyżej zaznaczono, najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem organicznym dla barwnika stosowanego w filtrze według wynalazku, jest nitrobenzen. Rozpuszczalnik ten w porównaniu z innymi znanymi rozpuszczalnikami jak np. z benzenem czy α -chloronafalenem wykazuje najwyższą odporność na działanie światła laserowego. Inne rozpuszczalniki w kompozycji ze związkiem kompleksowym ftalocyjaniny i chlorku metalu już po kilkunastu „strzałach” wiązek laserowej ulegają destrukcji, co uwiadamia się powstawaniem ciemnych smug w roztworze. W przypadku stosowania nitrobenzenu jako rozpuszczalnika, roztwór pozostaje klarowny nawet po kilkuset „strzałach”.

Ze względu na dobrą rozpuszczalność wyżej opisywanych związków kompleksowych ftalocyjanin w nitrobenzenie, a tym samym możliwość uzyskania roztworu o wyższym stężeniu barwnika niż w przypadku dotychczas stosowanych ftalocyjanin, możliwe jest stosowanie filtrów z warstwą cieczy o znacznie mniejszej grubości niż dotychczas. Pozwala to na bardzo poważne zmniejszenie strat w rezonatorze laserowym. Przy stężeniu kompleksu ftalocyjaniny 10^{-3} m/l wystarczające jest użycie filtra o grubości warstwy roztworu około 0,1 mm.

Dalszą zaletą filtra według wynalazku jest to, że w bardzo prosty sposób, gdyż na drodze rozcieńczania roztworu rozpuszczalnikiem, można otrzymywać roztwory o dowolnych wartościach transmisji dla $\lambda_{max} = 694,3$ nm.

W wyniku zbadania szeregu związków kompleksowych różnych ftalocyjanin z wyżej wymienionymi chlorkami metali, najlepsze wyniki — scharakteryzowane szerokością połówkowej μ w nsek — wykazały filtry zawierające związki przytoczone w tabeli 1.

Filtr według wynalazku wykazuje dużą stabilność chemiczną i odporność na działanie wiązek światła laserowego, co wyraża się powtarzalnością jego parametrów optycznych (transmisja) jak również do-

Tabela 1

Lp.	Nazwa związku	Stosunek stężeń barwnika do chlorku	μ w nsek
1.	Ftalocyjanina miedzi $F_{Cu} \cdot AlCl_3$	1 : 100	35
2.	Ftalocyjanina galu $F_{GaCl_3} \cdot AlCl_3$	1 : 100	35
3.	Ftalocyjanina glinu $F_{AlCl_3} \cdot AlCl_3$	1 : 100	50
4.	Ftalocyjanina chromu $F_{CrOH} \cdot AlCl_3$	1 : 100	30
5.	$F_{Cu} \cdot GaCl_3$	1 : 100	35
6.	$F_{GaCl_3} \cdot GaCl_3$	1 : 100	35
7.	$F_{AlCl_3} \cdot GaCl_3$	1 : 100	35
8.	$F_{CrOH} \cdot GaCl_3$	1 : 100	25

brą odtwarzalnością połówkowych czasów trwania impulsu laserowego. Okres trwałości filtra według wynalazku jest wyjątkowo długi i wynosi ponad 3 lata.

Niżej przytoczony przykład wyjaśnia bliżej istotę wynalazku, nie stanowi jednak jego ograniczenia.

Przykład. Roztworem nitrobenzenowym ftalocyjaniny hydroksychromowej (F_{CrOH}) o stężeniu 10^{-3} m/l skompleksowanej z chlorkiem glinu o stężeniu 10^{-1} m/l napełniono kuwetę szklaną grubości 0,1 mm. Przy kilkudziesięciu strzałach laserem rubinowym maksymalne różnice w połówkowych czasach trwania wahały się w granicach 5 nsek i zawierały się w przedziale 40—35 nsek. Kuweta z roztworem barwnika umieszczona była pod kątem Brewstera w rezonatorze lasera rubinowego o transmisji zwierciadła wyjściowego 50%. Pręt rubinowy (produkcyj Microphysic — metoda Czoehrałskiego) o średnicy 6,35 mm i długości 120 mm pobudzano lampą spiralną zasilaną z baterii kondensatorów o pojemności 400 F w układzie z zapłonem szeregowym. Głowica laserowa zawierająca pręt rubinowy, oraz lampę chłodzoną była wodą destylowaną. W układzie tym pracując jednym modem poprzecznym przy energii pobudzającej 2.000 J uzyskano impulsy zawężone o mocy 2,3 MW (czas trwania impulsu mierzono na połowie wysokości). Do detekcji impulsów użyto fotodiodę BPYP-40 i oscyloskop I2-7.

Zastrzeżenie patentowe

Ciekły filtr nieliniowy dla lasera rubinowego, stanowiący roztwór barwnika organicznego opartego na ftalocyjaninie w rozpuszczalniku organicznym, umieszczony w szczelnie zamkniętej kuwecie, **znamienny tym**, że zawiera ftalocyjaninę lub jej metaliczny kompleks skompleksowany z chlorkiem metalu o właściwościach elektronoakceptorowych, najkorzystniej w nitrobenzenie jako rozpuszczalniku.