

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ ГЕНЕРАТОР СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА БАЗЕ ПОРИСТЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР

© 2012 г. **И. В. Багров*** **, **И. М. Белоусова*** ***, доктор физ.-мат. наук;
А. С. Гренишин* **, канд. физ.-мат. наук; **В. М. Киселев*** **, доктор физ.-мат. наук;
И. М. Кисляков* ***, канд. физ.-мат. наук; **А. А. Мак*** **, доктор физ.-мат. наук;
Е. Н. Соснов* **

* Институт лазерной физики, НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** ЗАО “Лазеры и оптические системы”, Санкт-Петербург

*** Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: Kiselev_V_M@yahoo.com

Представлено описание модифицированного генератора синглетного кислорода газопроточного типа с замкнутой системой циркуляции кислорода на базе пористых твердофазных фуллеренсодержащих структур, работающего в непрерывном режиме, с оптической накачкой фуллерена светодиодной матрицей. Приведены результаты экспериментальных исследований разработанного устройства. При проведении испытаний макета реализована наработка синглетного кислорода до $3,2 \times 10^{18}$ молекул/см²с с квантовым выходом порядка 45%.

Ключевые слова: фуллерен, синглетный кислород, оптическая накачка, фуллерен-кислород-йодный лазер, лазерное излучение.

Коды OCIS: 140.1340, 260.0260, 260.3800, 300.6280, 350.4600

Поступила в редакцию 17.11.2011

Введение

В работах [1–3] уже было представлено описание генератора синглетного кислорода, работающего на базе пористых фуллеренсодержащих структур с оптической накачкой фуллерена светодиодной матрицей и с непрерывным потоком молекулярного кислорода через пористую структуру подложки на облучаемую фуллереновую поверхность. В работе [3] приведено также детальное сопоставление этих исследований с более ранними работами других авторов. В настоящей работе этот генератор подвергся серьезной модернизации в плане повышения эффективности наработки синглетного кислорода. Эта доработка выразилась, прежде всего, в реализации замкнутой системы циркуляции газа в генераторе синглетного кислорода, в повышении скорости потока кислорода через пористую структуру подложки, а также в замене прежней светодиодной матрицы на более эффективную на базе применения светодиодов с “белым теплым” излучением. Как показа-

но в работе [3], этот спектральный состав излучения для оптической накачки фуллерена более эффективен, несмотря на относительно невысокое сечение поглощения фуллерена в этом спектральном диапазоне.

Спектр поглощения фуллерена C₆₀ в твердофазном состоянии и спектр излучения источника накачки, который использовался в экспериментах с проточным генератором синглетного кислорода, приведены на рис. 1.

Характерная особенность, связанная с более высокой эффективностью генерации синглетного кислорода при оптическом возбуждении твердофазного фуллеренового образца излучением в красной области спектра, отмечалась еще ранее в ряде работ [4–6]. А положительное влияние потока кислорода к облучаемой фуллереновой поверхности на наработку синглетного кислорода наглядно показано в работе [3].

Необходимость же замкнутой системы циркуляции молекулярного кислорода диктуется планируемым применением подобного генера-

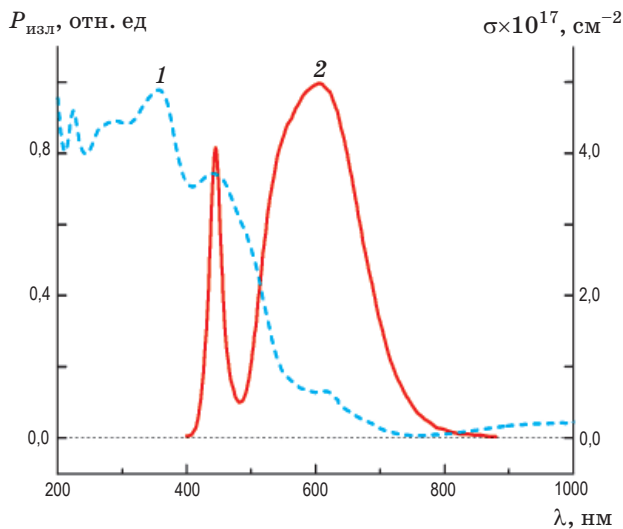


Рис. 1. Спектр поглощения – σ фуллерена C_{60} в твердофазном состоянии при $T = 295$ К (1) и спектр излучения – P источника накачки (2).

тора синглетного кислорода при разработке новой конструкции фуллерен-кислород-йодного лазера с непрерывным режимом работы [2, 7].

В данной работе представлено описание макета генератора синглетного кислорода, изготовленного в соответствии с указанными доработками, а также результаты его экспериментальных исследований и перспективы его дальнейшего совершенствования.

Описание макета генератора синглетного кислорода проточного типа и методики эксперимента

При изготовлении макета генератора синглетного кислорода проточного типа за основу была взята система с замкнутым газовым контуром с использованием твердофазных пористых фуллеренсодержащих сред, облучаемых светодиодной матрицей HPR40E-19K100YWG. Схема генератора представлена на рис. 2.

Корпус макета выполнен из двух тонкостенных металлических труб диаметром 86 мм и 78 мм, соединяемых друг с другом через вакуумное уплотнение. Через отверстия в боковых стенах этих труб замыкается внешний тракт газового контура, соединенный через вентиль с вакуумной системой. Внешний газовый тракт представлен в несколько упрощенном виде по сравнению с реальной схемой.

Для создания потока кислорода по замкнутому контуру использован компрессор венти-

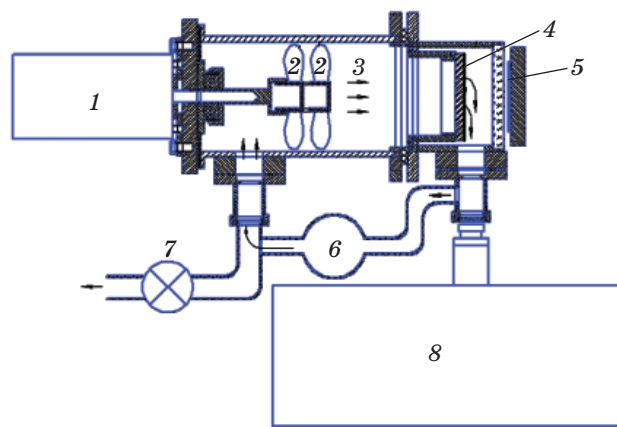


Рис. 2. Общий вид схемы генератора синглетного кислорода проточного типа. 1 – электродвигатель компрессора, 2 – лопасти компрессора, 3 – поток кислорода, 4 – фуллереновое покрытие на пористой подложке, 5 – светодиодная матрица на радиаторе охлаждения, 6 – лазерная камера, 7 – вентиль, 8 – ИК спектрометр SDH-IV.

ляционного типа с весьма мощным электродвигателем, обеспечивающим 7500 об/мин, мощности которого, как выяснилось позднее, все-таки оказалось недостаточно для эффективной работы этого макета. Поток кислорода проходит через пористую подложку с нанесенным на нее фуллереновым покрытием, которое через окно камеры облучается излучением светодиодной матрицы HPR40E-19K100YWG, смонтированной в данном случае на массивном радиаторе воздушного охлаждения. Нарботанный синглетный кислород, двигаясь по замкнутому газовому контуру вместе с обычным невозбужденным кислородом, через оптическое окно регистрируется спектральным измерительным прибором (инфракрасный (ИК) спектрометр SDH-IV фирмы “СОЛАР Лазерные Системы” (Беларусь) с приемной InGaAs-линейкой фирмы Хамаматсу). Измерение параметров потока газа (кислорода, воздуха или смеси газов) осуществляется с помощью ротаметра, включенного параллельно внешнему газовому тракту с заданным соотношением диаметров измерительного прибора и газового тракта. Внешний вид макета вместе с системой электропитания электродвигателя и светодиодной матрицы с измерительной аппаратурой (ИК спектрометр SDH-IV) представлен на рис. 3.

Макет генератора синглетного кислорода подключен к вакуумному стенду, который обеспечивает откачку и наполнение рабочего объ-



Рис. 3. Внешний вид макета генератора синглетного кислорода.

ема кислородом или смесью газов с заданным давлением. Вакуумный ввод вала электродвигателя в макет организован с помощью системы тефлонового сальникового уплотнения.

В конструкции макета предусмотрена возможность быстрой и несложной замены образцов исследуемых фуллеренсодержащих пористых структур, которые выполнены в виде типовых образцов с рабочей апертурой 65 мм. Диапазон пористых материалов подложек для нанесения фуллереновых покрытий остался практически прежним [3] (микроканальные стеклянные структуры, фильтры Шотта, керсильовые пластины и диски из искусственного белого электрокорунда), варьировались лишь толщины этих подложек, а также их структура и газовая проницаемость.

Основным методом нанесения фуллереновых покрытий по-прежнему был метод химического осаждения фуллерена на пористую подложку из раствора фуллерена в толуоле с применением склеивающего материала на базе слабой добавки полистирола в раствор. Эта добавка обеспечивает надежное сцепление фуллерена с пористой подложкой после испарения толуола, а также сохраняет необходимую газопроницаемость полученной таким образом фуллеренсодержащей композитной структуры. Толщины наносимых покрытий были порядка 20–30 мкм.

Электрическая мощность питания используемого светодиода 100 Вт, мощность излучения – порядка 12 Вт, следовательно, около 90% подводимой энергии переходит в тепло и должно отводиться с помощью специальной

системы охлаждения. С этой целью, как уже было отмечено в работах [2, 3], светодиоды монтируются на массивной металлической пластине, от которой тепло отводится либо с использованием водяного охлаждения [2, 3], либо рассеивается радиатором воздушного охлаждения, как осуществляется в данном случае.

Определенным недостатком используемого светодиода HPR40E-19K100YWG является высокая расходимость его излучения, порядка 110–120°. Поэтому при изготовлении макета генератора синглетного кислорода определенное ограничение накладывалось на допустимое расстояние от излучающей поверхности светодиода до облучаемой фуллереновой поверхности. Исходя из значения необходимой плотности мощности, выбранной на этапе предварительных испытаний (порядка 650–750 мВт/см²), это расстояние без применения специальных оптических элементов не может быть более 25–30 мм. При этом засвечиваемая площадь покрытия составляет 4,3×4,3 см².

В данном макете, предназначенном для исследования эффективности наработки синглетного кислорода различными образцами пористых структур с фуллереновыми покрытиями, пока не предусмотрена специальная система охлаждения газового потока, необходимость которой просто очевидна при эффективности преобразования энергии световой накачки в энергию возбужденного состояния наработанных молекул синглетного кислорода порядка 30% (70% переходит в тепло) [3]. В связи с этим предполагается достаточно щадящий режим работы этого макета, при котором можно обойтись без применения специальной системы утилизации тепловой энергии.

Макет генератора синглетного кислорода, приведенный на рис. 2, 3, не предназначен пока и для совместной работы с лазерной камерой, хотя никаких ограничений для этого в представленной конструкции не существует. Лазерная камера с системой ввода и вывода из газового потока паров молекулярного йода или его ионов легко вставляется в разрыв внешнего газового тракта макета, показанного на рис. 2. И при этом будет несложно заметить значительное принципиальное сходство макета, представленного на рис. 2, с обликом макета фуллерен-кислород-йодного лазера с генератором синглетного кислорода проточного типа, приведенного на рис. 5 в работе [2], который для наглядности здесь еще раз воспроизведен на рис. 4.

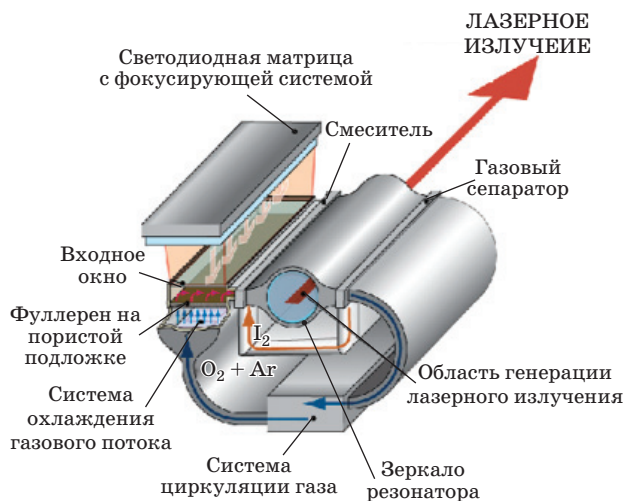


Рис. 4. Схематическое изображение фуллерен-кислород-йодного лазера с генератором синглетного кислорода проточного типа.

Как видно из представленного рисунка, на базе этой конструкции легко сочетаются две системы организации газового потока: молекулярного кислорода в режиме компрессии газа и иодида в режиме “теплового насоса” [8–11] при одновременном прохождении смеси этих газов через лазерную камеру совместно с наработанным перед входом в камеру возбужденным атомарным йодом. В качестве иодидов используются обычно $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ($i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$) или $t\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$. По своей сути такая схема наработки атомарного йода, притом, в возбужденном состоянии посредством фотолиза иодидов несущественно отличается от схем, используемых в электроразрядных кислород-йодных лазерах [12–15] с электроразрядным методом наработки атомарного йода перед введением его в поток синглетного кислорода на входе в лазерную камеру.

Существенным отличием системы организации потока молекулярного кислорода непосредственно для фуллерен-кислород-йодного лазера от схемы генератора синглетного кислорода, представленной на рис. 2, является ее достаточно большой поперечный размер, который задается длиной активной среды в лазерной камере.

Результаты экспериментальных исследований генератора синглетного кислорода

Экспериментальные исследования генератора синглетного кислорода проточного типа,

прежде всего, были нацелены на изучение степени влияния потока кислорода через пористую структуру подложки к облучаемой фуллереновой поверхности, на эффективность наработки синглетного кислорода, а также его выхода с поверхности фуллерена в газовую фазу. Кроме того, как и прежде [3], проводилось испытание фуллереносодержащих образцов на лучевую стойкость и механическую прочность, а также на их долговременную фотостабильность.

Наиболее важным результатом выполненных экспериментальных исследований модернизированного генератора синглетного кислорода является значительное повышение наработки синглетного кислорода. Оно достигнуто за счет применения в макете генератора синглетного кислорода для оптической накачки светодиода белого теплого свечения HPR40E-19K100YWG и более качественного изготовления образцов по сравнению с теми, которые использовались ранее [3], а также вследствие повышения скорости потока кислорода, амплитуды сигналов спектральных профилей, регистрируемых ИК спектрометром, были увеличены в 2–3 раза по сравнению с результатами, достигнутыми при выполнении работы [3].

Эти результаты означают, что реализована наработка синглетного кислорода до $3,2 \times 10^{18}$ молекул/см²с с квантовым выходом порядка 45%. Непропорциональный рост квантового выхода по сравнению с наработкой синглетного кислорода объясняется примерно двукратным увеличением числа квантов в излучении белого теплого светодиода по сравнению с предшествующим светодиодом при неизменной плотности мощности оптической накачки.

Эффективность применения потока кислорода проявляется не только в росте общей наработки синглетного кислорода, но и в увеличении выхода синглетного кислорода в газовую фазу. Это можно видеть на рис. 5, на котором представлены два спектральных профиля люминесценции синглетного кислорода при наличии потока кислорода через мембрану (кривые 1, 2) и спектральный профиль в отсутствие потока кислорода (кривая 3), нормированные на одинаковую максимальную амплитуду.

Смещение спектральных профилей (1 и 2) влево от профиля (3) хотя и не очень существенное, но все же отчетливо различимое, свидетельствует об увеличении вклада в общий спектральный профиль от люминесценции синглет-

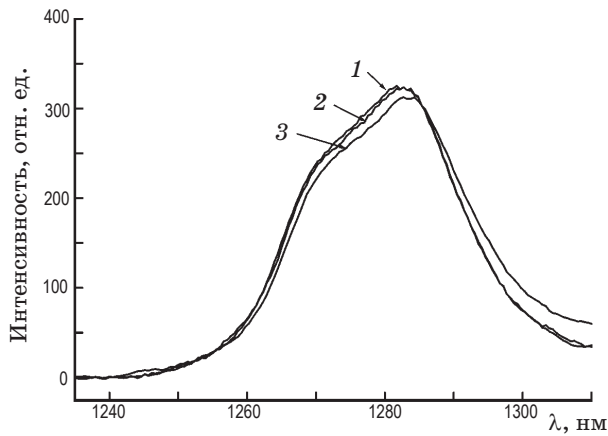


Рис. 5. Спектральные профили люминесценции синглетного кислорода при наличии потока кислорода через мембрану (1, 2) и спектральный профиль в отсутствие потока кислорода (3).

ного кислорода в газовой фазе. Как известно [16], спектральные профили люминесценции кислорода в газовой фазе имеют максимумы на $\lambda = 1268$ нм для перехода ${}^1\Delta_g(v=0) - {}^3\Sigma_g(v=0)$ и на $\lambda = 1280$ нм для перехода ${}^1\Delta_g(v=1) - {}^3\Sigma_g(v=1)$. А спектральные профили люминесценции с поверхности фуллеренового покрытия, как было показано ранее [3–6], имеют заметный сдвиг в сторону увеличения длины волны.

Более наглядным подтверждением эффективности выхода синглетного кислорода в газовую фазу является рис. 6, на котором представлен спектр люминесценции синглетного кислорода, полученный при наблюдении люминесценции из объема над поверхностью фуллеренового покрытия. Кроме того, в данном случае в поле зрения регистрирующего прибора не попадает прямое излучение люминесценции непосредственно с фуллереновой поверхности в отличие от условий получения спектра (рис. 5). В том случае фуллереновая поверхность была расположена под углом 45° по отношению к источнику световой накачки и под таким же углом по отношению к регистрирующему спектральному прибору. Таким образом, интенсивность люминесценции синглетного кислорода с поверхности фуллеренового покрытия существенно превалировала над люминесценцией из газовой фазы.

Небольшой сдвиг в сторону увеличения длины волны для обеих спектральных компонент, наблюдающийся на рис. 6, объясняется вкладом рассеянного излучения с поверхности фуллеренового покрытия, попадающего в какой-то

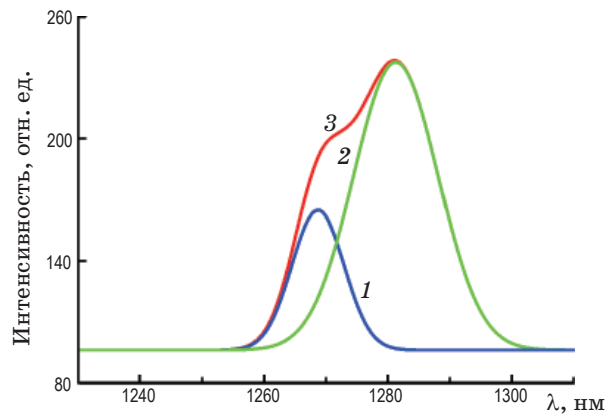


Рис. 6. Спектральный профиль люминесценции синглетного кислорода из объема над поверхностью фуллеренового покрытия (аналитическая аппроксимация экспериментального сигнала с разложением на две составляющих). 1 – переход ${}^1\Delta_g(v=0) - {}^3\Sigma_g(v=0)$, $\lambda_m = 1268,7$ нм, 2 – переход ${}^1\Delta_g(v=1) - {}^3\Sigma_g(v=1)$, $\lambda_m = 1281,3$ нм, 3 – суммарный профиль.

степени на вход регистрирующего спектрального прибора.

Испытания покрытий на лучевую стойкость пока не показали существенного увеличения допустимой плотности излучения накачки. Она осталась на прежнем уровне 750 мВт/см². И возможно не будет заметно увеличена по сравнению с этим уровнем без эффективного охлаждения фуллереновой поверхности, так как связана с возможным механизмом образования оксидных комплексов на облучаемой фуллереновой поверхности. А это уменьшает активную площадь фуллеренового покрытия и, соответственно, наработку синглетного кислорода.

Полученный в макете поток кислорода еще очень далек от того, который необходим для эффективного охлаждения фуллеренового покрытия за счет диффузионного охлаждения, вследствие известного эффекта Джоуля–Томсона, который действует при адиабатическом дросселировании – протекании газа под действием постоянного перепада давлений сквозь дроссель, в данном случае пористую мембрану. Как известно, эффект Джоуля–Томсона является одним из эффективных методов получения низких температур и поэтому его использование для этих целей в данном устройстве является вполне оправданным. Основная причина получения недостаточно мощного потока газа в макете связана с потерями мощности исполь-

зуюемого двигателя компрессорной системы на сальниковом уплотнении ввода вала двигателя во внутренний объем макета. Для преодоления этой проблемы требуется более мощный электродвигатель, что будет учтено на этапе дальнейшей доработки представленного генератора синглетного кислорода.

Механическая прочность покрытий, изготовленных с применением добавок полистирола в раствор фуллерена в толуоле, обеспечивала необходимое сцепление фуллерена с пористой подложкой, вследствие чего он не сдувался с поверхности подложки при всех используемых при испытаниях скоростях газового потока (до 2,5 м/с).

Долговременная фотостабильность исследуемых покрытий при непрерывном потоке кислорода через пористую подложку к непрерывно облучаемой фуллереновой поверхности зависела от плотности потока газа, т. е. от давления и скорости потока. И при скорости потока 2,5 м/с и давлении кислорода 1 атм обеспечивала постоянный уровень (не ниже 0,9 от начального) наработки синглетного кислорода в течение 1–2 ч.

Заключение

Представленный макет модифицированного генератора синглетного кислорода газопроточного типа с замкнутой системой циркуляции

кислорода на базе пористых твердофазных фуллеренсодержащих структур, работающего в непрерывном режиме, с оптической накачкой фуллерена светодиодной матрицей при проведении испытаний позволил достичь наработки синглетного кислорода до $3,2 \times 10^{18}$ молекул/см² с с квантовым выходом порядка 45%.

В результате проведенных экспериментальных испытаний показаны высокая механическая прочность используемых фуллереновых покрытий, изготовленных методом химического осаждения с использованием добавок полистирола в раствор фуллерена в толуоле, а также долговременная фотостабильность этих покрытий при применении непрерывного потока кислорода через пористую подложку к непрерывно облучаемой фуллереновой поверхности с плотностью мощности 750 мВт/см².

Достигнутая эффективность генерации синглетного кислорода в этом макете на базе пористых твердофазных фуллеренсодержащих структур может представлять интерес как для фуллерен-кислород-йодного лазера, так и для многих других областей применения синглетного кислорода.

Представленная работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 09-02-00839-а, 10-02-05017-б, 11-03-00115-а) и Министерства образования и науки РФ (ГОСК № 16.516.11.6008).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Grenishin A.S., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kiselev V.M., Sosnov E.N. Singlet oxygen generator of gas flowing type on base of porous fullerene-containing structures // 14th Int. Conf. Laser Optics "LO-2010": Book of abstracts. June 2010, St. Petersburg, RF. P. 28.
2. Belousova I.M., Danilov O.B., Kiselev V.M., Mak A.A. Conversion of solar energy to laser beam by fullerene-oxygen-iodine laser // Proc. SPIE. 2011. V. 7822. P. 78220N-1.
3. Багров И.В., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. Генератор синглетного кислорода газопроточного типа на базе пористых фуллеренсодержащих структур // Опт. и спектр. 2012. Т. 112. № 6. С. 1009.
4. Nissen M. K., Wilson S. M., Thewalt M. L. W. Highly structured singlet oxygen hotoluminescence from crystalline C₆₀ // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2423.
5. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Руани Ж., Замбони Р., Талиани К. Влияние кислорода и длины волны возбуждения на фотолюминесценцию пленки фуллерена // ЖПС. 1992. Т. 57. С. 489.
6. Denisov V.N., Mavrin B.N., Zachidov A.A. Oxygen effect on photoluminescence of fullerite C₆₀ thin films // Synthetic Metals. 1993. V. 56. P. 3119.
7. Гренишин А. С., Киселев В. М., Кисляков И.М., Павлова А.Л., Соснов Е.Н. Достижения и проблемы фуллерен-кислород-йодного лазера // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. С. 133.

8. *Baker H.J., King T.A.* Repetitively pulsed iodine laser with thermal gas flow cycle // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1981. V. 14. P. 1367.
 9. *Grenishin A.S., Gryaznov N.A., Kiselev V.M.* Repetitively pulsed iodine laser with Q-switch and controlled spectrum of radiation // *Proc. SPIE.* 1994. V. 2095. P. 171.
 10. *Schlie L.A.V., Rathge R.D.* 70-J repeated pulse (0.5 Hz) closed-cycle photolytic atomic iodine laser at 1.315 microns with excellent BQ, coherence length, and reliable operation // *Proc. SPIE.* 1992. V. 1628. P. 138.
 11. *Hwang I.H., Tabibi B.M.* A model for a continuous wave iodine laser // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68. № 10. P. 4983.
 12. *Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., Zimmerman J.W., Laystrom J.K., Woodard B.S., Benavides G.S., Richardson N.R., Kittel K.W., Solomon W.C.* Studies of CW laser oscillation of the 1315-nm transition of atomic iodine pumped by O₂ ($\alpha^1\Delta$) produced in an electric discharge // *IEEE J. Quant. Electron.* 2005. V. 41. № 10. P. 1309.
 13. *Proshina O.V., Rakhimova T.V., Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Vasilieva A.N.* Discharge singlet oxygen generator for oxygen-iodine laser: II. Two-dimensional modeling of flow oxygen plasma at 13.56 and 81 MHz power frequency // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 5191.
 14. *Zimmerman J.W., Woodard B.S., Benavides G.F., Carroll D.L., Verdeyen J.T., Palla A.D., Solomon W.C.* Gain and continuous-wave laser power enhancement with a multiple discharge electric oxygen-iodine laser // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 241115.
 15. *Carroll D.L., Verdeyen J.T.* Effect of including a diffraction term into Rigrod theory for a continuous-wave laser // *Appl. Opt.* 2009. V. 48. № 31. P. 6035.
 16. *Разумовский С.Д.* Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 301 с.
-