

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУЛЛЕРЕН-КИСЛОРОД-ЙОДНОГО ЛАЗЕРА С СОЛНЕЧНОЙ НАКАЧКОЙ

© 2009 г. **А. А. Мак**, доктор физ.-мат. наук; **И. М. Белоусова**, доктор физ.-мат. наук;  
**В. М. Киселев**, доктор физ.-мат. наук; **А. С. Гренишин**, канд. физ.-мат. наук;  
**О. Б. Данилов**, доктор физ.-мат. наук; **Е. Н. Соснов**

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

E-mail: kiselev\_v\_m@yahoo.com

Разработана концепция системы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера. Показаны преимущества этой системы и ее конкурентоспособность по сравнению с другими аналогичными системами преобразования солнечной энергии.

Выполнен анализ различных вариантов генераторов синглетного кислорода на основе твердофазных фуллеренсодержащих структур. На основе этого анализа сделан вывод о необходимости работы такого генератора с протоком молекулярного кислорода через пористое фуллеренсодержащее покрытие, нанесенное на подложку с пористой структурой, для компенсации потерь кислорода в покрытии в процессе его фотодесорбции.

Проведен цикл экспериментальных исследований процессов преобразования солнечной энергии в лазерное излучение с использованием разработанного макета фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения. Получена генерация в импульсно-периодическом режиме работы лазера с частотой 10 Гц со средней выходной мощностью 30 Вт. Достигнут съем энергии лазерной генерации с единицы объема активной среды 9 Дж/л.

Коды OCIS: 140.1340, 160.4760, 260.3800, 350.4600, 350.5610, 350.6050.

*Поступила в редакцию 03.12.2008.*

### Введение

Солнечная энергетика бурно развивается сейчас во всем мире. Она имеет широкое применение в космосе, обеспечивая энергетическую подпитку космических объектов. По мнению многих исследователей, будущее энергетики вообще, с точки зрения способа производства электроэнергии, связано только с преобразованием солнечной энергии. Иные пути ведут к появлению отходов (часто очень вредных и в очень больших объемах), истощению природных ресурсов, ухудшению экологии. Солнечная энергетика свободна от этих недостатков. Солнце представляет собой мощный и универсальный источник энергии, и 0,5% падающего на Землю солнечного излучения, будь оно превращено в энергию, полностью обеспечило бы человечеству его энергоресурсы [1].

В настоящее время большинство систем преобразования солнечной энергии работает, как правило, на основе солнечных полупроводниковых батарей, в которых происходит прямое преобразование этой энергии в электрическую. Это кремниевые солнечные батареи, где рекордный уровень КПД уже сейчас составляет 23%, а

теоретически может быть 26–28%, и солнечные батареи на основе полупроводниковых гетероструктур [1], КПД которых сейчас составляет 35%, но может достигать и 60%, а в очень сложных системах и больше. Сегодня основным тормозом на пути этих разработок является то, что полученная таким образом электроэнергия оказывается достаточно дорогой. Например, по сравнению с атомным электричеством – в 3–4 раза дороже [1].

Кроме того, в таких системах потребитель обязательно должен находиться в освещенной зоне, а при преобразовании полученной электрической энергии в лазерный луч для доставки ее удаленным потребителям неизбежны дополнительные потери, существенно снижающие общий КПД системы. При использовании этих методов имеется немало и других проблем, требующих своего разрешения на пути создания установок промышленного типа.

Практически почти одновременно с созданием первых лазеров с оптической накачкой возникла идея использования для их накачки солнечного излучения [2–6]. Вскоре после этого появились проекты построения на базе лазерных систем с солнечной накачкой устройств для эффективного

преобразования солнечной энергии в лазерное излучение [7, 8].

Предлагаемая схема преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера строится по аналогии с этими устройствами [7, 8]. Используя свойства лазерного излучения, она позволяет транспортировать преобразованную энергию на большие расстояния, в том числе в условиях космоса, и когда потребитель находится в теневой зоне. При этом возможна и передача энергии из космоса потребителю, находящемуся на Земле.

Действующих систем промышленного типа для прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение пока не существует, хотя предложений и проектов по этим системам имеется довольно много [7–11], в том числе и на базе йодного лазера [7, 8] с планируемой мощностью излучения лазерного модуля 50 кВт [8]. Однако в этих проектах [7, 8] рассматривается лазер фотодиссоционного типа, полоса поглощения оптической накачки которого лежит в ультрафиолетовой (УФ) области и существенно уже спектра поглощения фуллерена. В этом фуллерен-кислород-йодный лазер (FOIL) имеет несомненное преимущество перед фотодиссоционным йодным лазером, так как более широкая полоса поглощения фуллерена, захватывающая, в том числе, и значительную часть видимой области спектра солнечного излучения, обеспечивает более высокую (до 30%) эффективность преобразования солнечной энергии в лазерное излучение. Впервые концепция фуллерен-кислород-йодного лазера была предложена в работе [9], несколько позднее в [10], однако экспериментально лазерная генерация в FOIL была рассмотрена лишь в [11]. В этой работе был получен эффект генерации на переходе атома йода, возбужденного в процессе взаимодействия его с синглетным кислородом, образованным с помощью оптически возбужденных молекул фуллерена, нанесенных на поверхность лазерной кюветы. С этой точки зрения, FOIL представляет собой некую модификацию классической схемы химического кислород-йодного лазера (COIL) [12, 13], в котором образование синглетного кислорода в результате химической реакции хлора с перекисью водорода заменено процессом передачи оптического возбуждения от фуллерена к молекулярному кислороду.

Получение синглетного кислорода с фуллерен-содержащей твердофазной поверхности при ее облучении было впервые получено авторами ра-

боты [14]. Было показано, что возбуждение фуллерена  $C_{60}$  излучением с длиной волны до 670 нм приводит к эффективной генерации синглетного кислорода. Тот факт, что выход синглетного кислорода в экспериментах [15] был чрезвычайно мал, связан, по-видимому, с использованием смеси фуллеренов  $C_{60}/C_{70}$  и относительно небольшой мощностью источника накачки. Фуллерен  $C_{70}$ , как было показано позднее [16], является относительно сильным тушителем синглетного кислорода, поэтому в экспериментах [15] его наличие приводило к существенному уменьшению наработки синглетного кислорода.

При анализе современного состояния в области систем прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение нельзя не отметить серьезные успехи в этой области японских исследователей. Так, в частности, исследователи из Токийского технологического института, проведя эксперименты с использованием для концентрирования световых потоков линз Френеля вместо зеркал и усовершенствовав Nd:YAG-кристаллы, введя в них примеси хрома (около 0,1%), что значительно (почти вдвое) увеличило эффективность преобразования света, получили в итоге мощность излучения 24 Вт на длине волны 1064 нм. В конструкции использовали линзу Френеля площадью 1,3 м<sup>2</sup>. За счет увеличения размера линзы ученые рассчитывают увеличить мощность излучения сначала до 150–200 Вт, а затем и до 1 кВт. На первом этапе предполагают увеличить ее площадь до 4 м<sup>2</sup> [17].

Другой группе ученых из Японского космического агентства (JAXA) и Университета Осака удалось получить элементы на основе Nd:YAG-кристаллов, аналогичных описанным в [17], которые преобразуют энергию солнечного излучения в лазерный пучок с физической эффективностью до 42%. По мнению разработчиков, созданный ими преобразователь станет основой перспективного японского проекта Space Solar Power Systems (SSPS) [18], цель которого – создание электростанции на геостационарной орбите. Находясь на высоте 36 000 км над Землей в районе экватора, она будет собирать энергию солнечного излучения и превращать ее в лазерный луч, направленный на приемную станцию, расположенную на поверхности Земли. Здесь энергия лазера будет превращаться в электричество или, по альтернативному сценарию, использоваться для выработки водородного топлива.

Актуальность выполнения работы по преобразованию солнечной энергии в лазерное из-

лучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера подтверждается чрезвычайно высокой активностью проводимых в целом ряде стран исследований по солнечной энергетике, ставящих задачу решения насущных энергетических проблем будущего. Поскольку в данном случае задача преобразования солнечной энергии решается на основе газового лазера, то по сравнению, например, с аналогичным японским проектом, в котором достаточно сложна проблема термодиформации активного элемента [19], в нем она может быть существенно проще. В то же время для достижения достаточно высокой эффективности преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера так же, как и в твердотельной лазерной системе, необходимо решение целого ряда весьма сложных проблем, исследование которых в ряде направлений в какой-то степени было проведено при выполнении данной работы.

В приведенном ниже материале дано последовательное изложение полученных результатов исследований по этим направлениям.

## 1. Общая методика проведения исследований

В соответствии с целью и задачами данной работы, заключающимися в проведении исследований процессов, определяющих эффективность преобразования солнечной энергии в лазерное излучение с использованием фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения, общая методика проведения исследований была выстроена в следующем виде.

На основе проведенных ранее исследований была разработана концепция системы преобразования солнечной энергии в лазерное излучение. В соответствии с принятой концепцией проведен цикл исследований, имеющих целью обеспечить ее эффективную реализацию в виде конкретных разработок и устройств. Исследование этих конкретных устройств и элементов общей системы позволило в свою очередь модифицировать их, найти более эффективные решения по сравнению с принятыми ранее.

Исходным моментом исследований при разработке фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой является генератор синглетного кислорода, в котором реализуется получение синглетного кислорода в процессе взаимодействия молекулярного кислорода с возбужденным фуллереном, образующимся при его облучении излучением оптической накачки

в диапазоне от 200 до 700 нм. Поэтому основной задачей при создании эффективного генератора синглетного кислорода стала разработка соответствующих фуллереновых структур с развитой поверхностью, обладающих способностью интенсивного насыщения молекулярным кислородом, который при облучении фуллерена светом накачки может выйти в процессе фотодесорбции из фуллереновой поверхности в газовую фазу в синглетном состоянии.

В соответствии с этими задачами была разработана экспериментальная система, которая позволяла осуществлять измерения всех необходимых параметров исследуемых элементов и устройств созданного макета фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения. При этом изучение процесса фотовозбуждения фуллерена и кинетики передачи возбуждения от фуллерена к синглетному кислороду в различных средах проводилось методами лазерной и ЭПР<sup>1</sup>-спектроскопии, а также с помощью люминесцентного анализа. Образцы для исследований представляли собой стеклянную или керамическую подложку с нанесенной на их поверхность с помощью компаунда фуллереновой пленкой толщиной до 200 мкм.

При проведении испытаний фуллереновых покрытий временной профиль импульсов люминесценции синглетного кислорода, получившего возбуждение при столкновении с возбужденным оптической накачкой фуллереном, регистрировался на длине волны 1268 нм (переход  $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$ ) германиевым фотодиодом с использованием узкополосного светофильтра на эту длину волны ( $\Delta\lambda_{0,5} = 18$  нм) или монохроматора МДР-12. Оптическое возбуждение фуллеренового образца осуществлялось излучением неодимового лазера на длине волны 532 нм (длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе варьировалась от 10 до 100 мДж).

ЭПР-сигналы фуллереновых образцов измерялись с помощью ЭПР-спектрометра JES-ME-3X, который позволяет регистрировать количество спинов с чувствительностью  $5 \times 10^{10}$  спин/Гц. Условия проведения эксперимента: резонансная частота порядка 9600 МГц, частота модуляции магнитного поля 100 кГц, ширина модуляции магнитного поля 0,063–2 Гс, поле сканировалось в диапазоне  $3300 \pm 100$  Гс, мощность на клистроне 4–200 мВт, постоянная времени 0,1 с, время записи 10 мин. В качестве сигнала отметчика использовался MgO с Mn<sup>++</sup>.

Для проведения экспериментов с изучением влияния давления кислорода, буферных газов и <sup>1</sup> ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

йода на люминесценцию синглетного кислорода использовалась вакуумная система, позволяющая достигать вакуума до  $10^{-4}$  Торр. Вакуумно-газовая система была использована и для реализации в фуллерен-кислород-йодном лазере замкнутого цикла активной среды, работающего на принципе “теплового” насоса [20, 21], который предусматривает возможность наполнения рабочего газа  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  в объем “теплового” насоса и обеспечения его работы в процессе испытаний лазера.

Характеристики лазерного излучения при проведении испытаний макета лазера измерялись с применением стандартных методик: энергия лазерного излучения измерялась калориметром ИМО-2Н, временной профиль импульса излучения регистрировался германиевым фотодиодом с использованием узкополосного светофильтра на  $\lambda = 1,315$  мкм. Временные профили импульсов световой накачки в УФ и видимой областях спектра измерялись с помощью соответствующих фотодиодов и светофильтров. Спектральный профиль излучения накачки регистрировался с помощью спектрометра ASP-100MF. Энергия световой накачки варьировалась изменением зарядного напряжения на накопительной емкости ( $C = 15$  мкФ). В условиях экспериментов солнечная накачка моделировалась излучением Хе-лампы.

При экспериментальных исследованиях широко варьировались условия проведения экспе-

римента (интенсивность светового облучения образцов, температура образца и окружающей среды, давление кислорода или буферного газа, концентрация паров йода). При этом анализировались изменения амплитуды, ширины и формы резонансных линий ЭПР, а также амплитуды и временного профиля как сигналов люминесценции синглетного кислорода, так и лазерного излучения.

## 2. Концепция построения схемы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера

Концепция построения схемы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на основе применения фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой иллюстрируется рис. 1, на котором приведены энергетические уровни фуллерена, кислорода и йода, а также происходящие в этой системе переходы, в том числе с передачей возбуждения. Излучение Солнца, проходя через активную среду лазера, частично поглощается иодидом (250–350 нм) и остаточным молекулярным йодом ( $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм), что приводит к их диссоциации. При этом иодид диссоциирует с образованием атомов йода в возбужденном состоянии (квантовый выход не менее 0,95), молекулярный йод

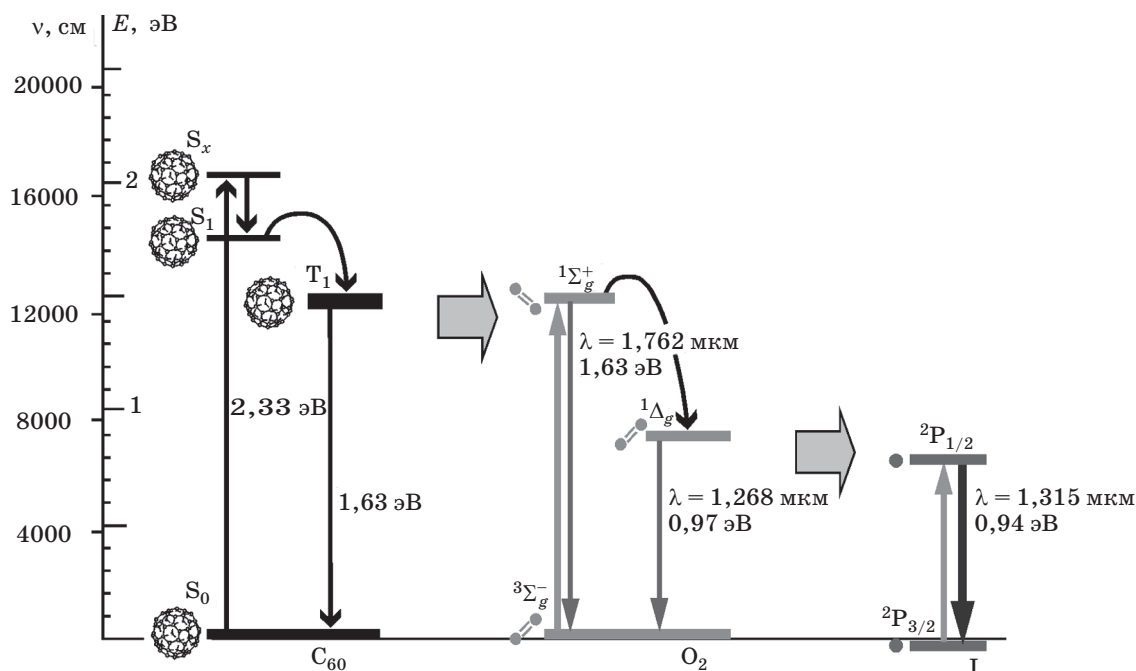


Рис. 1. Кинетическая схема фуллерен-кислород-йодного лазера.

диссоциирует на возбужденный и невозбужденный атомы. Вследствие этих процессов в активной среде образуется инверсная населенность. На этом принципе построена работа фотодиссоционных йодных лазеров с солнечной накачкой [4–8]. В фуллерен-кислород-йодном лазере большая часть из оставшейся солнечной энергии поглощается фуллереном. Фуллерен при поглощении излучения накачки переходит в некоторое короткоживущее электронно-колебательное синглетное состояние  $S_x$ , затем через  $S_1$  в метастабильное триплетное состояние  $T_1$ . Квантовый выход этого процесса составляет 0,96 [22]. Далее фуллерен в состоянии  $T_1$  взаимодействует с молекулярным кислородом, адсорбированным фуллереносодержащей поверхностью, переводя его в возбужденное синглетное состояние  $^1\Sigma_g$ . Этот процесс происходит с очень большой эффективностью, так как является резонансным. При этом скорость обратного процесса на четыре порядка меньше [22]. Далее кислород переходит из состояния  $^1\Sigma_g$  в метастабильное состояние  $^1\Delta_g$ . Время жизни этого состояния в вакууме составляет 45 мин [23]. В других условиях время жизни  $^1\Delta_g$  определяется процессами тушения и оказывается существенно меньше. Это состояние в свою очередь является резонансным по отношению к возбужденному состоянию атомарного йода.

Образовавшийся в адсорбированном состоянии синглетный кислород выходит в газовую фазу в процессе фото- и термодесорбции из фуллереносодержащего покрытия [24] и поступает в объем лазерной кюветы. При взаимодействии синглетного кислорода в состоянии  $^1\Delta_g$  с атомарным йодом в основном состоянии происходит эффективное возбуждение последнего, при взаимодействии же с молекулярным йодом имеет место диссоциация  $I_2$  [25]. Следует отметить, что процесс между атомарным йодом и кислородом в состоянии  $^1\Delta_g$  является обратимым [25, 26]. Этот факт в свою очередь может ограничивать инверсную населенность, а следовательно, в известной степени и эффективность работы FOIL. Поэтому для уменьшения этого негативного воздействия в условиях работы FOIL, по аналогии с COIL [25], выбирается необходимый температурный режим.

В соответствии с описанным принципом работы FOIL можно представить в первом приближении и конструктивное оформление устройства для реализации работы системы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на основе FOIL. Солнечное излучение с помощью специального концентратора энергии

проецируется через активную среду лазера на фуллереновую поверхность, находящуюся внутри лазерной кюветы. Концентратор должен обеспечивать оптимальную плотность мощности на фуллереновой поверхности, при которой достигается максимальный выход синглетного кислорода в газовую фазу без испарения материала покрытия при избыточном перегреве поверхности [24]. Фуллереновая поверхность представляет собой пористую структуру на основе фуллерена  $C_{60}$ , которая нанесена на пористую подложку и обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к газовым компонентам среды, в том числе и к молекулярному кислороду [27–29]. При освещении фуллерена происходит как фото-, так и термодесорбция поглощенных газов, в том числе кислорода в синглетном состоянии [24, 30]. Для реализации наиболее эффективного концентрирования световых потоков в объем лазерной кюветы концентратор солнечной энергии строится с использованием линз Френеля по аналогии с другими подобными системами [17, 18].

Для обеспечения непрерывной работы лазерной системы в ней предусмотрены два газовых контура, обеспечивающих замкнутый цикл активной среды. Организация замкнутого цикла в условиях фотолитической наработки атомарного йода основана на применении схемы “теплового насоса” [20, 21], которая обеспечивает непрерывный поток иодида  $n-C_3F_7I$  через объем лазерной кюветы. Различные варианты схемы FOIL с фотолитической наработкой атомарного йода были приведены в [11, 31, 32]. Второй газовый контур обеспечивает заданный уровень концентрации молекулярного кислорода в объеме пористой фуллереновой поверхности, который создается путем принудительной подачи его через пористую структуру подложки.

Возможности и перспективы системы преобразования солнечной энергии в лазерное излучение с использованием фуллерен-кислород-йодного лазера определяются в первую очередь сорбционными и десорбционными способностями разработанных фуллереновых мембран по отношению к молекулярному кислороду [24, 29, 32]. На рис. 2 представлены изобары для сорбции кислорода на фуллерене и астралене при давлении газа 200 Торр, а также изобара сорбции азота на фуллерене при том же давлении газа. Из рисунка видно, что в этом температурном диапазоне наблюдается заметный рост сорбционной способности образца. В то же время отчетливо видно, что для обоих

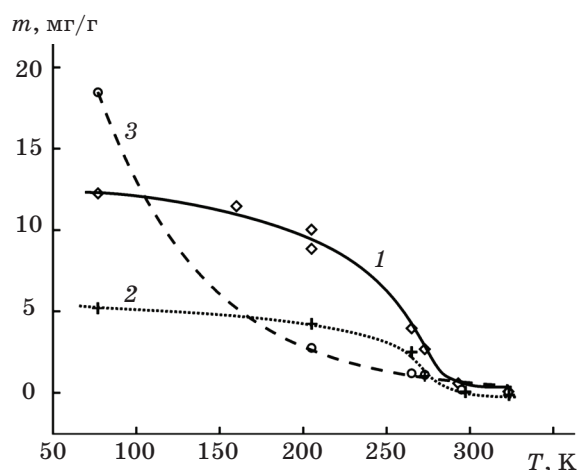


Рис. 2. Изобары адсорбции кислорода (1) и азота на фуллерене (2) и астралене (3) [29].  $P_{\text{газа}} = 200$  Торр.

образцов с понижением температуры вначале наблюдается характерное экспоненциальное увеличение сорбционной способности, которое для астралена сохраняется во всем диапазоне изменения температуры. Однако для фуллерена изобары сорбции  $O_2$  и  $N_2$  заметно отклоняются от экспоненциальной зависимости, демонстрируя явное ограничение сорбции с понижением температуры образца. Наблюдаемое ограничение сорбции кислорода твердофазным фуллереновым покрытием является крайне нежелательным, так как создает определенные препятствия при создании эффективных генераторов синглетного кислорода на основе твердофазных фуллеренсодержащих структур.

Используя эти данные по температурной зависимости сорбции, можно выполнить оценки эффективности наработки синглетного кислорода под воздействием солнечного облучения и выходных параметров схемы преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе FOIL.

При выполнении оценок рассматривался слой фуллеренового покрытия толщиной 10 мкм

с плотностью фуллерена  $1,7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Толщина покрытия выбрана из соображений глубины проникновения излучения накачки в объем фуллереновой мембраны. Рассматривались схемы с солнечной накачкой и модельной ламповой накачкой для кюветы длиной 125 см, с внешним диаметром 35 мм, внутренним диаметром (центральная лампа) 15 мм. Такие условия позволяли легко проверить сделанные оценки в предварительных экспериментах с использованием для световой накачки имитатора солнечного излучения. При оценках выполнялась свертка функции распределения излучения источника накачки по длинам волн и реального контура полосы поглощения фуллерена, что позволяло корректно оценить как поглощенную фуллереном энергию, так и число молекул фуллерена, перешедших в возбужденное триплетное состояние. Было показано, что при использовании линейки светодиодов эффективность лазера может быть увеличена в 2–3 раза по сравнению с ламповой накачкой. Использование солнечной накачки повышает эффективность в 5 раз при условии эффективного фотолиза исходных иодидов. Данные анализа приведены в таблице.

Реальность выполненных оценок подтверждается контрольными экспериментами. Так, для конкретной лазерной системы при температуре 293 К и энергопотреблении 20–30% генерация, обусловленная синглетным кислородом, должна была составлять 2,4–3,6 Дж/л. В эксперименте было получено 2,75 Дж/л (с учетом дополнительной фотолизной генерации – 5,5 Дж/л). Вид импульса генерации приведен на рис. 3. Этот импульс можно условно разделить на два характерных участка: на начальном по времени участке превалирует обычная фотолизная генерация атома йода на длине волны 1,315 мкм с максимальным пиком мощности излучения, в то время как на втором участке с меньшей амплитудой мощности, но со значительно большей длительностью излучения превалирует генерация, определяемая возбуждением атомов

#### Оценка технического КПД FOIL с ламповой и солнечной накачкой

Температура покрытия, К	Адсорбция $O_2$		Десорбция синглетного кислорода в объеме, $\text{см}^{-3}$	Запасенная энергия, Дж/л	Технический КПД	
	мг/г	$[C_{60}]:[O_2]$			Лампа	Солнце
293	1,5	30:1	$8 \times 10^{16}$	12	0,2	1,0
273	5,5	8:1	$2,9 \times 10^{17}$	45	0,7	3,5
265	6,5	7:1	$9,5 \times 10^{17}$	145	2,5	12,5
205	49,7	1:1	$2,4 \times 10^{18}$	360	6,0	30,0

йода синглетным кислородом. Как видно из рис. 3, вклады двух составляющих в суммарную энергию генерации лазера были примерно одинаковы. Контрольные эксперименты в той же лазерной кювете, но без фуллеренового покрытия, отличались наличием только первой части импульса генерации. Соответствующие зависимости выходной энергии излучения от энергии накачки (запасенной в накопителе) для двух типов лазерных кювет с фуллереновым покрытием и без него приведены на рис. 4. Тот факт, что различие в энергии генерации для этих двух кювет начинается с некоторого порогового значения энергии накачки, может быть объяснен тем, что в качестве материала покрытия в данных экспериментах использовался астрален, которому присущ пороговый характер появления фотодесорбции синглетного кислорода. Под астраленом при этом понимаются углеродные полиэдральные наноструктуры, полученные по определенной технологии [33].

Для более наглядного объяснения результатов по наработке синглетного кислорода с исследуемых образцов фуллереновых покрытий был проведен расчет нагрева их поверхности под действием импульса световой накачки. Расчет с формой импульса  $F(\tau - t)$ , моделирующей импульс ламповой накачки с измеренными в эксперименте энергетическими характеристиками излучения, дает нагрев до 230 °С на поверхности, 220 °С – на глубине 10 мкм, 300 °С – на глубине 100 мкм. Таким образом, покрытие толщиной 10 мкм прогревается более или менее равномерно за время действия светового импульса. Такого же порядка и глубина проникновения в фуллеренсодержащее покрытие излучения видимого диапазона. Таким образом, становится очевидным, что при облучении импульсным световым источником практически весь сорбированный кислород выходит в газовую фазу, причем не только с поверхности, но и из объема покрытия глубиной по меньшей мере до 50 мкм. Исходя из этого утверждения и результатов сорбционных измерений, представленных на рис. 2, можно получить достаточно корректные количественные данные по выходу кислорода в газовую фазу для любой начальной температуры фуллеренового или астраленового покрытия. Однако какая доля при этом приходится на синглетный кислород, определить значительно сложнее, тем более что термодесорбция кислорода происходит не только с глубины 10 мкм, до которой доходит возбуждающее излучение, но и из более глубоких слоев образца, нагретых вследствие теплопроводности.

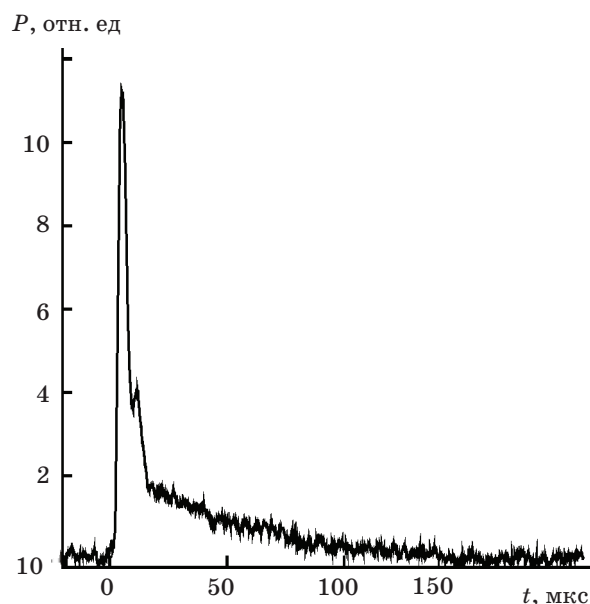


Рис. 3. Осциллограмма импульса генерации.

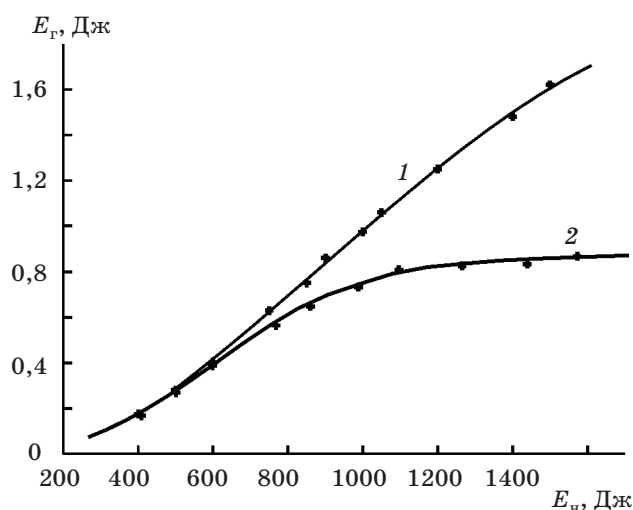


Рис. 4. Энергия генерации в зависимости от накачки с фуллеренсодержащим покрытием (1) и без него (2).

В свете изложенных результатов и их обсуждения можно прийти к выводу о необходимости применения более эффективного механизма увеличения содержания молекулярного кислорода в объеме пористой структуры фуллеренового покрытия, чем то, которое определяется его естественной сорбцией даже при использовании охлаждения для повышения ее эффективности. Таким механизмом может быть проток кислорода через пористую структуру фуллеренового покрытия, который может создать практически любую необходимую

концентрацию кислорода в объеме этого покрытия путем регулирования давления кислорода на его входе в покрытие. Предварительные опыты с использованием пористых подложек для фуллереновых покрытий уже проведены, и их результаты представлены ниже. В качестве подложек использовался пористый алюминий, хотя для дальнейших разработок предполагается использование и пористого титана.

### **3. Экспериментальные исследования рабочих параметров основных элементов фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения**

#### *3.1. Влияние давления кислорода, буферных газов и йода на эффективность генерации синглетного кислорода*

Поскольку влияние давления молекулярного кислорода на эффективность генерации синглетного кислорода и на образование комплексов фуллерена с кислородом под воздействием светового облучения и нагрева постоянно имеет место в условиях активной лазерной среды фуллерен-кислород-йодного лазера [32], более детальное их исследование представляется весьма необходимым. Аналогичное утверждение можно отнести и к необходимости изучения влияния паров йода на эффективность наработки синглетного кислорода. Более детальное изложение результатов этих исследований приведено в отдельной публикации [34], однако основные их итоги целесообразно еще раз обсудить здесь, так как они способны кардинально повлиять на формирование окончательной концепции построения схемы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на основе применения фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой.

Исследование влияния давления кислорода и буферного газа на эффективность наработки синглетного кислорода и на интенсивность его люминесценции при облучении фуллеренового образца излучением неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 10$  нс) проводилось в условиях вакуумируемой камеры, давление газа внутри которой можно было менять в заданных пределах.

Прежде чем переходить к анализу результатов исследований, вкратце напомним о принятых при их объяснении модельных представлениях о наблюдаемых и изучаемых процес-

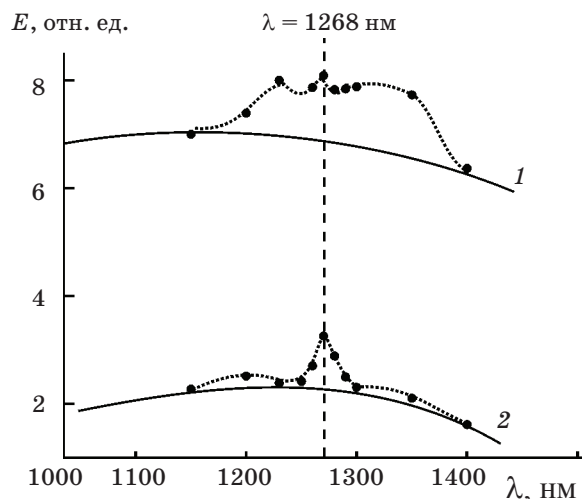
сах. Оценки нагрева поверхности, выполненные ранее [30] для лазерного облучения фуллерена, показывают, что при достаточно острой фокусировке лазерного пучка на облучаемой поверхности может достигаться очень высокая температура – от 1500 до 3000 К, при которой в газовую фазу могут выходить не только адсорбированные газы, но частично и материал адсорбента. Подобные явления для  $C_{60}$  уже наблюдались и ранее, например в [35]. Природа таких явлений изучается уже давно [36–38], причем для очень широкого круга облучаемых материалов. В 2002 г. за вклад в развитие методов мягкой десорбционной ионизации биологических макромолекул была присуждена Нобелевская премия [39]. Согласно развитым в этих работах модельным представлениям при облучении образца лазерным излучением с плотностью мощности  $10^6$ – $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> из твердого образца происходит выброс материала с размером частиц до нескольких сот микрометров, а скорость их десорбции может составлять 600–800 м/с. Над поверхностью образца возникает область высокого локального давления, так называемый факел, который, как правило, состоит преимущественно из нейтральных частиц. Вместе с тем в нем присутствуют и заряженные частицы, доля которых по разным оценкам составляет  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  от полного числа всех частиц. На начальном этапе образования факела его плотность близка к плотности вещества в конденсированном состоянии. С расширением факела в первые наносекунды происходит распад конгломератов вплоть до образования отдельных молекул или их фрагментов, а также заряженных частиц материала образца. Ионизация молекул происходит как непосредственно при выбросе материала из конденсированного состояния (либо в процессе многофотонной ионизации, либо путем образования возбужденных кластеров или комплексов образца с их последующим распадом), так и в самом расширяющемся факеле при непрерывных соударениях между частицами десорбируемого вещества и окружающими молекулами. Разница во времени с начала момента импульса лазера до появления ионов может составлять несколько наносекунд. Количество испаренного материала зависит от термических свойств облучаемого образца, а также от плотности излучения на образце, которая и определяет в конечном итоге интенсивность его локального разогрева.

В свете изложенного модельного представления можно рассмотреть полученные в ходе

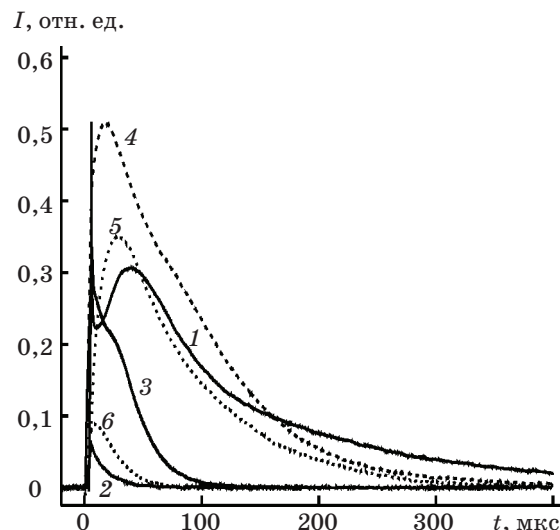


эксперимента результаты люминесцентных исследований. Свечение разогретого материала адсорбента отчетливо наблюдается на спектральном распределении люминесценции  $^1\Delta_g \text{O}_2$  в области 1150–1400 нм. На рис. 5 представлены сигналы, интегральные за время наблюдения излучения от мишени для двух давлений кислорода в камере с образцом. Из приведенных кривых отчетливо видно, что наряду с характерным спектральным профилем люминесценции синглетного кислорода в области  $\lambda = 1268$  нм в общем интегральном излучении очень заметно присутствует широкополосное свечение плазменного факела. При этом с уменьшением давления газа свечение факела, а следовательно, и его температура существенно понижаются, подтверждая тем самым роль газового окружения в формировании плазменного факела.

Еще более наглядно роль газового окружения в формировании факела просматривается на рис. 6, на котором для разных типов газа ( $p = 760$  Торр) приведены осциллограммы излучения, полученные в области  $\lambda = 1268$  нм с использованием узкополосного светофильтра на эту длину волны ( $\Delta\lambda_{0,5} = 18$  нм). В амплитудах сигналов отчетливо прослеживается различие в потенциалах ионизации используемых газов. При этом как по амплитуде, так и по длительности импульса минимальный сигнал наблюдается для условий минимального давления ( $p = 0,02$  Торр). Этот факт надо признать достаточно интересным, так как импульсный разогрев поверхности фуллеренового образца в условиях вакуума не должен быть меньше, чем в присутствии газового окружения, а следовательно, не должна меняться и эффективность десорбции в газовую фазу синглетного кислорода, образовавшегося на этой поверхности в условиях лазерного возбуждения фуллерена. Однако здесь все не так просто, как может показаться на первый взгляд. Очевидно, что здесь надо признать большую роль газового окружения в наработке синглетного кислорода, которая выражается как минимум в двух дополнительных механизмах, активизирующихся при наличии газового окружения. Первый механизм связан с образованием и интенсивным свечением плазменного факела, излучение которого в качестве дополнительного источника накачки возбуждает фуллерен как на поверхности образца, так и в объеме испарившегося материала. Этот механизм интенсивно работает при любом типе газа с достаточно низким потенциалом ионизации. Второй механизм, который нами уже



**Рис. 5.** Спектр излучения для фуллеренового образца в диапазоне 1150–1400 нм при давлении кислорода в камере 760 Торр (1) и 98 Торр (2) [34].



**Рис. 6.** Осциллограммы излучения в области 1268 нм для фуллеренового образца в воздухе (1), вакууме (2), азоте (3), ксеноне (4), кислороде (5), гелии (6) [34].

отмечался [30], связан с процессом возбуждения кислорода, находящегося над облучаемой поверхностью, газообразным возбужденным фуллереном, испаренным с поверхности под воздействием мощного импульсного лазерного излучения. Для эффективной работы этого механизма необходимо присутствие в объеме камеры достаточно высокого давления кислорода. Как видно из рис. 5, давление кислорода в камере заметно меняет эффективность наработки син-

глетного кислорода. Для еще более эффективного совокупного действия этих двух механизмов представляется интересным использование в камере смеси газов, одним из которых должен быть кислород, а второй газ, например, ксенон или какой-то другой с минимальным потенциалом ионизации.

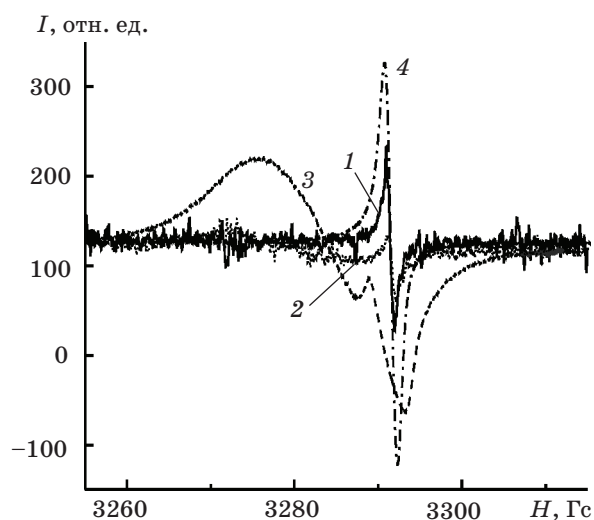
Здесь целесообразно отметить, что хотя при лазерном облучении образца значительного повреждения фуллеренового покрытия не происходит, так как за короткое время действия импульса накачки заметно успевает нагреться лишь слой толщиной в несколько десятков микрометров, однако для долговременной работы такого покрытия в условиях устройства по преобразованию солнечной энергии в лазерное излучение следует применять более мягкие режимы облучения. Так, в частности, при облучении фуллерена светом импульсной ксеноновой лампы нагрев его поверхности, как показано выше, составляет всего 200–300 °С. При этой температуре испарение фуллерена с поверхности не происходит, однако количество нарабатываемого синглетного кислорода в этом случае заметно ниже и не может превосходить исходное количество молекул кислорода, которое было адсорбировано фуллереном на предварительном этапе. Выход синглетного кислорода в газовую фазу при такой мягкой накачке составляет  $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре образца [30], а при лазерной накачке достигает  $1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

В связи с тем, что в условиях работы фуллерен-кислород-йодного лазера фуллерен в течение длительного времени находится в газообразной среде йода и кислорода под воздействием интенсивного облучения оптической накачкой, представляет интерес более детально исследовать и влияние йода на оптические свойства фуллерена по аналогии с тем, как это было выполнено для влияния на эти параметры давления кислорода и буферных газов.

Одновременно с изучением влияния йода на оптические свойства фуллерена для лучшего понимания наблюдаемых явлений было исследовано воздействие молекулярного йода и на структуру фуллереновых образцов методом ЭПР-спектроскопии, так как наблюдаемое изменение структуры образцов оказывало влияние на их магнитные свойства.

Для исследования взаимодействия фуллерена с йодом и изучения влияния йода на парамагнитные свойства фуллерена были приготовлены два запаянных в стеклянных капиллярах образца смеси фуллерена и йода в массовом соот-

ношении 1:1. Один из образцов был подвергнут нагреву в течение двух часов при 150 °С, второй использовался в качестве контрольного. При нахождении второго образца при комнатной температуре в течение месяца было зарегистрировано незначительное уменьшение сигнала, характерного для радикалов фуллерена и его комплексов с кислородом, нередко обобщенно трактуемых как сигналы разорванных связей углерода. Однако после нагрева первого образца было зафиксировано заметное падение интенсивности сигнала разорванных связей углерода и появление асимметричного сигнала свободных носителей заряда, характерного для графита или углеродных нанотрубок [40, 41], который в течение месяца значительно увеличился (рис. 7). Этот эффект можно объяснить реакцией полимеризации фуллерена, в которой йод выступает как в качестве катализатора [42–44], так и активного участника процесса окисления донорного компонента комплекса  $C_{60}$  с йодом с образованием катион-радикала донора [42, 45]. Эта реакция приводит к частичному спариванию свободных электронов и, следовательно, к ослаблению парамагнитного резонанса. В дальнейшем, возможно, происходит постепенная графитизация данного полимера. Однако, как показали последующие исследования, эти превращения не безвозврат-



**Рис. 7.** Влияние йода на амплитуду и профиль ЭПР-сигнала. 1 – исходный сигнал, 2 – после нагревания в атмосфере паров йода при  $T = 150 \text{ °C}$  в течение 2 ч, 3 – через 80 дней после нагревания, 4 – после нагревания капилляра с образцом в открытом виде в течение 20 ч [34].  $g = 2,00731$ .

ны. При повторном нагревании этого образца в капилляре с открытым выходом при температуре до 180 °С присутствующий в образце йод со временем выпаривается и полимеризованный фуллерен постепенно почти полностью возвращается в исходное состояние. Необходимое для этого время нагревания составляло в нашем случае порядка 20 ч и определялось в значительной степени диаметром капилляра, в котором находился исследуемый образец. Отмеченный результат в какой-то мере коррелирует с утверждением автора работы [46] о возможности полного возвращения полимеризованного фуллерена в исходное состояние, отличаясь от него лишь тем, что в нашем образце исходно какое-то количество кислорода все-таки присутствовало, и именно этим, по-видимому, объясняется наличие некоторых остаточных признаков в виде слабой асимметрии конечного ЭПР-сигнала фуллерена.

Исследования влияния присутствия йода на эффективность наработки синглетного кислорода и на интенсивность его люминесценции при облучении фуллеренового образца излучением неодимового лазера показали, что это влияние в сильной степени зависит от уровня сорбции йода в структуру фуллеренового покрытия образца. Уровень этой сорбции определяется давлением паров йода в объеме, в котором находится исследуемый образец. На рис. 8 отчетливо видно, что давление паров йода при комнатной температуре

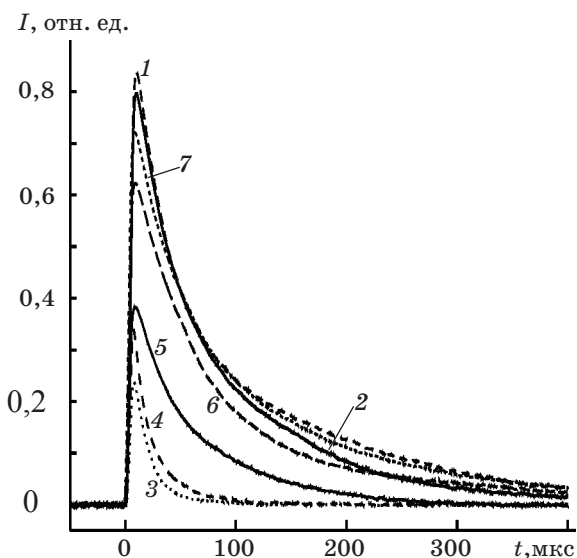
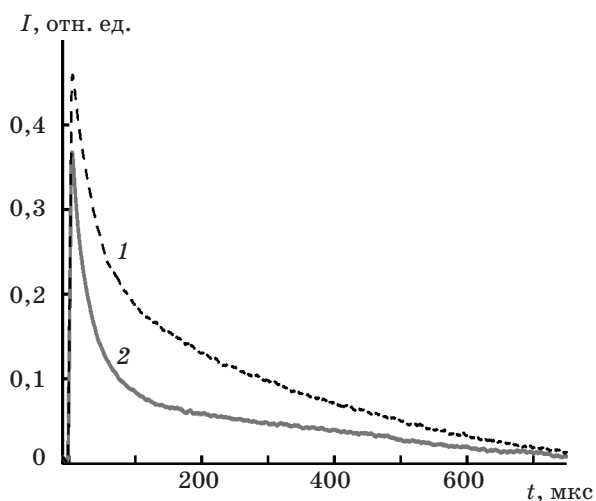


Рис. 8. Влияние йода на люминесценцию в области 1268 нм для фуллеренового образца [34] (пояснения в тексте).

заметного влияния на эффективность наработки синглетного кислорода и на выход его в газовую фазу не оказывает (1 – исходный сигнал, 2 – сигнал после суток в атмосфере йода при комнатной температуре). В то же время после нахождения исследуемого образца в атмосфере паров йода при температуре 150 °С в течение двух часов эффективность наработки синглетного кислорода падает примерно на порядок (кривая 3). Заметно сокращаются амплитуда и длительность сигнала люминесценции синглетного кислорода в газовой фазе.

Очевидно, что это может быть связано с процессом испарения сорбированного йода под воздействием лазерного излучения и выходом его в газовую фазу с поверхности образца одновременно с синглетным кислородом. А поскольку  $I_2$ , как хорошо известно, может эффективно забирать на себя возбуждение синглетного кислорода, то именно этим фактом и объясняется заметное сокращение сигнала люминесценции синглетного кислорода из газовой фазы. При этом исследуемый образец, фуллереновое покрытие которого было насыщено сорбированными парами йода, естественным образом, находясь при комнатной температуре, в исходное состояние возвращается чрезвычайно медленно (4 – сигнал через один час после прогрева). В то же время посредством нагревания образца без йода при температуре 180 °С в течение двух часов удается заметно увеличить и амплитуду, и длительность импульса (5 – сигнал сразу после нагревания, 6 – сигнал через 20 ч после нагревания). После еще одного прогрева образца без йода при температуре 180 °С в течение двух часов удается настолько эффективно выгнать из него сорбированный йод, что его свойства по наработке синглетного кислорода практически полностью восстанавливаются (кривая 7), как и в случае с магнитными свойствами образца.

Таким образом, проведенные исследования оптических и магнитных свойств фуллерена в условиях, близких к тем, которые имеют место в активной среде фуллерен-кислород-йодного лазера [11, 31, 32], показали, что интенсивные воздействия кислорода и йода на используемое в лазере фуллереновое покрытие не могут существенным образом безвозвратно изменить его свойства. Однако при длительной работе лазера эти эффекты нельзя не учитывать. Наглядным подтверждением этого являются результаты испытаний на наработку синглетного кислорода образца фуллеренового покрытия, длительное время поработавшего в условиях лазерной кю-



**Рис. 9.** Осциллограммы люминесценции. 1 – до работы в кювете, 2 – после работы в кювете.

веты. Эти результаты представлены на рис. 9, на котором показаны сигналы люминесценции синглетного кислорода с одного и того же образца фуллеренового покрытия до его работы в лазерной кювете (кривая 1) и после (кривая 2) при одинаковых условиях возбуждения. Изменение эффективности наработки синглетного кислорода очень заметное. Более того, такое изменение исходных свойств покрытия влияет и на стабильность характеристик лазерного излучения макета фуллерен-кислород-йодного лазера при его длительной работе, что неприемлемо для разрабатываемого устройства по преобразованию солнечной энергии в лазерное излучение.

Подводя итоги проведенных исследований по изучению влияния давления кислорода, буферных газов и йода на эффективность генерации синглетного кислорода фуллереновыми структурами, можно прийти к выводу о необходимости существенной доработки первоначально принятой концепции преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой. Поскольку продолжительная работа фуллеренового покрытия в присутствии паров йода приводит к заметному понижению эффективности генерации синглетного кислорода, такое влияние необходимо исключить. Поэтому надо отделить друг от друга генератор синглетного кислорода и лазерную камеру, в которой присутствие йода в активной среде лазера принципиально необходимо. Такое конструктивное решение уже существует и эффективно работает в условиях

химического кислород-йодного лазера. Новой будет лишь конструкция генератора синглетного кислорода, построенная на основе применения пористых фуллереновых структур, нанесенных на пористые подложки, через которые осуществляется подача кислорода на облучаемую фуллереновую поверхность. В такой конструкции легко реализуется и непрерывный режим работы устройства преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой. Более детально новая конструкция генератора синглетного кислорода представлена ниже.

### 3.2. Факторы, определяющие оптимальную плотность энергии накачки

При определении требований к системе формирования солнечной накачки одним из основных параметров является плотность этого излучения на фуллеренсодержащей поверхности. При этом следует принимать во внимание режим работы лазерной установки в целом. Для работы в импульсном или импульсно-периодическом режиме требования к системе формирования могут отличаться от соответствующих требований при непрерывном режиме работы.

Оптимальная плотность солнечного излучения, падающего на фуллеренсодержащую поверхность, с точки зрения наработки максимального количества синглетного кислорода в объеме активной среды FOIL, определяется целым комплексом различных процессов. Наиболее простым фактором, ограничивающим плотность мощности излучения накачки фуллерен-кислород-йодного лазера, является лучевая стойкость фуллеренсодержащих покрытий. В импульсном и импульсно-периодическом режимах лучевая стойкость покрытий определяется не только чисто тепловыми, но и ударными процессами, так как на систему воздействует большая пиковая мощность. При этом средний разогрев всей поверхности, включая подложку, может быть незначительным.

Другой эффект – эффект обратного насыщения – приводит к снижению эффективности наработки синглетного кислорода в системе, когда вкладываемая энергия поглощается в системе триплетных уровней молекулы фуллерена и идет не на создание возбужденного кислорода, а на люминесценцию собственно фуллерена и в поступательные степени свободы, т. е. в тепло.

Кроме того, фуллерен, находящийся в возбужденных состояниях, в присутствии моле-

кулярного кислорода образует нестабильные комплексы  $C_{60}O$  [30, 47]. Эти процессы идут более эффективно для высоколежащих возбужденных состояний фуллерена, что накладывает требования не только на интенсивность излучения накачки, но и на ее спектральный состав. В схемах с фотолитической наработкой атомарного йода важным спектральным интервалом является область  $\lambda = 270$  нм, где происходит поглощение излучения накачки иодидов с его последующим фотолизом.

Суммируя все вышеизложенное, можно определить два основных критерия оценки для выбора оптимальной интенсивности излучения накачки, определяемой в экспериментах по люминесценции синглетного кислорода, а именно количество наработанного синглетного кислорода и время его жизни в газовой фазе. Следует отметить, что эксперименты должны проводиться в условиях, близких к условиям в лазерной кювете, так как на процесс люминесценции синглетного кислорода существенное влияние может оказывать окружение. Исходя из измерений, выполненных ранее, а также на основании теоретических оценок мощность накачки, которую должна обеспечивать оптическая система на облучаемой фуллереновой поверхности, должна находиться в пределах 10–20 Вт/см<sup>2</sup>.

#### 4. Исследование процессов преобразования солнечной энергии в лазерное излучение с использованием макета фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения

При описании концепции построения схемы прямого преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на основе применения фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой уже было отмечено, что в условиях фуллерен-кислород-йодного лазера с оптической накачкой имитатором солнечного излучения (импульсная ксеноновая лампа) на предварительном этапе исследований был получен результат по энергии лазерной генерации 1,8 Дж при энергосъеме 5,5 Дж/л. При этом вклады в суммарную энергию генерации лазера от фотолитического метода наработки возбужденного йода и от возбуждения, полученного в процессе взаимодействия с синглетным кислородом, были примерно одинаковы. Исследуемая система работала в режиме однократных импульсов накачки, причем перед каждым следующим

импульсом проводилась замена рабочего газа, в качестве которого использовался иодид  $C_3F_7I$ . Следует отметить, что использование ксеноновой лампы в качестве источника оптической накачки в этой системе вместо естественного солнечного излучения не мешает анализировать и сравнивать друг с другом как различные варианты генераторов синглетного кислорода на основе твердофазных фуллереновых структур, так и эффективность преобразования излучения накачки в лазерное излучение. Опыты проводились в условиях лазерной кюветы, аналогичной той, эскизное изображение которой представлено на рис. 10. В этой конструкции, в отличие от прежней кюветы [31, 32], фуллереновую поверхность образуют шесть пластин с размерами  $600 \times 20 \times 4$  мм, которые в сборке образуют поверхность шестигранника (см. поперечное сечение). Представленная на рис. 10 конструкция лазерной кюветы является упрощенным вариантом предыдущей. В ней значительно упрощена процедура изготовления фуллеренового покрытия. Покрытие нанесено на внутреннюю поверхность шестигранной конструкции. Длина конструкции, габариты лампы накачки и используемая в эксперименте энергия накачки те же, что и в предыдущем макете [31, 32]. Поэтому в ней были получены практически те же самые результаты как по наработке синглетного кислорода, так и по реализации лазерной генерации на переходе атома йода.

Однако в плане решения задачи эффективно преобразования энергии световой накачки в лазерное излучение эти результаты нельзя признать удовлетворительными. Поэтому были активно продолжены попытки создания более качественных фуллереновых покрытий, обладающих более высоким выходом синглетного кислорода, а также более высокой механической и лучевой прочностью. Предпринятые усилия оказались плодотворными. Посредством обработки фулле-

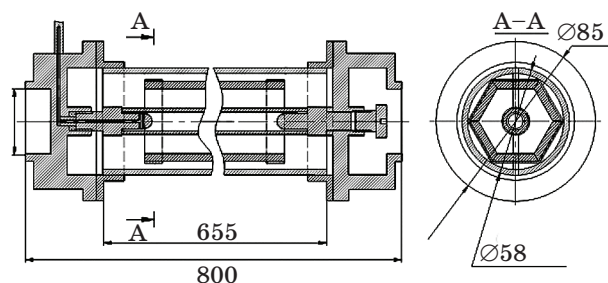
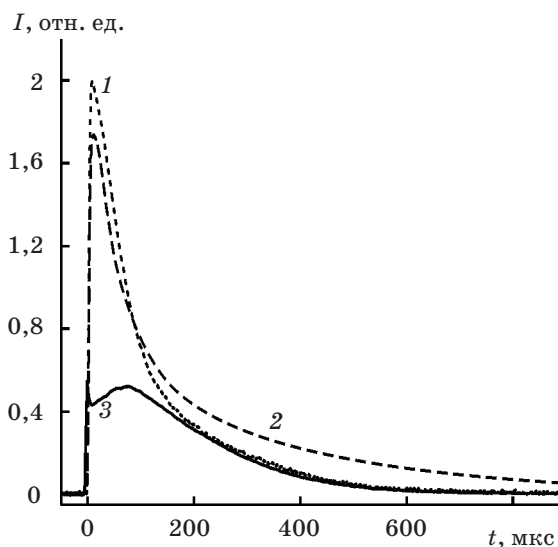


Рис. 10. Конструкция лазерной кюветы.

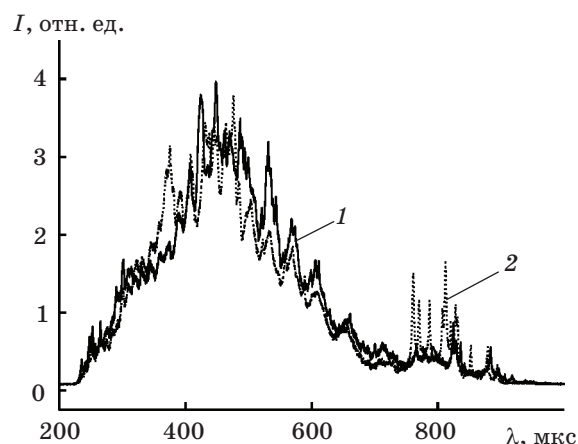
ренового покрытия слабым раствором полимерной субстанции с последующим термическим выпариванием растворителя механическая и лучевая прочность покрытия были существенно увеличены. Но более значительным результатом этой модификации фуллеренового покрытия оказался тот факт, что такая обработка покрытия практически не понизила эффективность наработки синглетного кислорода по сравнению с обычным открытым фуллереновым покрытием (см. рис. 11), не обладающим при этом необходимыми механическими и лучевыми прочностями. Как видно из рисунка, после такой обработки покрытия увеличилась также и длительность сигнала люминесценции синглетного кислорода, вышедшего в газовую фазу, свидетельствующая о снижении эффективности процессов его тушения. Еще одной отличительной особенностью этих покрытий, обусловленной технологией их изготовления, оказалась толщина используемого фуллеренового покрытия, которая была заметно больше, чем в предыдущих образцах. А это позволило значительно повысить наработку синглетного кислорода и его выход в газовую фазу при неизменных условиях светового возбуждения фуллерена, что видно из рис. 11, на котором для сравнения приведен сигнал люминесценции синглетного кислорода от применяемого ранее покрытия, полученного методом химического осаждения фуллерена из раствора.

С использованием предложенной технологии изготовления прочных фуллереновых покрытий была выполнена рабочая поверхность шестигранной конструкции вставки с фуллереновым покрытием, испытания которой были проведены в реальных условиях работы макета фуллерен-кислород-йодного лазера, представленного на рис. 10. Оптическая накачка по-прежнему осуществлялась импульсной ксеноновой лампой, спектр излучения которой был близок к традиционному спектру солнечной радиации (см. рис. 12).

Результаты испытаний новых покрытий в условиях лазерной кюветы также оказались интересными и позволили заметно улучшить достигнутые ранее предельные показатели фуллерен-кислород-йодного лазера. Прежде всего следует обратить внимание на тот факт, что достигнутое ранее максимальное соотношение (равное 1:1) между энергией фотолизной генерации и энергией генерации, обусловленной возбуждением атомарного йода синглетным кислородом, при определенных условиях эксперимента может быть существенно другим, отлича-

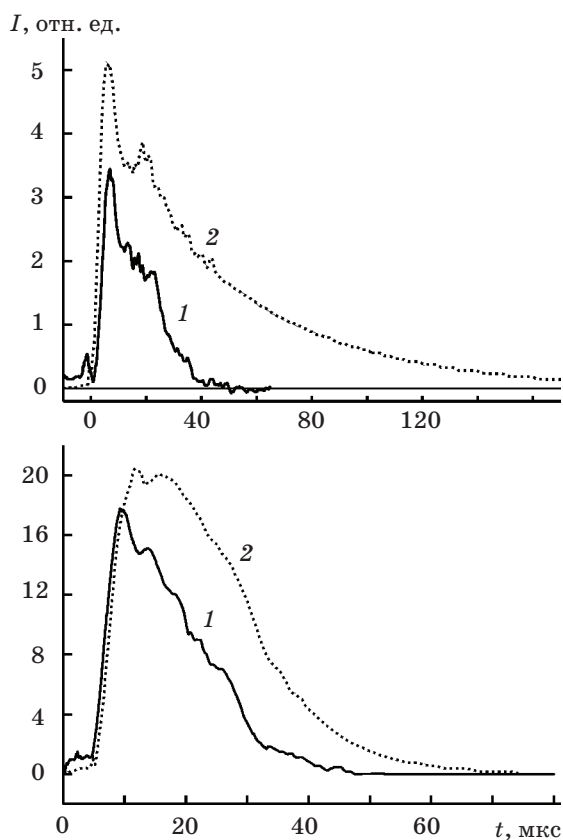


**Рис. 11.** Импульсы люминесценции синглетного кислорода для различных покрытий. 1 – исходное, 2 – модифицированное, 3 – полученное методом химического осаждения.



**Рис. 12.** Спектр излучения импульсных ламп накачки. 1 – Xe, 2 – Kr.

ясь как в одну сторону, так и в другую. При этом с новым покрытием заметно изменилась амплитуда импульса генерации, реализуемого в процессе возбуждения атомарного йода синглетным кислородом. Как видно из приведенных на рис. 13 осциллограмм, она оказалась сопоставимой с интенсивностью фотолизной генерации, определяемой, как известно, характерным для фотолизного йодного лазера высоким коэффициентом усиления активной среды, из чего можно сделать вывод, что и в процессе возбуждения атомарного йода синглетным кислородом может достигать-

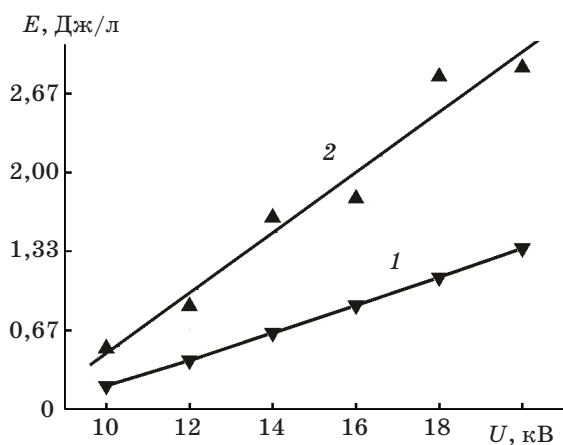


**Рис. 13.** Осциллограммы импульсов генерации без фуллереновой вставки (1) и с фуллереновой вставкой (2) при зарядном напряжении схемы питания лампы накачки 12 кВ (а) и 16 кВ (б).

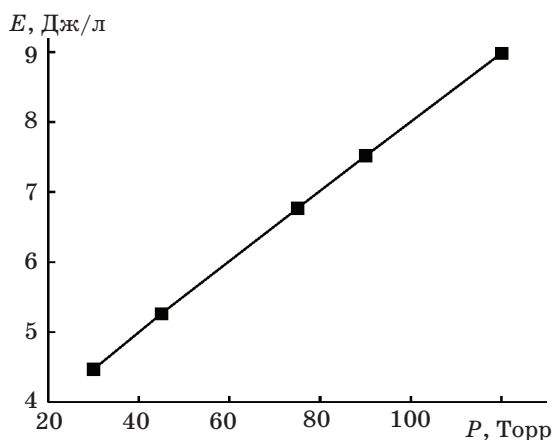
ся достаточно высокий уровень коэффициента усиления. Кроме того, она имеет заметно большую длительность импульса генерации. Такой временной характер импульса генерации обусловлен, с одной стороны, достаточно большим временем жизни синглетного кислорода в условиях активной среды лазера, а с другой стороны, более продолжительным временем свечения излучения накачки в видимой области спектра, где находится полоса поглощения фуллерена, по сравнению с УФ частью, определяющей время фотолизной генерации. Вместе с тем, как можно видеть из приведенных на рис. 13 осциллограмм, суммарная длительность импульса генерации с ростом энергии накачки заметно сокращается, хотя энергия генерации увеличивается. Причина сокращения длительности импульса генерации, по-видимому, связана с двумя разными механизмами. Первый может определяться нелинейным ростом УФ крыла в спектральном распределении излучения лампы с увеличением энергии

накачки и обусловленным им таким же ростом интенсивности фотолизной генерации, которая в силу кинетики характерных для нее процессов ведет к наработке в активной среде определенной концентрации молекулярного йода, являющегося сильным тушителем возбужденного состояния атомарного йода. С ростом накачки эта концентрация молекулярного йода может стать определяющей для наблюдаемой длительности импульса генерации. Второй механизм может быть связан с уже отмечавшимся ранее [16, 30] процессом наработки тушителей, обусловленным взаимодействием фуллерена с кислородом даже в отсутствие йода. Этот процесс с ростом интенсивности накачки тоже может заметно возрастать, так как с увеличением УФ составляющей в излучении световой накачки эффективность образования тушащих оксидных комплексов фуллерена с кислородом нарастает нелинейным образом. В связи с этим может представлять интерес режим накачки активной среды с относительно невысокой интенсивностью излучения, но с существенно большей длительностью импульса возбуждения, так называемый режим “мягкой” накачки, который по своему спектру более близок к солнечной накачке. Режим “мягкой” накачки можно рассматривать как переходный к режиму непрерывной солнечной накачки.

Улучшение достигнутых ранее предельных показателей фуллерен-кислород-йодного лазера иллюстрируется на рис. 14 и рис. 15. На рис. 14 приведена зависимость съема энергии генерации от энергии накачки для двух реализаций макета лазера: без фуллереновой вставки внутри лазерной кюветы и с фуллереновой вставкой. Прочие условия при получении этих двух зависимостей были одинаковыми: давление иодида  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  – 30 Торр, коэффициент отражения выходного зеркала резонатора 78%. Кстати, высокий коэффициент усиления, полученный в процессе генерации, определяемой возбуждением атомарного йода синглетным кислородом, позволяет использовать для достижения более высокой выходной энергии менее плотное выходное зеркало резонатора. На рис. 15 показана зависимость съема энергии генерации от давления иодида  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в лазерной кювете, полученная при зарядном напряжении на лампе накачки 20 кВ и коэффициенте пропускания выходного зеркала резонатора 0,92. Как видно из рисунка, в исследованном диапазоне давлений и при используемой энергии накачки эта зависимость еще сохраняет линейный характер, из чего



**Рис. 14.** Удельная энергия генерации без фуллереновой вставки в лазерной кювете (1) и при ее наличии (2) в зависимости от напряжения питания лампы накачки.



**Рис. 15.** Зависимость удельной энергии генерации от давления рабочего вещества в лазерной кювете.

можно сделать вывод о возможности некоторого дальнейшего увеличения давления иодида с целью получения более высокой выходной энергии генерации.

Анализируя приведенные результаты исследований макета фуллерен-кислород-йодного лазера с новыми фуллереновыми покрытиями, разработанными в процессе этой работы, можно сделать вывод, что применение таких покрытий заметно повысило выходные параметры данного устройства. С учетом полученных результатов можно утверждать, что съём лазерной энергии с единицы объема активной среды доведен до 9 Дж/л. Это почти вдвое превышает прежний результат, который, кстати, был получен при той же энергии накачки, а следовательно КПД

устройства тоже вырос почти вдвое. При этом доля энергии генерации, которая реализуется в процессе возбуждения атомарного йода синглетным кислородом, превышает вклад фотолизной генерации почти в 1,5 раза.

Представленные результаты экспериментов показывают, что с использованием фуллереновых покрытий в традиционном йодном лазере фотолитического типа можно существенно повысить его выходные параметры, включив в работу еще один механизм получения инверсной населенности в активной среде лазера. Однако в свете сделанных ранее выводов, связанных с эффектом частичного “отравления” фуллеренового покрытия йодом внутри лазерной кюветы, эти результаты следует рассматривать лишь как промежуточные, подтверждающие сам факт работоспособности механизма получения синглетного кислорода с выходом его в газовую фазу и с последующим возбуждением атомарного йода. Эти результаты можно использовать при доработке представленной ранее концепции преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе применения фуллерен-кислород-йодного лазера с солнечной накачкой.

### **5. Исследование работы макета фуллерен-кислород-йодного лазера импульсно-периодического действия в режиме замкнутого цикла активной среды со средней выходной мощностью 30 Вт**

Описание условий и конкретных деталей системы для реализации импульсно-периодического режима работы макета лазера уже было частично дано выше, поэтому здесь не будем их подробно рассматривать. Такая система, работающая на базе “теплого” насоса, уже была испытана ранее в режиме замкнутого цикла активной среды как с фотолитической наработкой возбужденного йода, так и с применением механизма возбуждения атомарного йода синглетным кислородом.

Как уже отмечалось, для импульсно-периодического режима работы схемы при использовании фуллерена для возбуждения кислорода с последующей передачей возбуждения атомарному йоду, нарабатанному в процессе фотолиза иодида  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , необходимо не только иметь фуллереновое покрытие внутри лазерной кюветы, но и решить задачу эффективного восполнения в фуллереновом покрытии запасов сорбированного молекулярного кислорода. Для решения этой за-



дачи и организации стабильной и эффективной наработки синглетного кислорода в активной среде лазера применена система подачи молекулярного кислорода в лазерную кювету через пористую структуру фуллеренового покрытия, которая совместно с “тепловым насосом” обеспечивает непрерывность действия лазера в условиях замкнутого цикла активной среды. Так называемая пористая структура фуллеренового покрытия основана на применении пористой подложки, через которую осуществляется подача в активную среду молекулярного кислорода с регулируемым давлением на входе и заданным давлением (не более 0,1 Торр) на выходе из покрытия. Для обеспечения необходимого подпора молекулярного кислорода с наружной поверхности этого покрытия конструкция из фуллереновых подложек вакуумно изолирована от объема активной среды лазерной кюветы. В начальном варианте этой схемы применена система с расходуемым кислородом и выбросом его в атмосферу через регулируемый вентиль с помощью форвакуумного насоса. Такая схема обеспечивает стабильное получение высокой концентрации синглетного кислорода при длительном облучении фуллеренового покрытия светом накачки. В качестве пористой структуры подложки могут быть использованы традиционные пористые материалы, такие как алюминий или титан, которые уже широко используются как пористые структуры в различных технических устройствах.

Используемые в макете лазера система “теплого насоса” и схема энергетического питания лампы накачки способны были обеспечить режим работы лазера с частотой повторения импульсов генерации до 10–15 Гц. Резонатор лазера образован плоскими зеркалами, коэффициент отражения выходного зеркала 0,78. При проведении испытаний в импульсно-периодическом режиме при частоте повторения импульсов накачки 10 Гц, давлении  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , равном 75 Торр, и напряжении на лампе 18 кВ (запасенная энергия 2,4 кДж) была зарегистрирована гистограмма импульсов генерации (рис. 16) со средней мощностью лазерного излучения 30 Вт. Рабочий цикл при проведении испытаний составлял не менее 30 с и ограничивался как некоторой недоработкой системы подачи кислорода в пористую структуру фуллеренового покрытия, так и уже упоминавшимся эффектом “отравления” фуллеренового покрытия йодом. КПД лазера в рассмотренной его реализации составляет пока всего 0,125%, однако, как видно из приведенных

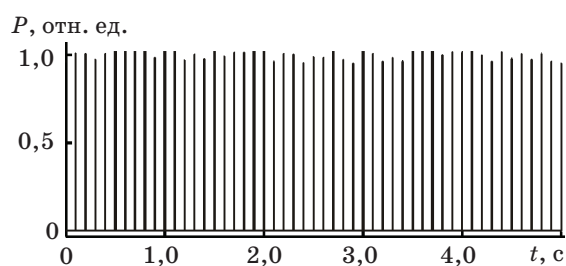


Рис. 16. Гистограмма импульсов генерации.

выше данных, увеличением давления йодида и оптимизацией коэффициента отражения выходного зеркала его значение можно поднять до 0,3–0,4%. Но это еще далеко от значений, которые необходимо получить для эффективной работы устройства преобразования солнечной энергии в лазерное излучение.

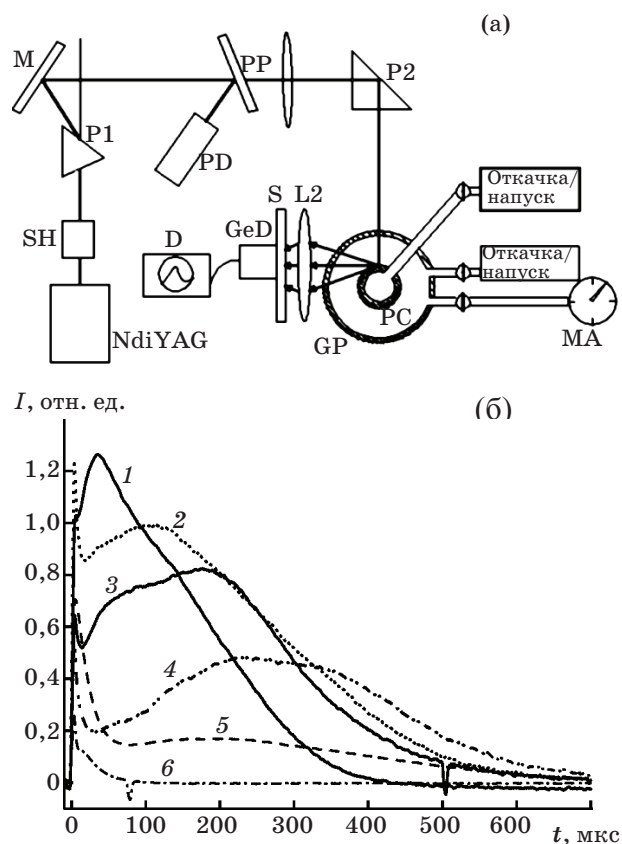
В заключение данного раздела следует отметить, что достигнутое значение КПД получено для имитатора солнечной накачки, а КПД лазера с непосредственной солнечной накачкой, как было показано ранее, примерно в пять раз выше и может достигать при охлаждении фуллеренового покрытия 30%.

## 6. Проведение цикла экспериментальных исследований других типов генераторов синглетного кислорода

Исследования различных типов генераторов синглетного кислорода выполнялись с целью их модернизации и доработки первоначального варианта разрабатываемого устройства для преобразования солнечной энергии в лазерное излучение. При этом основные усилия были сосредоточены в двух отмеченных выше направлениях. Это, во-первых, дальнейшая доработка твердофазного генератора синглетного кислорода на пористой подложке с системой продува кислорода через пористую структуру подложки и фуллеренового покрытия, основная задача которого – наработка синглетного кислорода с последующей транспортировкой его в лазерную камеру, где он используется для возбуждения йода. Цель данного этапа исследований – выбор оптимальной пористой структуры подложки для достижения максимальной эффективности наработки синглетного кислорода, а кроме того, обеспечения надежной временной стабильности этой эффективности. Последнее особенно важно для условий непрерывной солнечной накачки,

когда процессы восполнения запаса кислорода в фуллереновом покрытии осуществляются только с использованием управляемого потока кислорода через пористые структуры подложки и фуллеренового покрытия. Экспериментальные исследования твердофазного генератора синглетного кислорода с поддувом кислорода через пористую подложку проводились с использованием схемы, представленной на рис. 17а. Пористая керамическая структура РС, выполненная в виде цилиндра с внешним диаметром 35 мм и толщиной стенки 4 мм, помещена внутри стеклянного цилиндра диаметром 100 мм. На внешнюю поверхность пористой трубки нанесено фуллереновое покрытие. В системе предусмотрены отдельные каналы откачки и напуска газа как во внутренний объем пористой трубки, так и во внешнее окружающее пространство внутри стеклянного цилиндра с контролем давления в обоих объемах. Для контрольной наработки синглетного кислорода пористая поверхность облучается излучением второй гармоники неодимового лазера. Регистрация люминесценции синглетного кислорода на длине волны 1,268 мкм осуществляется с помощью германиевого фотодиода с узкополосным светофильтром. Зависимость сигнала люминесценции от давления кислорода над фуллереновой поверхностью показана на рис. 17б. Она дает возможность выбора оптимального режима работы устройства для достижения максимальной эффективности генерации синглетного кислорода при заданной интенсивности облучения. Более детальная информация о работе этого устройства будет приведена в отдельной публикации.

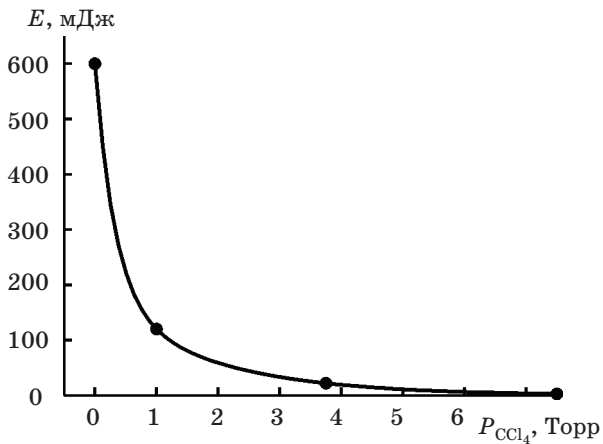
Второе направление связано с продолжением исследований жидкостного варианта генератора синглетного кислорода, а более конкретно, генератора аэрозольного типа. Проведенные ранее исследования жидкостного генератора синглетного кислорода традиционного типа (барботажная схема) на базе раствора фуллерена в  $\text{CCl}_4$ , облучаемого светом накачки, с продувом через него кислорода [16] показали, что по аналогии с СОИЛ в этой системе целесообразно перейти от жидкостных к более эффективным струйным или аэрозольным системам. Активные исследования, проводимые с химическими генераторами синглетного кислорода для СОИЛ, оказались очень плодотворными в плане разработки различных типов этих генераторов с высокой эффективностью наработки синглетного кислорода. Сюда относятся струйные генераторы с центрифугированием, разрабатываемые в



**Рис. 17.** Результаты исследования твердотельного генератора синглетного кислорода. а – схема эксперимента (РС – керамическая трубка с фуллереновым покрытием, Nd:YAG-лазер, SH – генератор второй гармоники; P1, P2 – призмы; L1, L2 – линзы; М – зеркало, PD – калориметр, GeD – фотодиод); б – люминесценция синглетного кислорода при давлении кислорода над поверхностью фуллеренового покрытия 760 (1), 660 (2), 580 (3), 425 (4), 346 (5) и 267 (6) Торр.

Самарском филиале ФИАН [48], и аэрозольные генераторы с центрифугированием, разрабатываемые в Чехии [49]. В работе [50] описана схема генератора с закрученным аэрозольным потоком, в котором достигнут выход синглетного кислорода более 60% при давлении газа на выходе реактора около 100 Торр и скорости газа на выходе реактора 100 м/с.

Естественным и логичным и в данной ситуации является переход от обычной барботажной схемы генератора синглетного кислорода на базе фуллереносодержащих наноструктур с оптической накачкой к более эффективным схемам реакторов струйного или аэрозольного типа с использованием центрифугирования для повышения интенсивности процессов тепло- и массообмена между жидкой и газовой фазами



**Рис. 18.** Зависимость энергии генерации от давления паров  $\text{CCl}_4$  в лазерной кювете.

реагентов. При этом данные схемы могут обеспечить не только более высокую концентрацию полученного газообразного синглетного кислорода по сравнению с барботажной схемой, но и более надежное отделение его от жидкой фракции используемого растворителя. Так, в частности, при использовании жидкостного генератора на базе раствора фуллерена  $\text{C}_{60}$  в  $\text{CCl}_4$  вопрос о защите лазерной кюветы от паров  $\text{CCl}_4$  весьма актуален. Они заметно уменьшают энергию генерации лазера, что видно из рис. 18, на котором приведена зависимость выходной энергии фотолитического йодного лазера от давления паров  $\text{CCl}_4$  в лазерной кювете. При проведении этих измерений использовался исследуемый макет йодного лазера, из которого была удалена фуллереновая вставка.

### Заключение

В результате проведенных исследований разработан и изготовлен макет фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой имитатором солнечного излучения на базе новых модифицированных фуллереновых покрытий. Лазер может работать как в режиме однократных импульсов, так и в импульсно-периодическом режиме на частоте повторения импульсов 10–15 Гц. При частоте повторения импульсов 10 Гц в этом лазере достигнута средняя мощность излучения генерации на уровне 30 Вт при удельном энергопотреблении в каждом импульсе 9 Дж/л, тогда как предыдущий прототип позволял получать энергопотребление лишь до 5,5 Дж/л. Сравнительные исследования генерации макета лазера с фуллереновым покрытием и без него показали, что вклад в общую

энергию генерации от возбуждения атомарного йода, обусловленного процессами наработки синглетного кислорода при его взаимодействии с возбужденным фуллереном, существенно вырос и заметно превысил фотолизный вклад, в то время как в разработанном ранее макете фотолизный и фуллереновый компоненты в импульсе генерации равны. Эти результаты являются рекордными для этого типа лазера.

Однако, несмотря на серьезные достигнутые в работе результаты исследований и конкретных разработок, по-видимому, еще нельзя признать в достаточной степени решенной задачу эффективного преобразования солнечной энергии в лазерное излучение на базе фуллерен-кислород-йодного лазера. Эта задача настолько серьезная и объемная, что она, естественно, не может быть решена в полном объеме за относительно короткий срок. В то же время выполнение этой работы позволило существенным образом приблизиться к пониманию многих аспектов этой проблемы, решение которой настоятельно необходимо в плане освоения энергетических ресурсов такого природного источника, каким является Солнце. Естественно, что решение этой задачи осуществляется широким фронтом, включающим в себя очень многие направления – от обычных нагревательных систем с различного рода концентраторами солнечной энергии до фотоэлектрических систем преобразования солнечного света в электроэнергию. Среди этих направлений методы преобразования солнечной энергии в лазерное излучение пока заметно уступают по эффективности преобразования фотоэлектрическим системам, но они обладают другим неоспоримым преимуществом, которое связано с доставкой энергии потребителю, который может находиться на достаточно больших расстояниях от места размещения солнечной электростанции. Именно поэтому идеология передачи энергии с помощью лазерного излучения, базирующаяся на разработке различных типов лазеров с солнечной накачкой, оказалась в центре внимания многих исследователей самых разных стран, прежде всего США и Японии. В частности, в работах [17, 18] уже реализован Nd:YAG-лазер с солнечной накачкой с выходной мощностью излучения 24 Вт. Этот уровень авторы рассчитывают увеличить сначала до 150–200 Вт, а в перспективе до 1 кВт. На фоне этих данных достигнутая в рамках нашей работы средняя мощность излучения (30 Вт) фуллерен-кислород-йодного лазера с накачкой импульсной ксеноновой лампой в качестве имитатора солнечной накачки, пред-

ставляется вполне сопоставимой с уровнем последних достижений в данной области. При этом не следует забывать, что для всех твердотельных лазеров одной из основных проблем является отвод тепла от лазерных элементов. Для газовой активной среды фуллерен-кислород-йодного лазера эта проблема столь актуальной не является. И в этом несомненное преимущество данного лазера. Кроме того, газовые лазеры позволяют использовать при работе большие объемы среды, что важно для получения больших мощностей генерации, необходимых для систем преобразования солнечной энергии.

Представленная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-16931-а, № 06-02-08063-офи, № 08-03-00496-а) и Федерального Агентства по науке и инновациям РФ (ГОСК № 02.516.11.6140).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж.И. Новая энергетика // Вестник энергосбережения южного Урала. 2003. № 3. С. 10–12.  
Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 8. С. 937–948.
2. Young C.G. A Sun-Pumped cw One-Watt Laser // Appl. Opt. 1966. V. 5. № 6. P. 993–997.
3. Козлов Н.А., Мак А.А., Седов Б.М. Твердотельные ОКГ с накачкой солнечным излучением // ОМП. 1966. № 11. С. 25–29.
4. Lee J.H., Weaver W.R. A solar simulator-pumped atomic iodine laser // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. № 2. P. 137–139.
5. Залесский В.Ю., Ершов Л.С., Кокушкин А.М., Поликарпов С.С. Непрерывная генерация фотодиссоциативного йодного лазера // Квант. электрон. 1981. Т. 8. С. 830–837.
6. De Young R.J., Weaver W.R. Low-threshold solar-pumped laser using  $C_2F_5I$  // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. № 7. P. 369–370.
7. Залесский В.Ю. Йодный лазер с солнечной накачкой // Квант. электрон. 1983. Т. 10. С. 1097–1107.
8. Choi S.H., Lee J.H., Meador W.E., Conway E.J. A 50-kW Module Power Station of Directly Solar-Pumped Iodine Laser // Trans. of the ASME. J. Sol. Energy Eng. 1997. V. 119. P. 304–315.
9. Brandt O. Photokatalytischer Sauerstoff-Jod-Laser – ein neues Konzept auf Fullerenbasis // Laser und Optoelektronik. 1994. V. 26. № 3. P. 68–70.
10. Мак А.А., Данилов О.Б., Белоусова И.М. Способ получения генерации стимулированного излучения на атомах йода // Патент РФ № 2181224. 2000.
11. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Данилов О.Б., Киселев В.М., Крисько А.В., Мак А.А., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. Лазерная генерация йода в системе фуллерен-кислород-йод // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. С. 888–890.
12. McDermott W.E., Pchelkin N.R., Bernard D.J., Bousek R.R. The electronic transition chemical laser // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. № 8. P. 469–473.
13. Bernard D.J., McDermott W.E., Pchelkin N.R., Bousek R.R. Efficient operation of a 100-W transverse-flow oxygen-iodine chemical laser // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. № 1. P. 40–41.
14. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Руани Ж., Замбони Р., Талиани К. Влияние кислорода и длины волны возбуждения на фотOLUMИНЕСЦЕНЦИЮ пленки фуллерена // ЖПС. 1992. V. 57. № 5–6. С. 489–492.
15. Kodymova J., Spalek O., Lunak S., Juha L., Hamplova V. Investigation of possibility of  $O_2(^1\Delta_g)$  generation by photodynamic effect in solid-gas system: An opportunity for oxygen-iodine laser? // Proc. SPIE. 1996. V. 2767. P. 245–251.
16. Багров И.В., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Данилов О.Б., Ермаков А.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н. Процессы генерации синглетного кислорода на основе фуллеренсодержащих сред. Часть 2. Фуллеренсодержащие растворы // Квант. электрон. 2008. Т. 38. С. 286–293.
17. Yabe T., Ohkudo T., Uchida S., Yoshida K., Nakatsuka M., Funatsu T., Mabuti A., Oyama A., Nakagawa K., Oishi T., Daito K., Behgol B., Nakayama Y., Yoshida M., Motokoshi S., Sato Y., Baasanash C. High-efficiency and economical solar-energy-pumped laser with Fresnel lens and chromium codoped medium // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 261120-1(3).
18. Saiki T., Motokoshi S., Imasaki K., Fujita H., Nakatsuka M., Izawa Y., Ymanaka C. Oscillation Property of Rod-Type Nd/Cr: YAG Ceramic Lasers with Quasi Solar Pumping // Laser and Electro-Optics. 2007. 6–11 May. P. 1–2.
19. Krupke W.F., Beach R.J., Kanz V.K., Payne S.A., Early J.T. New class of cw high-power diode-pumped alkali lasers // Proc. SPIE. 2004. V. 5448. P. 7–17.
20. Baker H.J., King T.A. Repetitively pulsed iodine laser with thermal gas flow cycle // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. V. 14. P. 1367–1376.
21. 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. 171–179.
22. Arbogast J.W., Darmanyan A.P., Foote C.S., Rubin Y., Diederich F.N., Alvarez M.M., Anz S.J., Whetten R.L. Photophysical Properties of  $C_{60}$  // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 11–12.

23. *Разумовский С.Д.* Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
24. *Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B., Ermakov A.V., Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Sosnov E.N.* Gases sorption and photodesorption on/from solid-state fullerene and fullerene-like adsorbents // *Proc. SPIE.* 2007. V. 6613. P. 661317–23.
25. *Юрышев Н.Н.* Кислородно-йодный лазер с химической накачкой // *Квант. электрон.* 1996. Т. 23. С. 583–600.
26. *Derwent R.G., Thrush B.A.* The radiative lifetime of the metastable iodine atom  $I(5^2P_{1/2})$  // *Chem Phys. Lett.* 1971. V. 9. P. 591–592.  
*Derwent R.G., Thrush B.A.* Excitation of Iodine by Singlet Molecular Oxygen // *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* 1972. V. 68. P. 720–728.
27. *Ismail I.M.K., Rodgers S.L.* Comparisons between fullerene and forms of well-known carbons // *Carbon.* 1992. V. 30. № 2. P. 229–239.
28. *Kaneko K., Shimizu K., Suzuki T.* Intrapore field-dependent micropore filling of supercritical  $N_2$  in slit-shaped micropores // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 11. P. 87058711.
29. *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Ермаков А.В., Киселев В.М., Соснов Е.Н.* Адсорбция кислорода фуллеренами и углеродными наноструктурами // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. С. 1847–1855.
30. *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Ермаков А.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н.* Процессы генерации синглетного кислорода на основе фуллеренсодержащих сред. Часть 1. Фотоадсорбция синглетного кислорода с фуллеренсодержащих поверхностей // *Квант. электрон.* 2008. Т. 38. С. 280–285.
31. *Данилов О.Б., Белоусова И.М., Мак А.А., Белоусов В.П., Гренишин А.С., Киселев В.М., Крисько А.В., Муравьева Т.Д., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н.* Фуллерен-кислород-йодный лазер (FOIL). Физические принципы // *Оптический журнал.* 2003. Т. 70. № 12. С. 79–86.
32. *Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B., Ermakov A.V., Kiselev V.M., Kris'ko A.V., Murav'eva T.D., Ponomarev A.N., Sosnov E.N.* Singlet oxygen generator on base of solid-state fullerene-containing structures for fullerene-oxygen-iodine laser design: physical principles // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5777. P. 277–280.
33. *Пономарев А.Н., Никитин В.А.* Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа. Патент РФ № 2196731. 2000.
34. *Багров И.В., Белоусова И.М., Ермаков А.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н.* Влияние кислорода и йода на оптические и магнитные свойства фуллерена  $C_{60}$  // *Опт. и спектр.* 2009.
35. *Mitzner R., Campbell E.E.B.* Optical emission studies of laser desorbed  $C_{60}$  // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 2445–2453.
36. *Рэди Дж.* Действие мощного лазерного излучения. М.: Мир, 1974. 450 с.
37. *Knochenmuss R.* A quantitative model of ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization // *J. Mass Spectrom.* 2002. V. 37. № 8. P. 867–877.
38. *Campbell E.E.B., Hansen K., Heden M., Kjellberg M., Bulgakov A.V.* Ionisation of fullerenes and fullerene clusters using ultrashort laser pulses // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2006. V. 5. P. 1183–1189.
39. *Tanaka K.* The Origin of Macromolecule Ionization by Laser Irradiation (Nobel Lecture) // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003. № 42. P. 3860–3870.
40. *Harris P.J.F.* Carbon nanotubes and related structures. New materials for the twenty-first century. Cambridge University Press, 1999. 336 с.
41. *Вейнгер А.И., Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Попов В.В., Гордеев С.К., Гречинская А.В.* Электрофизические исследования пористых углеродных материалов, полученных из порошка карбида кремния // *Физика твердого тела.* 2003. V. 45. С. 1141–1150.
42. *Ohno T.R., Kroll G.H., Weaver J.H., Chibante L.P.F., Smalley R.E.* Doping of  $C_{60}$  with iodine // *Nature.* 1992. V. 355(6359). P. 401–401.
43. *Grigoryan L.S., Tokumoto M.* New iodine containing polymers of  $C_{60}$ : synthesis, characterization and magnetic properties // *Solid State Commun.* 1995. V. 96. P. 523–528.
44. *Lyubovskaya R.N., Konarev D.V., Yudanova E.I., Roschupkina O.S., Shul'ga Yu.M., Semkin V.N., Graja A.* Iodine doping of  $C_{60}$  charge transfer complexes // *Synth. Met.* 1997. V. 84(1). P. 741–742.
45. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. С. 45.
46. *Макарова Т.Л.* Магнитные свойства углеродных структур // *Физика и техника полупроводников.* 2004. Т. 38. С. 641–664.
47. *Багров И.В., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Киселев В.М., Муравьева Т.Д., Соснов Е.Н.* Фотоиндуцированное тушение люминесценции синглетного кислорода в растворах фуллеренов // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 102. С. 1847–1854.
48. *Nikolaev V.D., Svistun M.I., Zagidullin M.V., Hager G.D.* Efficient chemical oxygen-iodine laser powered by a centrifugal bubble singlet oxygen generator // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 231102–231102(2).
49. *Spalek O., Hruby J., Jirasek V., Censky M., Kodimova J., Piskova I.* Advanced spray generator of singlet oxygen // *Proc. SPIE.* 2007. V. 6346. P. 63460C-1(9).
50. *Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П.* Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком // *Квант. электрон.* 2002. Т. 32. С. 490–494.
51. *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.* 2009.