

Фотоника катионных симметричных полиметиновых красителей при лазерном возбуждении

В.А.Светличный, Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, И.Н.Лапин, Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко

Получена эффективная генерация в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра на растворах симметричных полиметиновых красителей индолиенинового ряда (индоцианины) при накачке излучением второй гармоники Nd^{3+} : YAG-лазера (532 нм) и эксимерного XeCl-лазера (308 нм) в полосу как первого (длинноволнового), так и высших электронных переходов. Квантовый КПД генерации при УФ возбуждении достигает 37%. Показано, что данные красители могут также ограничивать мощность излучения этих источников. Особенно эффективно исследуемые полиметины ограничивают мощность излучения второй гармоники, достигая при мощности возбуждения 100 МВт/см² высокого для органических красителей коэффициента ослабления – 14. На основании исследования спектров наведенного поглощения методом наносекундного флеш-фотолиза установлено, что лимитирующее действие симметричных индоцианинов происходит по механизму насыщенного обратимого поглощения в канале синглетных состояний. Показано, что ограничивающая способность полиметинов сильно зависит от их строения.*

Ключевые слова: лазерное возбуждение, полиметиновые красители, фотопроцессы.

1. Введение

Полиметиновые красители интересны с точки зрения как фундаментальных исследований особенностей протекания фотопроцессов в этих молекулах, так создания активных сред перестраиваемых лазеров в ближнем ИК диапазоне спектра [1–3], пассивных затворов лазеров и других устройств квантовой электроники [4] и оптоэлектроники [5].

Для ряда соединений этого класса показано, что они имеют сильное поглощение из возбужденных состояний (transient-state absorption – TSA) в видимом диапазоне спектра с сечением $\sim 7 \times 10^{-16}$ см², сравнимым с сечением поглощения из основного состояния [6–9]. Это приводит к тому, что некоторые полиметиновые красители могут быть использованы для создания лимитеров оптического излучения, работающих по механизму обратимого насыщенного поглощения (reverse saturated absorption – RSA). В этом случае сечение поглощения молекул из возбужденных состояний превышает сечение поглощения из основного состояния.

Целью настоящей работы явилось исследование фотопроцессов, протекающих в ряду катионных симметричных полиметиновых красителей 1–5 при лазерном возбуждении. Структурные формулы исследованных

красителей представлены на рис.1. Соединения 1–3 приведены в каталогах лазерных красителей под шифрами НИС, НИДС и НИТС соответственно.

В спектрах поглощения красителей 1–5 наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения в УФ области спектра и сильноинтенсивные – в видимой или ближней ИК области. Они обусловлены разными электронными переходами. Первый электронный переход ($S_0 \rightarrow S_1$) поляризован вдоль длинной оси молекулы и отвечает за длинноволновую полосу поглощения. Вторым и последующими ($S_0 \rightarrow S_n$) переходы в ее высшие возбужденные состояния [7] в зависимости от строения красителя имеют различную поляризацию и локализованы в УФ области спектра. Несмотря на то что большинство этих переходов, как и $S_0 \rightarrow S_1$ переход, относится к $\pi - \pi^*$ -типу, их вероятность на один-два порядка меньше, чем у последнего [7]. Спектры поглощения красителей 1–3, иллюстрирующие вышесказанное, представлены на рис.2.

Изменение химического строения хромофора катионных симметричных красителей позволяет в широких пределах изменять спектрально-люминесцентные свойства $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода [7, 10]. Например, удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу в ряду соединений 1–3 приводит к закономерному батохромному (коротковолновому) сдвигу полосы поглощения и люминесценции на 100 нм (рис.2, [7]). Батохромные сдвиги достигаются также при циклизации полиметиновой цепи каркасным метиленовым мостиком (на 36 нм при переходе от красителя 3 к красителю 4) и при бензанизации концевых гетероциклических групп (на 40 нм при переходе от красителя 2 к красителю 5). С одной стороны, этот путь может быть использован при необходимости сместить генерацию в длинноволновую область, но, с другой стороны, в этом случае полоса поглощения красителя удаляется от длины волны широко распространенной и эффективной накачки – второй гармоники Nd^{3+} : YAG-лазера. В связи с этим привлекательным является то, что изменение строения хромофора красителей

В.А.Светличный. Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д.Кузнецова, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: svet@elefot.tsu.ru

Т.Н.Копылова. Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д.Кузнецова, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1

Г.В.Майер, И.Н.Лапин. Томский государственный университет, Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: rector@tsu.ru, ivan@public.tsu.ru

Н.А.Деревянко, А.А.Ищенко. Институт органической химии НАНУ, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 5; e-mail: nadiyad@i.com.ua, alexish@i.com.ua

Поступила в редакцию 23 июня 2006 г.

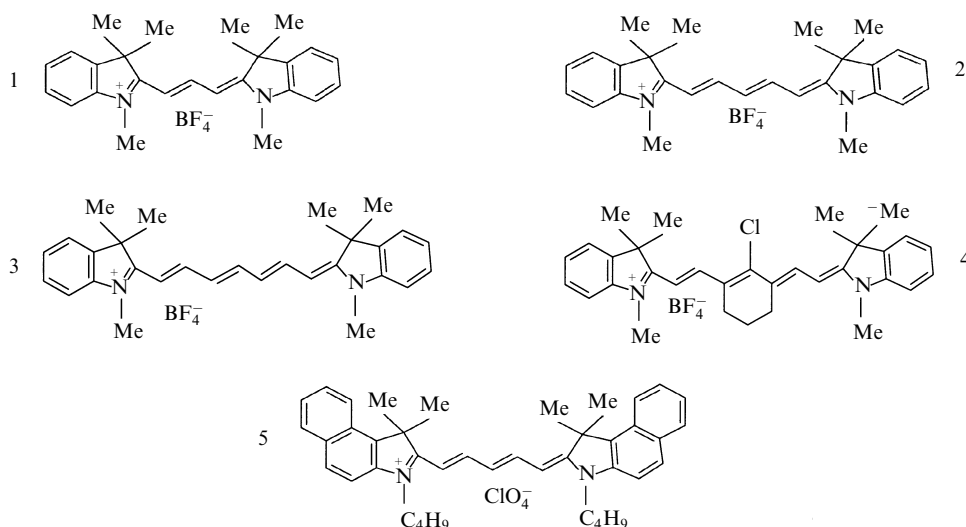


Рис.1. Структурные формулы исследованных молекул.

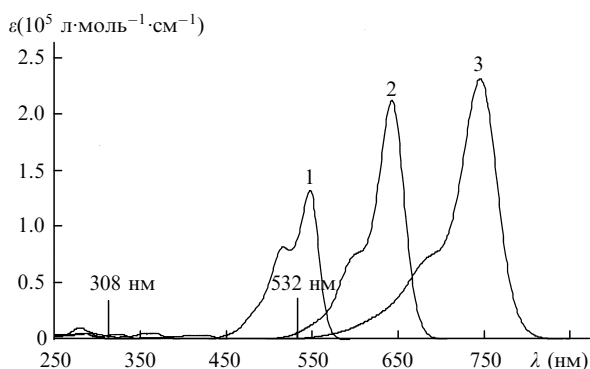


Рис.2. Спектры поглощения соединений 1–3 (указаны длины волн излучения лазеров накачки, используемых в работе); ϵ – молярный коэффициент экстинкции.

1–5 слабо влияет на положение и интенсивность $S_0 \rightarrow S_n$ -перехода (рис.2). Поскольку излучение XeCl^* -лазера попадает в область именно этих переходов, то важно выяснить, можно ли эффективно заселить S_1 -состояние за счет релаксационных процессов $S_n \rightarrow S_1$ при накачке красителей излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм. С этой целью в настоящей работе исследованы фотофизические процессы в молекулах красителей 1–5 с участием их высших возбужденных состояний.

2. Эксперимент

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства соединений 1–5 в различных растворителях, а также их нелинейно-оптические свойства при возбуждении излучением XeCl^* -лазера и второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера.

Схема экспериментальной установки для исследования генерационных свойств растворов красителей приведена на рис.3. Использовался поперечный вариант накачки, резонатор был образован глухим зеркалом и гранью кюветы. Длина кюветы составляла 1 см, длина резонатора – 1.5 см. Концентрации всех красителей при исследовании их генерационных характеристик составляли 10^{-3} моль/л. Излучение лазеров фокусировалось линзами на переднюю грань кюветы, поперечное сечение пучка накачки представляло собой прямоугольник с размерами 0.1×1 см, что обеспечивало плотность мощности

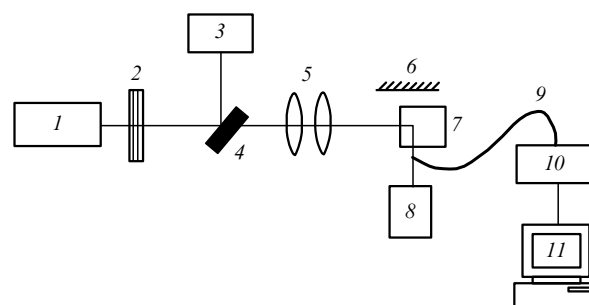


Рис.3. Экспериментальная установка для исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств органических молекул: 1 – XeCl^* - или $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер; 2 – система неселективных светофильтров; 3 – калориметр КТП-2; 4 – светоделительная пластина; 5 – система линз; 6 – алюминиевое зеркало; 7 – кювета с раствором красителя; 8 – калориметр ИМО-2Н; 9 – оптоволокно; 10 – спектрометр; 11 – персональный компьютер.

возбуждающего излучения 25–30 $\text{МВт}/\text{см}^2$. Для накачки использовались два лазера со следующими параметрами:

1. XeCl^* -лазер: $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм, $\tau_{1/2} = 12$ нс, $E_{\text{pulse}} = 30$ мДж, $f = 1 - 4$ Гц.

2. $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер: $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм, $\tau_{1/2} = 15$ нс, $E_{\text{pulse}} = 30$ мДж, $f = 1 - 4$ Гц.

Для изучения нелинейно-оптических свойств выбранных молекул исследовалась зависимость пропускания их растворов от плотности мощности возбуждающего излучения указанных выше лазеров. Схемы экспериментальных установок приведены на рис.4.

С целью создания необходимой плотности мощности возбуждающего излучения в кювете лазерный пучок фокусировался длиннофокусными линзами (две скрещенные цилиндрические линзы с $F_5 = 600$ мм и $F_6 = 250$ мм при возбуждении XeCl^* -лазером и сферической линзой с $F = 600$ мм в случае возбуждения $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазером) в середину кварцевой кюветы длиной 5 мм с исследованными растворами. Кювета находилась в сходящемся пучке, поперечный размер падающего пучка составлял около 1 мм и на длине кюветы изменялся не более чем на 10%. Для повышения однородности распределения интенсивности падающего излучения пучок диафрагмировался, поперечный профиль пучка имел форму колокола. Начальное пропускание растворов исследованных молекул на длине волны возбуждающего излучения состав-

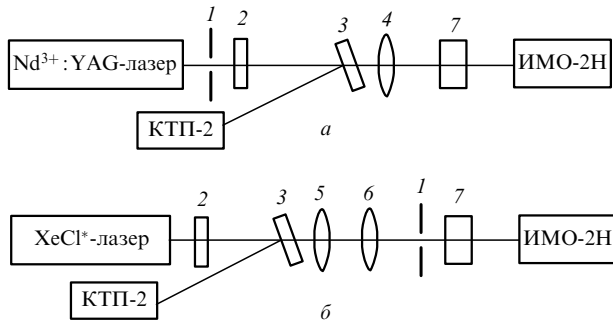


Рис.4. Схемы экспериментальной установки для исследования нелинейного поглощения молекул при возбуждении излучением второй гармоники Nd^{3+} :YAG-лазера (а) и XeCl^* -лазера (б):

1 – диафрагма; 2 – неселективные светофильтры; 3 – светоделительная пластина; 4 – сферическая линза с $F = 600$ мм; 5, 6 – цилиндрические линзы с $F_5 = 600$ мм и $F_6 = 250$ мм; 7 – кювета с исследуемым раствором; КТП-2 и ИМО-2Н – калориметры.

ляло 70 %. Интенсивность возбуждающего излучения изменялась нейтральными светофильтрами от 2–5 до 200 МВт/см². При мощном УФ возбуждении (излучением XeCl^* -лазера) учитывалось нелинейное поглощение растворителя, которое вычиталось из суммарного поглощения раствора.

Контроль энергии излучения осуществлялся с помощью калориметров ИМО-2Н и КТП-2, погрешность измерения пропускания составляла не более 10 %.

В качестве количественной характеристики нелинейного поглощения исследованных молекул был выбран коэффициент ослабления K_W , величина которого рассчитывалась из соотношения

$$K_W = T_0/T_W, \quad (1)$$

где T_0 – линейное пропускание исследуемой среды на длине волны возбуждающего излучения, измеренное на спектрофотометре; T_W – пропускание при определенной мощности W возбуждающего излучения.

Кроме того, исследовались спектры наведенного поглощения приведенных полиметиновых красителей из возбужденного состояния с использованием установки лазерного флеш-фотолиза с наносекундным разрешени-

ем [11]. Растворы полиметиновых красителей возбуждались сфокусированным при помощи цилиндрических линз импульсным излучением эксимерного XeCl^* -лазера с плотностью мощности 20 МВт/см², что позволяло эффективно заселять возбужденные состояния исследуемых молекул. В качестве зондирующего (пробного) излучения использовалась флуоресценция растворов ряда органических флуорофоров. Возбуждение флуоресценции осуществлялось тем же эксимерным XeCl^* -лазером. Таким образом, отпадала необходимость в синхронизации возбуждающего и пробного пучков. Оптическая линия задержки (1–40 нс) позволяла разделять короткоживущее поглощение, существующее только во время действия импульса накачки ($S_1 \rightarrow S_n$), и долгоживущее (например, $T_1 \rightarrow T_n$). Плотность энергии импульса зондирующего излучения не превышала 1 мкДж/см². Регистрация спектров осуществлялась при помощи лазерного спектрометра («Ангстрем», Новосибирск) на основе ПЗС-линейки, сопряженного с персональным компьютером. Установка позволяла исследовать наведенное поглощение в спектральном диапазоне 350–650 нм.

Наведенное поглощение на определенной длине волны λ оценивалось через оптическую плотность $D(\lambda)$ по формуле

$$D(\lambda) = \lg \frac{I_{\text{nex}}(\lambda)}{I_{\text{ex}}(\lambda)}, \quad (2)$$

где $I_{\text{nex}}(\lambda)$ и $I_{\text{ex}}(\lambda)$ – интенсивности зондирующего излучения с длиной волны λ , прошедшего через невозбужденный и возбужденный образцы.

3. Обсуждение полученных результатов

Полученные результаты приведены в табл.1, 2 и на рис.5–7. Прежде всего следует отметить, что исследованные полиметиновые красители многофункциональны: они генерируют лазерное излучение при накачке УФ и видимым излучением в ближнем ИК диапазоне спектра, а также ограничивают мощное лазерное излучение XeCl^* -лазера и второй гармоники Nd^{3+} :YAG-лазера. Эффективность этих процессов, как и следовало ожидать, в значительной степени зависит от строения молекул и условий возбуждения.

Табл.1. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства полиметиновых красителей.

| Соединение | Растворитель | λ_a (нм) | λ_p (нм) | $\lambda_{п1}$ (нм) | $\lambda_{п2}$ (нм) | $\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм | | | | $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм | | | | |
|------------|--------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---|-------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | | | | | | ε (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹) | φ_p | k (см ⁻¹) | λ_{las} (нм) | η (%) | η_q (%) | $P_{0.5}$ (Дж/см ²) | k (см ⁻¹) | λ_{las} (нм) |
| 1 | этанол | 545 134000 | 565 0.03 | 609 | 609 | 6.9 | 608 | 1.9 | 4 | – | 187.4 | 608 | 20 | 23 |
| 2 | ацетонитрил | 638 211000 | 661 0.28 | 715 | 687 | 7.8 | 721 | 13 | 30 | 32 | 14.3 | 721 | 18 | 24 |
| 3 | ПК | 744 217000 | 784 0.28 | 841 | 806 | 15.9 | 848 | 12 | 33 | 68 | 4.2 | 845 | 3.5 | 5.7 |
| 4 | ПК | 780 250000 | 812 | 865 | 831 | 16.8 | 875 | 13 | 37 | 86 | 2.4 | 870 | 1.2 | 1.9 |
| 5 | ПК | 678 180000 | 710 0.15 | 765 | 725 | 15 | 779 | 10 | 25 | 72 | 7 | 777 | 3.5 | 5.1 |

Примечание: $\lambda_{п1}$, $\lambda_{п2}$ – длины волн максимумов полос лазерно-индуцированной флуоресценции, регистрируемой под углом 90° к возбуждающему излучению и фронтально соответственно; k – коэффициент поглощения на длинах волн возбуждающего излучения; η и η_q – энергетический и квантовый КПД генерации соответственно; $P_{0.5}$ – ресурс работы активной среды (интегральная энергия накачки в единицу объема, приводящая к падению КПД в 2 раза); соединение 5 приведено для сравнения и подробно исследовано нами ранее [9]; ПК – пропиленкарбонат.

3.1. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства

Как видно из табл.1 и рис.2, исследованные катионные симметричные полиметиновые красители интенсивно поглощают свет (молярный коэффициент экстинкции ϵ имеет порядок 10^5 л·моль⁻¹см⁻¹) в спектральной области 545–780 нм. Соединения флуоресцируют в диапазоне 565–812 нм, квантовый выход ϕ_f флуоресценции изменяется от 0.03 до 0.30. Стоксов сдвиг в молекулах симметричных красителей невелик (500–700 см⁻¹), что приводит к значительному перекрытию спектров поглощения и флуоресценции, особенно в концентрированных растворах. Это хорошо видно из рис.5, где для примера представлены спектры поглощения и люминесценции полиметинового красителя 2. При увеличении концентрации от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л максимумы полос флуоресценции сдвигаются в длинноволновую область. При этом спектры поглощения растворов исследуемых красителей остаются без изменений. Следовательно, наблюдаемые концентрационные эффекты в спектрах люминесценции не связаны с ассоциацией молекул красителей 1–5. Эксимеры в условиях данного эксперимента также не образуются. Об этом свидетельствует отсутствие широких бесструктурных полос люминесценции со значительным стоксовым сдвигом. Поэтому наиболее вероятным объяснением концентрационных эффектов является реабсорбция. У индоцианинов 1–5 она существенно выражена из-за малых стоксовых сдвигов вследствие близости электронного строения в основном и возбужденном состояниях у симметричных красителей. Реабсорбция проявляется не только в длинноволновом сдвиге полосы флуоресценции, но и в изменении ее формы (рис.5).

В зависимости от геометрии возбуждения сдвиг полос люминесценции различен и может превышать 50 нм относительно исходного спектра флуоресценции. Так, длина волны λ_{fl} максимума полосы флуоресценции красителя 2 (рис.5) при концентрации 10^{-6} моль/л равна 661 нм и не зависит от геометрии возбуждения и сбора излучения флуоресценции. При концентрации красителя 10^{-3} моль/л спектры флуоресценции (λ_{fl1} , λ_{fl2}) значительно смещаются в красную область. При этом форма спектров и величина длинноволнового сдвига сильно зависят от геометрии регистрации флуоресценции. Наибольшее влияние на регистрируемые спектры флуоресценции концентрированных растворов реабсорбция оказывает в случае регистрации флуоресценции перпендикулярно возбуждающему пучку ($\lambda_{fl1} = 715$ нм). При фронтальной

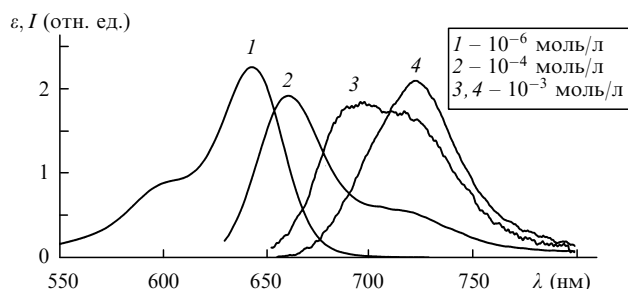


Рис.5. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2–4) полиметинового красителя 2 в полипропиленкарбонате при различных концентрациях: флуоресценция при линейном возбуждении на спектрофлуориметре CM2203 (2), а также лазерно-индуцированная флуоресценция в случае возбуждения излучением ХеСl*-лазера (регистрация фронтально (3) и под углом 90° к направлению распространения возбуждающего излучения (4)).

регистрации (так называемый метод на отражение) это влияние менее значительно, поскольку в основном регистрируется флуоресценция переднего слоя возбужденных молекул в кювете ($\lambda_{fl2} = 687$ нм).

Большие спектральные сдвиги полос флуоресценции и генерации из-за реабсорбции наиболее подробно изучены для растворов родаминов. Так, в [12] исследования влияния концентрации и геометрии возбуждения на спектры суперфлуоресценции родамина 6Ж выявили значительную трансформацию спектра излучения вследствие реабсорбции. У полиметинов 1–5 подобные эффекты выражены еще сильнее, что можно объяснить значительно более высокими значениями сечения поглощения их молекул по сравнению с родаминами и меньшими стоксовыми сдвигами.

Все исследованные полиметиновые красители генерируют лазерное излучение при накачке как второй гармоникой Nd³⁺:YAG-лазера, так и излучением ХеСl*-лазера, хотя они попадают в полосы разных электронных переходов красителя. В первом случае возбуждается первый переход ($S_0 \rightarrow S_1$), а во втором, в зависимости от строения молекулы, переход на второе или другие вышележащие синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_n$) [7]. Лазерное излучение молекул исследованного ряда лежит в области 608–870 нм (в зависимости от их строения), энергетическая эффективность преобразования излучения (КПД) при накачке УФ излучением с длиной волны 308 нм для соединений 2–4 составляет 12%–13%, квантовый КПД равен 30%–37%. Это указывает на то, что быстрая внутренняя $S_n \rightarrow S_1$ -конверсия играет положительную роль в обеспечении генерации из S_1 -состояния при возбуждении УФ лазером и позволяет получить эффективную генерацию в ближнем ИК диапазоне, т. е. с большим красным сдвигом относительно длины волны накачки красителей 1–5, несмотря на сильное различие в положении их длинноволновых полос поглощения.

Ресурс работы (интегральная энергия накачки в единицу объема, приводящая к падению КПД в 2 раза) при накачке УФ излучением составляет 30–86 Дж/см³. Для соединений с гибким полиметиновым хромофором (наиболее уязвимой к действию светового излучения частью молекулы), излучающих в ИК диапазоне при накачке УФ излучением, это хорошая фотостабильность [4], которая открывает новые перспективы практического применения красителей в качестве лазерно-активных сред (для сравнения: ресурс работы активной среды на основе одного из наиболее фотохимически стабильных лазерных красителей с жестко закрепленным хромофором – родамина 6Ж, широко используемого в перестраиваемых лазерах, при УФ возбуждении составляет 100 Дж/см³).

При накачке второй гармоникой Nd³⁺:YAG-лазера эффективность генерации соединения 2 равна 18%, а соединений 3 и 4 – 3.5% и 1.2%. Показательно, что два последних соединения генерируют излучение, несмотря на малые сечения поглощения для их длинноволновых электронных переходов на длине волны возбуждения, обеспечивающие в условиях данного эксперимента коэффициент поглощения k всего лишь 2–4 см⁻¹, в то время как для эффективной генерации необходимо, чтобы этот коэффициент был равен 10–15 см⁻¹.

Особое внимание обращает на себя соединение 1: при квантовом выходе флуоресценции ~ 0.03 оно генерирует излучение ($\lambda_{las} = 608$ нм) и при УФ возбуждении излучением ХеСl*-лазера ($\lambda_{ex} = 308$ нм), и при возбуждении ви-

димым излучением второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$). В первом случае КПД составляет 1.9 % (очевидно, из-за малого коэффициента поглощения, $k = 6.9 \text{ см}^{-1}$), во втором – 20 %. Возбуждающее излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$ попадает практически в максимум полосы поглощения этого соединения, что позволяет ему эффективно генерировать излучение даже при маленьком квантовом выходе флуоресценции. Подобную ситуацию мы наблюдали для молекулы стильбена: при возбуждении в максимуме длинноволновой полосы поглощения (308 нм) и достаточной плотности мощности возбуждающего излучения стильбен генерировал излучение при квантовом выходе флуоресценции всего 0.03 [13].

Отличительной особенностью симметричных индоцианинов является длинноволновый сдвиг полосы генерации относительно спектров флуоресценции разбавленных растворов вследствие влияния реабсорбции из-за значительного перекрытия спектров поглощения и флуоресценции. Генерация возникает вблизи максимума полосы флуоресценции концентрированного раствора красителя, измеренной в той же геометрии – поперечная схема возбуждения (см. табл.1).

Наличие сильного перекрытия полос поглощения и флуоресценции не позволяет увеличить концентрацию для соединений 3 и 4, поскольку при этом значительно падает излучательная способность среды из-за реабсорбции и возможного проявления других механизмов концентрационного тушения [7], обсуждение которых выходит за рамки данной работы.

Таким образом, исследованные полиметиновые красители являются достаточно хорошими активными средами лазеров ближнего ИК диапазона спектра, представляющего интерес для различных технологических применений и медицины [14], при накачке как в видимой, так и в УФ области. Представляется необходимым продолжить исследования генерационной способности этих соединений в твердой матрице с целью создания на их основе твердотельных активных сред.

3.2. Нелинейно-оптические свойства полиметиновых красителей

В табл. 2 и на рис.6 приведены результаты исследования нелинейно-оптических свойств полиметиновых красителей, а именно, возможности ограничения мощного лазерного излучения УФ и видимого диапазонов спектра. Видно, что соединения 3 и 4 способны ограничивать мощность излучения второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, а коэффициент ослабления K_W достигает 10–14 при плотности мощности возбуждения 100 МВт/см^2 , что для органических ограничителей является хорошей характеристикой (коэффициент ослабления для широко используемого для этих целей фуллерена C_{60} равен 10 [15]).

Табл.2. Нелинейно-оптические свойства растворов полиметиновых красителей в пропиленкарбонате.

| Соединение | K_W | |
|------------|--|--|
| | $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ нм}$ | $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$ |
| 1 | 1.20 | > 1 |
| 2 | 1.21 | 2 |
| 3 | 1.18 | 14 |
| 4 | 1.12 | 10 |
| 5 | 1.38 | 10 |

Примечание: линейное пропускание растворов $T_0 = 70 \%$, $W = 100 \text{ МВт/см}^2$.

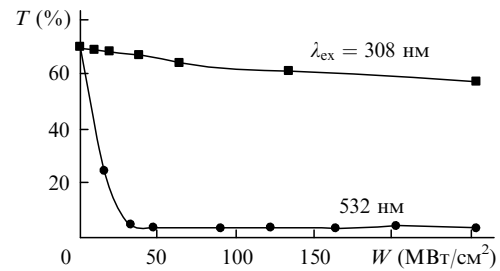


Рис.6. Зависимости пропускания T раствора красителя 4 в пропиленкарбонате от плотности мощности возбуждающего излучения W при разных длинах волн возбуждающего излучения и линейном пропускании растворов 70 %.

Для соединения 2 коэффициент ослабления значительно меньше ($K_W = 2$). Для установления механизма нелинейного ослабления мощности лазерного излучения и влияния строения молекул на их нелинейные свойства было исследовано наведенное поглощение соединений 3 и 4 при мощном лазерном возбуждении. Результаты приведены на рис.7. Видно, что в диапазоне 400–600 нм для них наблюдается достаточно эффективное наведенное поглощение. Поскольку поглощение практически исчезает через 30 нс, т. е. является короткоживущим, его природа, по-видимому, связана с поглощением в канале синглетных состояний или с поглощением короткоживущих радикалов. Проведенные нами экспериментальные и теоретические (квантово-химические) исследования наведенного поглощения для соединения 5 и других соединений этого класса подтверждают, что наиболее вероятным в этом спектральном диапазоне является синглет-синглетное поглощение [9]. Эти данные подтверждаются также экспериментальными исследованиями наведенного поглощения схожих полиметиновых красителей в фемто-, пико- и наносекундном диапазонах, проведенными в [3, 16]. Вследствие этого ограничение излучения с длиной волны $\lambda = 532 \text{ нм}$, по-видимому, происходит по механизму обратимого насыщенного поглощения (RSA) в канале синглетных состояний, т. е. отношение сечений поглощения из возбужденного и основного состояний на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ превышает единицу, что и является причиной эффекта ограничения.

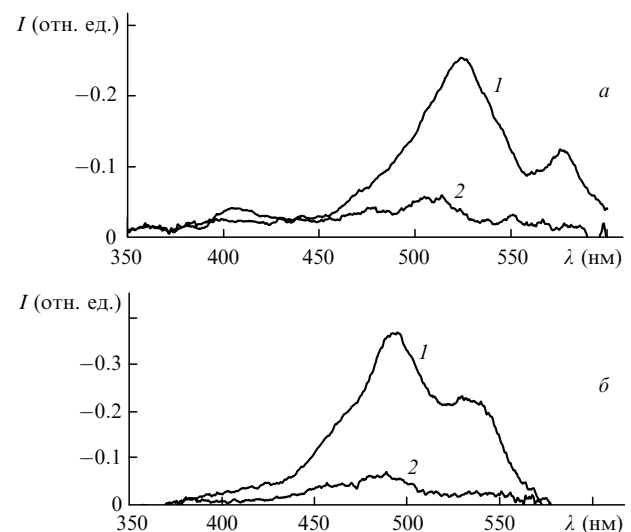


Рис.7. Спектры наведенного поглощения полиметиновых красителей 4 (а) и 3 (б) в течение импульса возбуждения (1) и через 30 нс после его окончания (2).

Краситель 2 поглощает и излучает в более коротковолновой области спектра, чем соединения 3 и 4 (638 и 661 нм и 744, 780 и 784 и 812 нм соответственно). Вследствие этого возможно, что для соединения 2 спектры наведенного поглощения в канале синглетных состояний лежат в спектральной области короче 532 нм, что и может быть причиной более низкого коэффициента ограничения этим соединением излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера. Экспериментальные исследования наведенного поглощения соединения 2 будут проведены позже.

Для получения эффективного ограничения лазерного излучения наносекундной длительности необходимо выполнение ряда условий.

1. Слабое линейное поглощение на требуемой длине волны.

2. Быстрая релаксация молекулы красителя в нижнее возбужденное состояние, с которого происходит наведенное поглощение.

3. Наличие сильного наведенного поглощения на требуемой длине волны, превышающего поглощение из основного состояния.

Указанные выше условия выполняются для соединений 3–5 при их возбуждении излучением второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого факта слабого ограничения мощности излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера соединениями 1 и 2 и УФ лазерного излучения полиметиновыми красителями 1–5 является недостаточное по сравнению с линейным наведенное поглощение на длине волны возбуждающего излучения. Наиболее ярко это проявляется для соединения 1 при возбуждении излучением второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера, длина волны которого лежит вблизи максимума длинноволновой полосы поглощения данной молекулы. В итоге мы наблюдаем обратное просветление раствора соединения 1 при мощном лазерном возбуждении излучением с длиной волны 532 нм.

Длина волны возбуждающего излучения 308 нм попадает в область S₀ → S_n-переходов, вероятность которых, а следовательно, и интенсивность, как сказано выше, на 1–2 порядка меньше вероятности S₀ → S₁-перехода. Далее за счет канала внутренней конверсии происходит быстрая релаксация молекул в S₁-состояние. Таким образом, первые два условия, необходимые для эффективного лимитирования мощности лазерного излучения, выполняются. В этом случае слабое лимитирование, скорее всего, вызвано малой вероятностью наведенного поглощения на длине волны 308 нм.

Вместе с тем быстрая внутренняя конверсия из высоколежащих синглетных состояний в состояние S₁ играет положительную роль в обеспечении инверсии населенности и генерации лазерного излучения из S₁-состояния. Результатом этого является эффективная генерация красителей 1–5 в ближнем ИК диапазоне при возбуждении излучением УФ лазера, т. е. с большим красным сдвигом относительно длины волны накачки, что имеет важное практическое значение.

Сильное изменение положения длинноволновых полос поглощения в ряду красителей 1–5 заметно сказывается на величине сечений поглощения из основного состояния в области излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера, вследствие чего степень ограничения его излучения заметно зависит от строения красителей 1–5. Полосы же электронных переходов на высоколежащие электронные состояния (S₀ → S_n, S₁ → S_n) существенно

менее чувствительны к изменению длины полиметиновой цепи и ее циклизации, поскольку связаны с концевыми хромофорными группами. Поэтому для получения эффективного наведенного поглощения красителей требуется изменение химического строения именно этих частей молекулы.

Для более глубокого понимания связи спектрально-люминесцентных, генерационных и нелинейно-оптических свойств соединений 1–5 представляется необходимым провести квантово-химическое исследование процессов дезактивации энергии электронного возбуждения (комплексный подход к таким исследованиям разработан нами ранее [17]) в этих молекулах, что позволит дать рекомендации по целенаправленному синтезу полиметиновых красителей с заданными свойствами.

4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что катионные симметричные полиметиновые красители полифункциональны. Они способны:

- генерировать излучение в ближнем ИК диапазоне спектра при УФ и видимом возбуждении и могут быть использованы в качестве активных сред перестраиваемых лазеров;

- ограничивать мощное лазерное излучение второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера по механизму насыщенного обратимого поглощения в канале синглетных состояний;

- ограничивать УФ излучение эксимерного лазера, хотя и в гораздо меньшей степени, чем излучение второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера, причем в случае УФ возбуждения этот эффект меньше зависит от длины полиметиновой цепи.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-02-98005-р-об, № 04-02-16515).

1. Lim J.H., Przonska O.V., Khodja S., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 79 (1999).
2. Pittman M., Plaza P., Martin M.M., et al. *Opt. Comm.*, **158**, 201 (1998).
3. Meyer Y.H., Pittman M., Plaza P. *J. Photochem. Photobiol. A*, **114**, 1 (1998).
4. Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994).
5. Ishchenko A.A. *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 744 (2002).
6. Negres R.A., Przhonska O.V., et al. *J. IEEE Selected Topics Quantum Electron.*, **7**, 849 (2001).
7. Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев: Наукова думка, 1994).
8. Bezrodnyi V.J., Ishchenko A.A. *Appl. Phys. B.*, **73**, 283 (2001).
9. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. *Квантовая электроника*, **33**, 967 (2003).
10. Ищенко А.А. *Успехи химии*, **60**, 17081 (1991).
11. Светличный В.А., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Лапин И.Н. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **49**, 12 (2005).
12. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **47**, 33 (2003).
13. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С. *Оптика атмосферы и океана*, **13**, 286 (2000).
14. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. *Opt. Laser Technol.*, **34**, 7 (2002).
15. Belousova J.M., Belousov V.P., Danilov O.B., et al. *Nonlinear Opt.*, **27**, 121 (2001).
16. Lepkovicz R.S., Cirloganu C.M., Fu J., et al. *J. Opt. Soc. Am. B.*, **22**, 2664 (2005).
17. Майер Г.В. *Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул* (Томск: изд-во ТГУ, 1992).