

Ограничение мощного оптического излучения органическими молекулами. I. Замещенные пирана, цианиновые красители

Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, Г.В.Майер, **А.В.Резниченко**,
В.М.Подгаецкий, О.В.Пономарева, Л.Г.Самсонова, Д.Н.Филинов,
В.А.Помогаев, Е.Н.Тельминов, И.Н.Лапин, Н.Н.Светличная, Е.И.Синченко

Исследованы фотофизические процессы, протекающие в сложных органических молекулах (замещенные пирана, цианины) при мощном лазерном возбуждении ($\lambda = 532$ нм). Установлены некоторые закономерности их изменения в зависимости от строения, растворителя и условий возбуждения. Обнаружен эффект ограничения мощного возбуждающего излучения исследованными органическими молекулами. Максимальный эффект ограничения ($K_{\max} = 15.0$ при начальном пропускании 70 %) получен для цианинового производного, что сравнимо с фуллеренами (C_{60}), широко используемыми в качестве ограничителей излучения.

Ключевые слова: органические молекулы, нелинейные оптические свойства, мощное лазерное возбуждение, ограничители оптического излучения.

1. Введение

Исследование нелинейно-оптических свойств органических молекул представляет несомненный интерес в связи с необходимостью получения новых фундаментальных знаний об особенностях протекания фото процессов в таких молекулах, находящихся в мощных световых полях лазерного излучения, а также с возможностью создания на их основе материалов, перспективных для практического применения в лазерах, органических светодиодах, усилителях оптических сигналов в телекоммуникационных сетях и т. д. Одним из важных и перспективных применений органических материалов является возможность их использования при создании ограничителей оптического излучения.

Круг исследованных органических молекул, обладающих способностью ограничивать оптическое излучение, довольно широк: это прежде всего фталоцианины и нафталоцианины [1, 2], порфирины [3–6], фуллерены [7, 8], бифенилы [9, 10], бутадienes [11], индатроны [12], стильбены [13–15], люминесцирующие полимеры [16, 17].

В материалах на основе органических молекул часто удачно сочетаются высокая начальная прозрачность и такие фотофизические характеристики, как времена жизни возбужденных состояний, скорости дезактивации энергии электронного возбуждения (внутренней и интерконверсии), большие сечения поглощения из возбужденных состояний, превышающие на длине волны возбуждения сечение поглощения из основного состояния, и т. д.

Т.Н.Копылова, В.А.Светличный, Г.В.Майер, Л.Г.Самсонова, Д.Н.Филинов, В.А.Помогаев, Е.Н.Тельминов, И.Н.Лапин, Н.Н.Светличная, Е.И.Синченко. Сибирский физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова при Томском государственном университете, Россия, 634050 Томск, пл.Ново-Соборная, 1; e-mail: korylova@phys.tsu.ru
А.В.Резниченко, В.М.Подгаецкий, О.В.Пономарева. ООО НПФ «Альфа-Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Лихачевский пр., 5; e-mail: akonis@hotmail.com

Поступила в редакцию 18 декабря 2002 г., после доработки – 21 апреля 2003 г.

Механизм нелинейности в органических молекулах чаще всего связан с обратным насыщенным поглощением [18–22] либо с двухфотонным поглощением света [23, 24]. В первом случае молекула имеет большее поглощение из возбужденных состояний (синглетных или триплетных), вследствие чего в области максимальной чувствительности детекторов излучения и органов зрения достигается малое поглощение лазерного излучения. При большой мощности возбуждающего излучения возникает высокая концентрация молекул в возбужденном состоянии, сечение поглощения из которого значительно выше, чем из основного, приводящая к уменьшению пропускания (прозрачности) – затемнению. Этот механизм имеет место во фталоцианиновых и нафталоцианиновых красителях, порфиринах и некоторых других органических молекулах. Наилучшие результаты по ограничению энергии лазерных импульсов получены на фталоцианинах индия, олова и свинца. В этих молекулах после возбуждения в синглетное состояние происходит быстрый переход в триплетное состояние, и для наносекундных импульсов затемнение наступает за счет триплет-триплетного поглощения. В случае возбуждения пикосекундными импульсами переход в триплетное состояние не успевает произойти, и затемнение происходит за счет наведенного поглощения в канале синглетных состояний.

К несомненным достоинствам двухфотонного поглощения относится возможность его реализации в изначально прозрачной среде. Этот механизм особенно эффективен при возбуждении пикосекундными и фемтосекундными импульсами, он имеет место в замещенных стильбена, полифенилах, бутадienes, органических люминесцирующих полимерах в растворах (например, PPV в хлороформе) и т. д. Совсем недавно созданы новые многофункциональные мультифотонные материалы на основе органических молекул [25].

Несмотря на то что множество органических молекул уже исследовано в плане возможностей их использования в качестве материалов для оптических ограничителей излучения и органическая химия имеет большие возможности синтеза молекул с заданными свойствами для

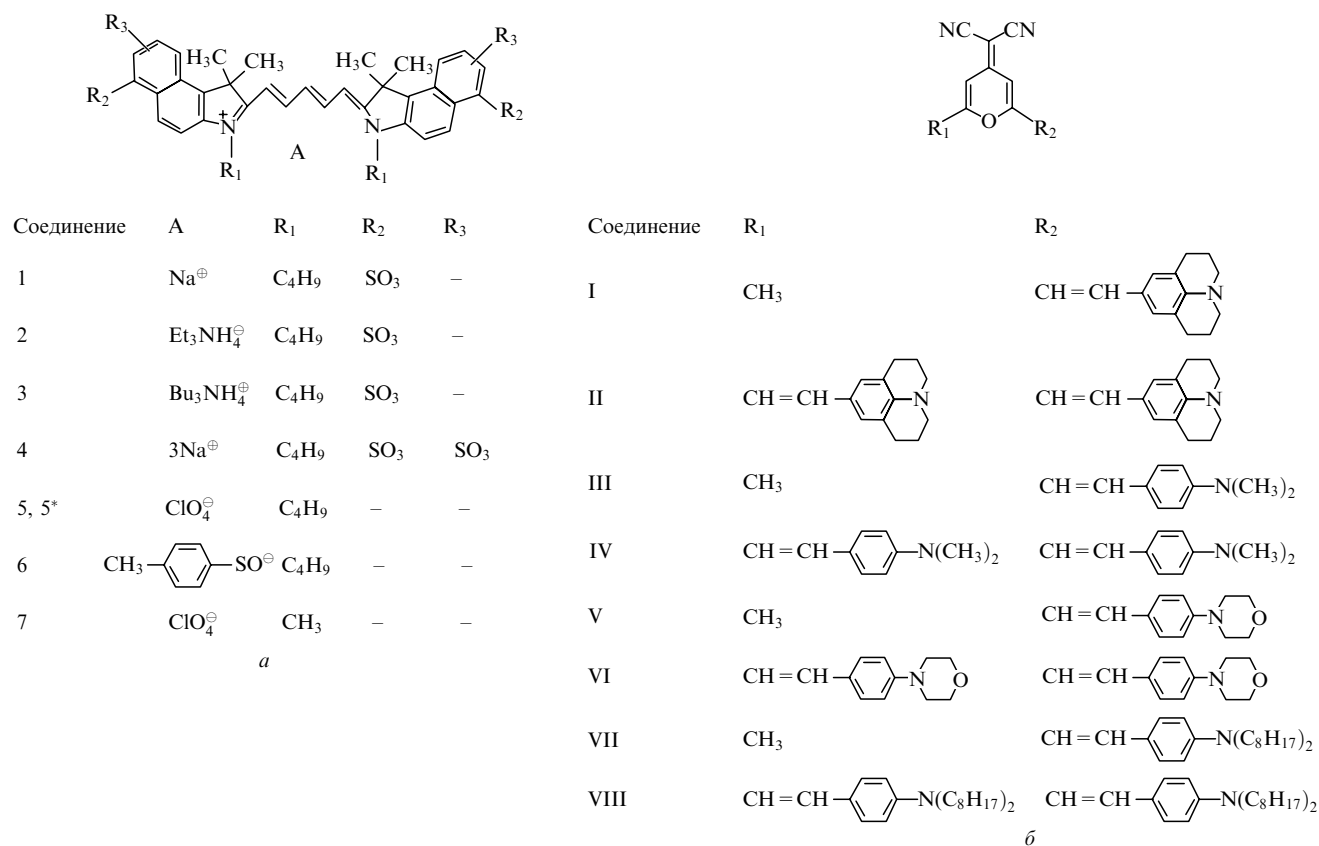


Рис.1. Структурные формулы цианиновых красителей (*a*) и замещенных пирана (*b*) (обозначены арабскими и римскими цифрами соответственно).

создания органических материалов на их основе, дальнейший прогресс в этой области требует использования комплексного подхода, в котором сочетаются теоретические и экспериментальные исследования фотопроцессов, протекающих в сложных органических молекулах.

Квантово-химическое исследование рядов молекул, имеющих сходное строение, позволит установить зависимость характеристик протекающих в молекулах фотопроцессов от их строения, выявить перспективные для тех или иных применений структуры и дать рекомендации по целенаправленному синтезу молекул с заданными свойствами. Экспериментальные исследования фотопроцессов в синтезированных молекулах позволяют найти оптимальные условия их использования в создаваемых устройствах. Плодотворность такого подхода уже продемонстрирована [26], однако не все его возможности пока использованы.

Нами проведено комплексное (теоретическое и экспериментальное) исследование фотопроцессов в некоторых органических молекулах (замещенных пирана и цианиновых красителях). Структурные формулы исследованных молекул приведены на рис.1.

2. Методики исследования

2.1. Квантово-химический расчет

Квантово-химический расчет рассматриваемых систем проводился в рамках стандартного метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией, которая специально сориентирована на корректное воспроизведение схемы возбужденных электронных состояний [27].

При анализе фотофизических процессов, протекающих в многоатомных органических молекулах, этот метод дает информацию об энергиях электронных состояний, соответствующих максимумам поглощения или люминесценции, о силах осцилляторов электронных переходов, соответствующих спектральным интенсивностям, о поляризации переходов, а также о коэффициентах разложения волновых функций по конфигурациям и молекулярных орбиталей по атомным орбиталам, характеризующих природу электронно-возбужденных состояний и позволяющих рассчитать различные внутримолекулярные взаимодействия (например, спин-орбитальное).

Использование методики численной оценки констант скоростей процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний, развитой в [28, 29] и реализованной в наших работах, позволило установить закономерности протекания фотофизических процессов в сложных органических молекулах различных классов [30–34]. Так, для большого круга бензоксазолов были оценены значения констант скоростей процессов радиационного распада k_T и синглет-триплетной конверсии k_{ST} , а также рассчитаны электронные спектры поглощения $S_1 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_m$. Эти расчеты дали возможность установить принципы формирования лазерной активности бензоксазолов и влияния молекулярного строения на генерационные характеристики [30].

2.2. Расчет пропускания возбуждающего излучения

Для расчета пропускания использовалась обобщенная схема энергетических уровней органической молекулы (рис. 2).

Лазерное излучение поглощается молекулами красителя в S_0 -состоянии с сечением поглощения $\sigma_{01}(\sigma_{0n})$, и

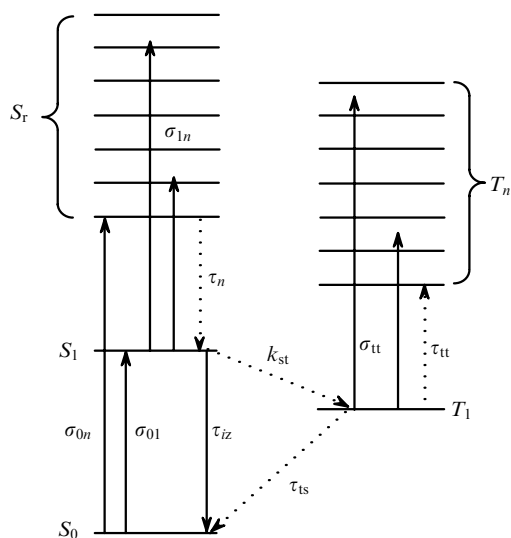


Рис.2. Обобщенная схема энергетических уровней и электронных переходов сложной органической молекулы.

молекулы переходят в возбужденное состояние \$S_1\$ (\$S_n\$). За время \$\sim 10^{-12}\$ с молекулы релаксируют на нижний колебательный уровень \$S_1\$-состояния. При переходах из \$S_1\$-состояния в расчете учитываются следующие процессы: перепоглощение возбуждающего излучения сечением \$\sigma_{1n}\$, излучательный переход \$S_1 \to S_0\$ со скоростью \$1/\tau_{iz}\$ и интерсистемная конверсия \$S_1 \to T_1\$ со скоростью \$k_{st}\$ с последующей релаксацией \$T_1 \to S_0\$ со скоростью \$1/\tau_{ts}\$ и перепоглощением в канале \$T_1 \to T_n\$ сечением \$\sigma_{tt}\$.

На основе данной схемы энергетических уровней записана система дифференциальных уравнений, описывающая процессы в исследуемых молекулах при возбуждении лазерным излучением:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -N_0\sigma_{01}I_p + \frac{N_1}{\tau_{iz}} + \frac{N_3}{\tau_{ts}}, \\ \frac{dN_1}{dt} &= N_0\sigma_{01}I_p - N_1\sigma_{1n}I_p + \frac{N_2}{\tau_n} - \frac{N_1}{\tau_{iz}} - N_1k_{st}, \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_1\sigma_{1n}I_p - \frac{N_2}{\tau_n}, \\ \frac{dN_3}{dt} &= N_1k_{st} + \frac{N_4}{\tau_{tt}} - N_3\sigma_{tt}I_p - \frac{N_3}{\tau_{ts}}, \\ \frac{dN_4}{dt} &= N_3\sigma_{tt}I_p - \frac{N_4}{\tau_{tt}}, \end{aligned} \tag{1}$$

где \$N_0, N_1, N_2, N_3, N_4\$ – относительные населенности уровней \$S_0, S_1, S_n, T_1, T_2\$; \$\tau_n, \tau_{iz}, \tau_{tt}, \tau_{ts}\$ – времена жизни уровней \$S_2, S_1, T_2, T_1\$; \$\sigma_{01}, \sigma_{1n}, \sigma_{tt}\$ – сечения поглощения в каналах \$S_0 \to S_1, S_1 \to S_n, T_1 \to T_2\$; \$k_{st}\$ – скорость интерсистемной конверсии; \$I_p\$ – интенсивность падающего излучения.

Представленная выше система дифференциальных уравнений решается численно методом Рунге–Кутты четвертой степени относительно населенности энергетических уровней. Далее рассчитывалось пропускание лазерного излучения раствором органического соединения.

2.3. Экспериментальные исследования

Спектрально-люминесцентные свойства молекул исследовались с использованием стандартных методик и оборудования (Specord M40, Hitachi 850).

Спектры вынужденного излучения и лазерно-индуцированной флуоресценции исследовались на установке, подробно описанной в [35]. В качестве источников возбуждения использовались эксимерные ХеСl-лазеры с различными параметрами возбуждающего импульса (энергия импульса \$E_p = 10 - 500\$ мДж, длительность импульса \$\tau = 10 - 50\$ нс, частота следования импульсов \$f_0 = 1 - 5\$ Гц). Спектр лазерно-индуцированной флуоресценции и вынужденного излучения регистрировался за один импульс с помощью спектрометра фирмы «Реал». Временные характеристики излучения регистрировались осциллографом Tektronix TDS224.

Исследовалась молекулярная фотостабильность изученных молекул \$\gamma = N_{fot}/N^*\$, где \$N^*\$ – число возбужденных молекул; \$N_{fot}\$ – число молекул, претерпевших фотопревращения (оценивалось из изменения оптической плотности в длинноволновой полосе поглощения).

Наведенное поглощение в канале триплет-триплетных состояний исследовалось на установке лазерного флеш-фотолиза, подробно описанной в [36]. В качестве источника возбуждения использовался мощный ХеСl-лазер (\$E_p = 500\$ мДж, \$\tau = 40\$ нс, \$f_0 = 0.5\$ Гц). Зондирующим источником служила лазерная искра в ксеноне, имеющая сплошной спектр излучения в видимом диапазоне. Регистрация осуществлялась с помощью спектрографа ДФС-452, широкополосного фотоэлектрического приемника и осциллографа Tektronix TDS224, результаты обрабатывались на компьютере.

Для изучения нелинейно-оптических свойств выбранных молекул исследовалась зависимость пропускания растворов этих молекул от плотности мощности возбуждающего излучения. В качестве источников возбуждения использовался эксимерный ХеСl-лазер с \$\lambda_p = 308\$ нм (\$\tau_{1/2} = 15\$ нс, \$E_p = 50\$ мДж), а также одномодовый Nd\$^{3+}\$:YAG-лазер с удвоением частоты (\$\lambda_p = 532\$ нм, \$\tau_{1/2} = 6\$ нс, \$E_p = 20\$ мДж). Схемы возбуждения приведены на рис.3.

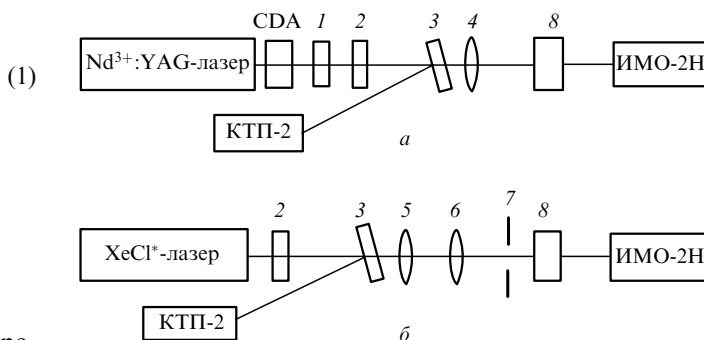


Рис.3. Схемы установки для исследования нелинейного поглощения растворов органических молекул при возбуждении Nd\$^{3+}\$:YAG-лазером (а) и ХеСl*-лазером (б):

1 – светофильтр для отсеивания основной гармоники неодимового лазера (\$\lambda = 1064\$ нм); 2 – нейтральные светофильтры; 3 – светоделительная пластина; 4 – сферическая линза с \$F = 200\$ мм; 5, 6 – цилиндрические линзы с \$F_5 = 500\$ мм и \$F_6 = 250\$ мм; 7 – диафрагма диаметром 1 мм; 8 – кювета с исследуемым раствором; CDA – нелинейный кристалл для генерации второй гармоники (532 нм); KТП-2 и ИМО-2Н – calorиметры для измерения энергии лазерного излучения.

Табл.1. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства замещенных пирана.

Соединение	λ_{abs} (нм)			λ_{fl} (нм)			$\Delta\lambda$ (нм)			η			λ_{gen} (нм)			КПД (%)		
	Этанол	ДМСО	Этилацетат	Этанол	ДМСО	Этилацетат	Этанол	ДМСО	Этилацетат	Этанол	ДМСО	Этилацетат	Этанол	ДМСО	Этилацетат	Этанол	ДМСО	Этилацетат
I	512	515	490	649	667	600	74	83	100	0.12	0.12	0.10	675	694	635	0.5	10	19
II	512	515	500	646	667	600	85	108	101	0.10	0.10	0.10	675	693	638	1.0	16	15
III	472	476	455	618	636	580	82	85	83	0.50	0.50	0.50	631	655	604	18	19	17
IV	485	487	476	620	650	624	85	99	100	0.10	0.01	0.10	–	745	666 672	–	0.5	7.6
V	440	455	435	615	634	585	75	95	84	0.50	0.60	0.40	635	657	607	10	10	5.2
VI	454	472	453	617	650	624	86	95	102	0.04	0.01	0.10	–	748	673 679	–	1.2	6.3
VII	490	492	476	620	636	585	81	88	80	0.60	0.60	0.50	635	656	606	24	6.0	19
VIII	495	500	490	650	660	625	115	88	93	0.04	0.01	0.20	–	–	657	–	–	10

Примечание: λ_{abs} , λ_{fl} – длина волны в максимуме поглощения и фотолюминесценции; $\Delta\lambda$ – сдвиг полосы поглощения; η – квантовый выход флуоресценции; λ_{gen} – длина волны генерации.

Возбуждающий пучок фокусировался длиннофокусными линзами (две скрещенные цилиндрические линзы с $F_5 = 500$ мм и $F_6 = -250$ мм при возбуждении ХеСл-лазером и сферическая линза с $F = 200$ мм в случае возбуждения Nd³⁺:YAG-лазером) в середину кварцевой кюветы 8 с исследованными растворами. Кювета толщиной 5 мм находилась в сходящемся пучке, поперечный размер которого составлял 1 мм и на длине кюветы изменялся не более чем на 10% (площадь сечения пучка была равна 0.8 мм²). Для повышения однородности падающего излучения пучок диафрагмировался, поперечный профиль пучка имел форму колокола. Начальное пропускание растворов исследованных молекул составляло 70%.

Плотность мощности возбуждающего излучения W изменялась нейтральными светофильтрами от 2–5 до 250–400 МВт/см². При УФ возбуждении учитывалось возможное изменение пропускания растворителя в мощных световых полях. Контроль энергии излучения осуществлялся с помощью калориметра ИМО-2Н и микрокалориметра КТП-2. Погрешность измерения пропускания составляла не более 10%.

В качестве количественной характеристики нелинейного поглощения исследованных молекул был выбран коэффициент ослабления K_1 , рассчитываемый из соотношения $K_1 = T_0/T_W$, где T_0 – начальное пропускание растворов; T_W – пропускание при определенной плотности мощности возбуждающего излучения W . При обработке результатов мы используем значение K_1 при $W = 100$ МВт/см² и максимальное ослабление для исследуемого объекта K_{max} .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Замещенные пирана

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства исследованных замещенных пирана приведены в табл.1. Использовались различные растворители – этанол, диметилсульфооксид (ДМСО) и этилацетат (последний представляет интерес с точки зрения исследования возможности введения замещенных пирана в жесткую матрицу).

Из анализа табл.1 видно, что в зависимости от строения исследованных молекул их поглощение несколько изменяется. При переходе к бис-структурам наблюдается небольшой длинноволновый сдвиг полос поглощения

(на 10–15 нм), в этилацетате – коротковолновый сдвиг. Флуоресценция исследованных замещенных пирана осуществляется с большим стоксовым сдвигом – до 150 нм (4000–6000 см⁻¹), что говорит о значительном изменении геометрии молекул в возбужденном состоянии.

Квантовый выход флуоресценции при переходе к бис-структурам падает (например, для ДСМ-морфолинового и бис-ДСМ-морфолинового в этаноле от 0.50 до 0.04).

Данные квантово-химического исследования замещенных пирана согласуются с полученными экспериментальными данными (рис.4). Так, например, для ДСМ-морфолинового максимум длинноволновой полосы поглощения в этаноле имеет место при 440 нм, в этилацетате – при 434 нм, его расчетное значение приходится на 441 нм; максимум флуоресценции в толуоле имеет место при 540 нм, расчетный максимум флуоресценции – при 530 нм. На рис.5 показана схема электронных уровней ДСМ-морфолинового и бис-ДСМ-морфолинового (S_1 -флуоресцентное состояние). Оценены константы фотофизических процессов, протекающих в этих молекулах. Так, для ДСМ-морфолинового вероятность радиационного перехода из S_1 -состояния $k_r = 1.61 \times 10^8$ с⁻¹, в то время как константа скорости внутренней конверсии $k_{ic} = 2.39 \times 10^7$ с⁻¹. При переходе к бис-структуре схема уровней изменяется, нижним становится новое синглетное состояние, константа радиационного распада которого $k_r = 1.8 \times 10^7$ с⁻¹, а константа внутренней конверсии k_{ic} увеличивается до 2.77×10^8 с⁻¹, что, по-видимому,

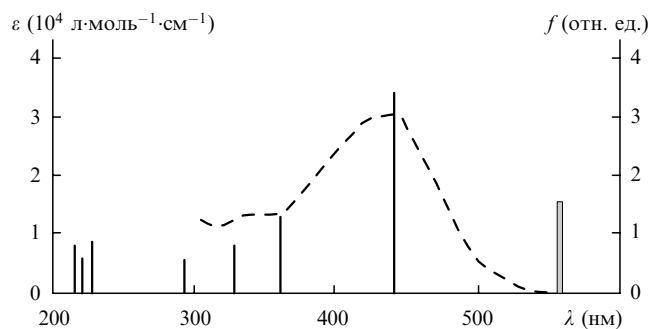


Рис.4. Спектры поглощения и силы осцилляторов соединения V: экспериментальный спектр в этилацетате при комнатной температуре (штриховая кривая) и его расчетные максимумы (вертикальные линии); серая вертикальная линия – полоса перепоглощения из состояния S_1 .

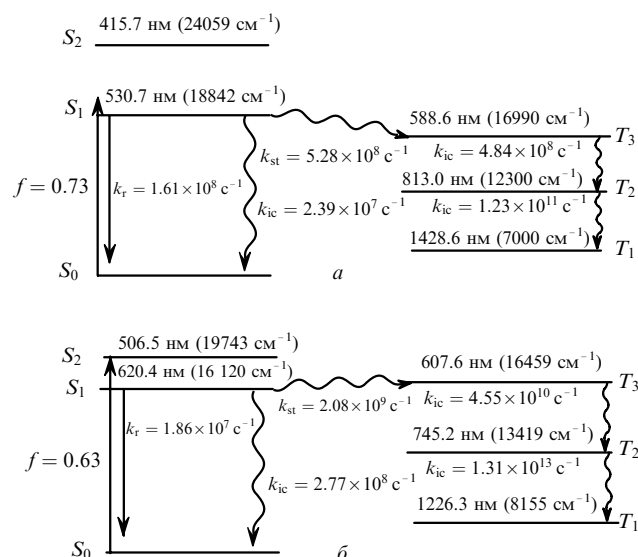


Рис.5. Схема энергетических уровней DCM-морфолинового – соединение V (а) и бис-DCM-морфолинового – соединение VI (б).

является причиной падения квантового выхода флуоресценции и согласуется с экспериментальными данными. Константы скорости интерсистемной конверсии k_{st} для DCM-морфолинового и его бис-структуры составляют 5.28×10^8 и $2.08 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ соответственно.

Генерационные свойства замещенных пирана в растворах этилацетата и ДМСО экспериментально исследовались при накачке излучением ХеСI-лазера и второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера. Использовался поперечный вариант накачки, плоскопараллельный резонатор был образован глухим зеркалом из алюминия и гранью кюветы с растворами исследуемых соединений, длина резонатора составляла 1.5 см. Регистрировался спектр вынужденного излучения молекул за один импульс.

Следует отметить, что все изученные соединения генерируют лазерное излучение в вышеописанных условиях при накачке излучением как с $\lambda_p = 308 \text{ нм}$, так и с $\lambda_p = 532 \text{ нм}$. Пороги генерации составляют $\sim 1 - 40 \text{ МВт/см}^2$, КПД при накачке излучением с $\lambda_p = 308 \text{ нм}$ достигают $\sim 24 \%$ (см. табл.1), при $\lambda_p = 532 \text{ нм}$ – 45% . Полоса генерации этих соединений в этаноле лежит в области 607 и 672 нм соответственно.

Обращает на себя внимание факт получения вынуж-

Табл.2. Нелинейно-оптические свойства замещенных пирана ($T_0 = 70 \%$, $\lambda_p = 532 \text{ нм}$).

Соединение	$K_1 (W = 100 \text{ МВт/см}^2)$		$K_{\text{max}} (W = 250 \text{ МВт/см}^2)$	
	Этанол	Этилацетат	Этанол	Этилацетат
I DCM-юлолидиновый	0.95	1.0	0.9	1.0
II Бис-DCM-юлолидиновый	0.95	1.3	0.9	1.4
III СН-90	1.5	2.8	1.6	5.0
IV Бис-СН-90	1.1	1.8	1.1	2.5
V DCM-морфолиновый	4.0	2.4	6.5	4.0
VI Бис-DCM-морфолиновый	4.2	4.5	6.3	7.0
VII DCM-доа	1.1	1.6	1.1	2.2
VIII Бис-DCM-доа	1.1	1.0	1.1	1.2

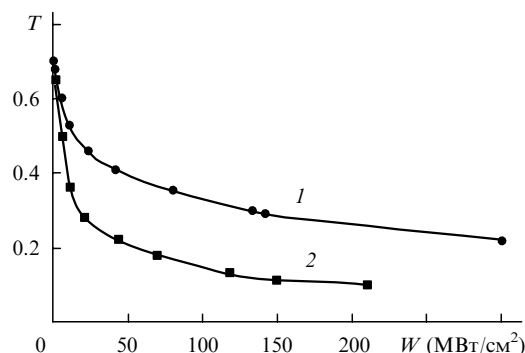


Рис.6. Зависимость пропускания T замещенных пирана в этилацетате от плотности мощности падающего излучения W второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda_p = 532 \text{ нм}$) для бис-DCM-морфолинового (1) и DCM-морфолинового (2).

денного излучения на бис-структурах с квантовым выходом флуоресценции 0.1 – 0.01. Несмотря на то что в литературе есть данные о генерации органических соединений, имеющих квантовые выходы флуоресценции такого порядка [37], подобные случаи очень редки и понимание причин этого явления требует дополнительных исследований.

Следует отметить высокую фотостабильность производных пирана: квантовый выход γ фотохимических превращений DCM-морфолинового в ДМСО при $\lambda_p = 532 \text{ нм}$ составляет $(1.3 \pm 0.23) \times 10^{-5}$, при $\lambda_p = 308 \text{ нм}$ – $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-3}$.

Нелинейно-оптические свойства изученных замещенных пирана приведены в табл.2–4. Анализируя данные табл.2, можно отметить, что наилучшими нелинейными свойствами обладают DCM-морфолиновый и бис-DCM-морфолиновый, причем смена растворителя с этанола на этилацетат не ухудшает этих свойств. На рис.6 приведены зависимости пропускания от плотности мощности возбуждающего излучения с $\lambda_p = 532 \text{ нм}$ для DCM-морфолинового и бис-DCM-морфолинового. Начальное пропускание растворов T_0 составляло 70 %. Видно, что нелинейное поглощение начинается при плотностях мощности возбуждающего излучения $W < 1 \text{ МВт/см}^2$. Коэффициент ослабления K_1 при $W = 100 \text{ МВт/см}^2$ достигал для DCM-морфолинового в этаноле 4.0, в этилацетате – 2.4, максимальный коэффициент ослабления K_{max} при плотности мощности 200–400 МВт/см² составлял 6.5 и 4.0 соответственно. Для бис-DCM-морфоли-

Табл.3. Влияние растворителя на нелинейно-оптические свойства DCM-морфолинового и бис-DCM-морфолинового.

Соединение	Этилацетат		Толуол		ДМСО		Этанол	
	K_1	K_{max}	K_1	K_{max}	K_1	K_{max}	K_1	K_{max}
V DCM-морфолиновый	2.2	3.5	1.3	2.6	3.0	4.4	4.0	6.5
VI Бис-DCM-морфолиновый	4.5	7.0	2.5	4.1	1.1	1.2	4.2	6.3

Табл.4. Влияние начального пропускания концентрации на нелинейно-оптические свойства DCM-морфолинового.

Соединение	$T_0(\%)$	K_1	K_{max}
V DCM-морфолиновый	85	1.7	1.8
V DCM-морфолиновый	75	3.0	4.4
V DCM-морфолиновый	53	5.3	8.8

Табл.5. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства цианиновых красителей.

Соединение	Этанол						ДМСО						
	λ_{abs} (нм)	$\varepsilon (10^5 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	λ_{fl} (нм)	η	λ_{gen} (нм)*	КПД (%)*	КПД (%)**	λ_{abs} (нм)	$\varepsilon (10^5 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	λ_{fl} (нм)	λ_{gen} (нм)*	КПД (%)*	КПД (%)**
1	685	1.0	761	0.19	783	3.4	1.6	692	1.5	735	794	5.6	3.5
2	685	2.1	756	–	787	3.8	2	–	–	–	–	–	–
3	680	2.1	770	0.17	790	3.7	–	694	1.3	742	799	0.1	–
4	–	–	712	0.22	–	–	–	694	1.4	731	795	1.0	< 1
5	683	1.8	743	0.15	779	4.7	3.6	690	1.9	740	785	10	3.2
5*	683	2.0	753	0.17	781	7.5	3.7	678	2.2	740	787	11	4.4
6	680	2.1	760	0.16	777	7.5	3.6	678	1.9	735	785	11	4
7	678	1.2	727	0.14	773	7.3	1.6	682	2.3	736	780	11	3.5

* $\lambda_{\text{p}} = 308 \text{ нм}$, ** $\lambda_{\text{p}} = 532 \text{ нм}$.Табл.6. Нелинейно-оптические свойства цианиновых красителей ($T_0 = 70\%$).

Соединение	Этанол		ПГК	
	K_1	K_{max}	K_1	K_{max}
1	2.0	2.9	3.5	4.7
2	7.2	12	7.0	12
3	3.2	6.9	7.0	13
4	0.75	0.75	1.5	1.5
5	8.1	14	10	15
5*	7.7	14	7.6	12
6	7.2	13	7.0	12
7	7.0	11	5.5	8.0

Примечание: $W = 100 \text{ МВт/см}^2$ для K_1 и 400 МВт/см^2 для K_{max} .

нового в этаноле $K_1 = 4.2$, в этилацетате – 4.5; $K_{\text{max}} = 6.3$ и 7.0 соответственно.

В табл.3 и 4 приведены данные по изменению K_1 для этих двух молекул в зависимости от растворителя и начального пропускания. Видно, с уменьшением T_0 до 53 % K_{max} для ДСМ-морфолинового увеличилось до 8.8.

Теоретическое исследование зависимости пропускания изученных соединений от плотности мощности возбуждающего излучения проведено по вышеописанной методике с использованием экспериментальных результатов и данных квантово-химических расчетов. Установлено, что хорошее согласие теоретических и экспериментальных зависимостей наблюдается в том случае, если в фотофизических процессах, протекающих в изученных молекулах, отсутствует быстрый уход молекул из S_1 - в T_1 -состояние и соответственно нет заметного поглощения в канале триплетных состояний (экспериментально наведенное $T-T$ -поглощение в видимой области спектра для этих соединений не обнаружено), а также если время жизни возбужденного S_1 -состояния $\tau_{S_1} = 10^{-9} \text{ с}$, а $\tau_{S_n} = 10^{-12} \text{ с}$, что несколько меньше значений, полученных из квантово-химических расчетов. Кроме того, для бис-ДСМ-морфолинового хорошее согласие экспериментальных и теоретических кривых пропускания в зависимости от плотности мощности возбуждающего излучения наблюдается при увеличении σ_{1n} в два раза по сравнению с расчетным. В вышеописанной картине фотофизических процессов триплетные состояния молекулы не учитываются, однако возможность их влияния на нелинейно-оптические свойства молекул требует дальнейших исследований.

Таким образом, вероятным механизмом ограничения оптического лазерного излучения является обратное насыщенное поглощение в канале синглетных состояний.

Второй класс изученных соединений – цианиновые красители (см. рис.1), известные в литературе как кардиоины.

Нелинейно-оптические свойства молекул этого класса и возможность их использования в качестве ограничителей излучения рассмотрены в ряде работ, например в [38]. Авторами показано, что для производных карботиа-цианина с увеличением числа звеньев в мостике (от нуля до трех) сечение поглощения из основного состояния уменьшается, в то время как из возбужденного – увеличивается, что приводит к росту отношения сечений этих процессов ($\sigma_{\text{ex}}/\sigma_{\text{gr}}$) от 0.3 до 5.29, который и является, по видимому, причиной наблюдаемого ослабления лазерного излучения на длине волны 532 нм.

Нами изучены спектрально-люминесцентные и генерационные свойства указанных соединений в разных растворителях (вода, этанол, ДМСО и пропиленгликоль-карбонат (ПГК)). Нелинейно-оптические свойства рассмотрены при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{p}} = 532 \text{ нм}$. Полученные данные приведены в табл.5, 6 и на рис.7 и 8.

Изученные соединения в зависимости от их строения можно разделить на несколько групп. В первой (соединения 2 и 3, 4) молекулы имеют одинаковую структуру (это дисульфозамещенные) и различаются лишь противоионами (см. рис.1). Спектрально-люминесцентные свойства этих соединений в этаноле подобны, длинноволновая полоса поглощения лежит в области 685 нм и имеет большую интенсивность ($\varepsilon \lesssim 2 \times 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), полоса флуоресценции находится в области $\sim 760 \text{ нм}$.

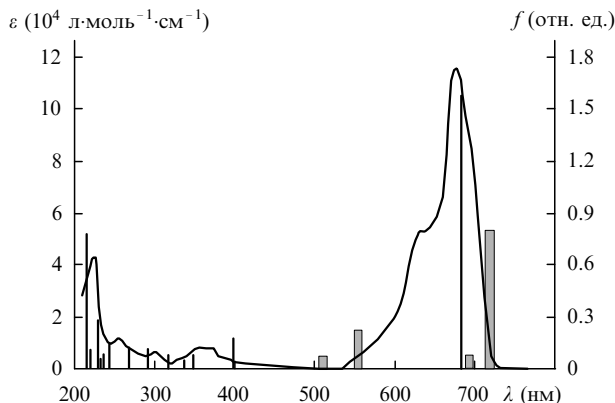


Рис.7. Спектры поглощения и силы осцилляторов соединения 7: экспериментальный спектр поглощения в этаноле при комнатной температуре (сплошная кривая), расчетные максимумы поглощения (вертикальные линии); серые вертикальные линии – полосы перепоглощения из состояния S_1 .

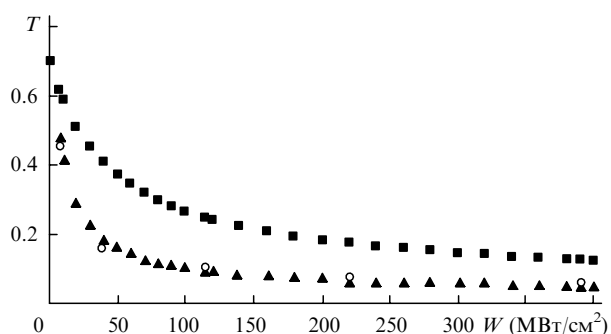


Рис.8. Экспериментальная (○) и теоретически рассчитанная при $\tau_{из} = 9$ нс (▲) зависимости пропускания от плотности мощности накачки для соединения 7; ■ – квантово-химический расчет при $\tau_{из} = 1.27$ нс.

Дальнейшее введение сульфогрупп (соединение 4) снижает растворимость молекулы в этаноле. Сравнение положений длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции в ДМСО показывает, что они практически не изменяются.

К третьей группе относятся соединения, не имеющие сульфогрупп в структуре (к атому N в пятичленном присоединена группа C_4H_9), и различаются они только противоионами (см. рис.1); соединения 5 и 5* имеют одинаковую структуру и различаются лишь методом синтеза. Видно, что противоион и метод синтеза влияют на спектрально-люминесцентные свойства соединений незначительно. То же можно сказать и о сульфогруппах: их введение в молекулы мало меняет спектрально-люминесцентные свойства последних. Введение $-CH_3-$ вместо $-C_4H_9-$ приводит к такому же результату.

Генерационные свойства молекул исследовались при накачке излучением ХеСл-лазера (308 нм) и второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера (532 нм) по описанной выше методике. Установлено, что все изученные соединения способны вынужденно излучать в области 70–800 нм, эффективность генерации при накачке излучением ХеСл-лазера достигает 11 %, а фотостабильность достаточно высока ($\gamma = 1.5 \times 10^{-5}$ при $\lambda_p = 532$ нм и $\gamma = 1.2 \times 10^{-3}$ при $\lambda_p = 308$ нм). С точки зрения расширения малоосвоенного диапазона спектра эти соединения представляют интерес, т.к. КПД преобразования могут быть увеличены при оптимизации резонатора. Кроме того, исследование совокупности всех возможных фотофизических процессов, протекающих в молекулах, в том числе и вынужденного излучения, необходимо с точки зрения выяснения их влияния на нелинейно-оптические свойства молекул.

В табл.5 приведены результаты исследования нелинейно-оптических свойств цианиновых молекул.

Обращает на себя внимание тот факт, что все исследованные соединения (кроме 1) в этаноле обладают нелинейно-оптическими свойствами, и максимальный коэффициент ослабления лазерного излучения на $\lambda_p = 532$ нм достигает 15 при $T_0 = 70\%$, что значительно превышает значения K_{max} , полученные нами для замещенных пирана (см. табл.2).

В зависимости от строения молекул и типов противоионов эти данные изменяются. Так, очевидна роль «тяжелого» противоиона ClO_4^- (соединения 5, 5* и 6 в этаноле, $K_{max} = 14, 14$ и 13 соответственно). Замещение группы C_4H_9 на CH_3 приводит к небольшому снижению K_{max} (соединения 5 и 7 в этаноле, $K_{max} = 14$ и 11 соответственно).

С целью понимания механизма ограничения оптического излучения проведено квантово-химическое исследование соединения 7. Наблюдается хорошая корреляция теоретически и экспериментально полученных спектров поглощения из основного состояния (см. рис.7). Интенсивное наведенное поглощение из состояния S_1 лежит в области 500–720 нм, сила осциллятора достигает 0.78, в области 308 нм интенсивного перепоглощения из этого состояния не обнаружено. Определены основные каналы дезактивации возбужденного состояния: излучательный канал с $k_r = 1.79 \times 10^8$ с⁻¹ и канал внутренней конверсии с $k_{ic} = 6.13 \times 10^8$ с⁻¹; теоретически оцененный квантовый выход флуоресценции составил 0.23. Расчеты показали, что константа скорости интерсистемной конверсии между состояниями S_1 и состоянием T_1 , лежащим ниже состоянием S_1 , не превышает 10^3 с⁻¹. Экспериментально наведенного TT -поглощения не обнаружено, что, по-видимому, говорит о малой вероятности участия триплетных состояний в процессе ограничения оптического излучения мала.

Теоретический расчет зависимости пропускания изученного соединения от плотности мощности возбуждающего излучения показал, что согласие экспериментальных и теоретических данных наблюдается при некотором увеличении времени жизни состояния S_1 по сравнению с квантово-химическим расчетом (от 1.27×10^{-9} до 9.00×10^{-9} с).

Совокупность приведенных выше результатов позволяет предположить, что механизм ограничения оптического излучения замещенными цианиновыми красителями также связан с насыщением поглощения, при котором сечение поглощения в возбужденных синглетных состояниях значительно превышает сечение поглощения из основного состояния.

На рис.9 приведены зависимости нормированного пропускания растворов цианинового красителя (соединение 5) и ДСМ-морфолинового от расстояния от кюветы до фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием, равным 10 см (метод z -сканирования с открытой диафрагмой). Поскольку эксперимент для растворов цианинового красителя 5 и ДСМ-морфолинового проведен в одинаковых условиях, можно утверждать, что нелинейный коэффициент поглощения первого больше, чем второго. Пропускание раствора цианинового красителя в фокусе линзы уменьшается в 67 раз относительно линейного пропускания.

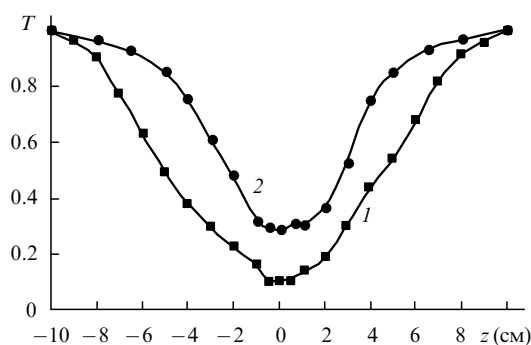


Рис.9. Нормированное пропускание излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера растворами органических молекул как функция расстояния z до фокальной плоскости линзы при энергии импульса 12 мДж, $\tau_{1/2} = 6$ нс и начальном пропускании $T_0 = 70\%$ для цианинового красителя 5 в ПГК (1) и ДСМ-морфолинового в ДМСО (2).

4. Заключение

В результате проведенного исследования фотофизических процессов, протекающих в замещенных пирана и цианиновых красителях при лазерном возбуждении, установлено, что изученные молекулы обладают эффектом ограничения мощного лазерного излучения с $\lambda_p = 532$ нм. Большим коэффициентом ослабления обладают цианиновые красители. Максимальный коэффициент ослабления ($K_{\max} = 15$ и 13) получен для соединений 5 и 7 при начальном пропускании 70 %. Это значение сравнимо с коэффициентом ослабления для фуллеренов ($K_{\max} \approx 10$), широко используемых в настоящее время для создания ограничителей оптического излучения [7]. Полученные результаты говорят о перспективности использования исследуемых цианиновых красителей для этих целей. Данные теоретического и экспериментального исследования наведенного поглощения молекул позволили установить, что механизм ограничения оптического излучения рассмотренными молекулами связан с обратным насыщением поглощением в канале синглетных состояний.

Работа поддержана грантами РФФИ № 01-02-16901, РФФИиинно № 02-02-08104, грантом по межотраслевой научно-технической программе сотрудничества Министерства образования и Министерства обороны Российской Федерации № 04.01.051.

- Coulter D.R., Miskowski V.M., Perry J.W., Wei T.H., Van Stryland E.W., Hagan D.J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1042**, 1105 (1989).
- Perry J.W., Khundar L.R., Coulter D.R., Alraver D., Marder S.R., Wei M.Y., Van Stryland E.W., Hagan D.J., Messier J. *Nato ASI Series, E*, **194**, 369 (1991).
- Blau W., Byrne H., Dennis W.M., Kelly J.M. *Opt. Commun.*, **56**, 25 (1995).
- Kimball B.R., Nakashima M., DeCristofalo B.S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4106**, 264 (2000).
- Hollins R.C. *Nonlin. Opt.*, **27**, 1 (2001).
- Dou K., Sun X., Wang X., Parkhill R., Guo Y., Knobbe E.T. *JEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 7, 1004 (1999).
- Belousova I.M., Belousov V.P., Danilov O.B., Grogor'ev V.A., Gorshkov A.S., Kalintsev A.G., Zgonnik V.N., Kamanina N.V., Zhevnikov A.P., Krisko A.V., Mironina N.G., Sosnov E.N., Gavronskaya E.A., Smirnov V.A., Yur'ev M.S., Ponomarev N.N., Yashin V.E. *Nonlin. Opt.*, **27**, 219 (2001).
- Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Каманцев А.Г., Краснополянский В.Е., Смирнов В.А., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **87** (5), 845 (1999).
- Ehrlich J.E., Ananthavel S.P., Barlow S., Mansour K., Mohanalingam K., Marder S.R., Perry J.W., Rumi M., Thayumanavan S. *Nonlin. Opt.*, **27**, 121 (2001).
- Albota M., Beljonne D., Breadas J.-L., Ehrlich J.E., Fu J.-Y., Heikal A.A., Hess S.E., Kogej T., Levin M.D., Marder S.R., McCord-Manghon D., Perry J.W., et al. *Science*, **281**, 1653 (1998).
- Chollet P.A., DumarcherV., Nunzi J.-M., Feneyrow P., Baldek P. *Nonlin. Opt.*, **21**, 229 (1999).
- Hoffman R.S., Stetyick K.A., Potember R.S. *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (4), 772 (1989).
- Prasad N. P., Guang S.H., Munech P.J., Swiatkiewicz J., Manchala G.M., Bishwas A., Kim K.-S. In: *Proc. V Int. Workshop Opt. Power Limiting* (Cannes, France, 1998, p. 39–47).
- Ehrlich E., Wu X.-L., Lee J.-Y., Hu Z.-H., Marder S.R., Perry J.W. *Opt. Lett.*, **22**, 1843 (1997).
- Perry J.W., Barlow S., Ehrlich J.E., Heikal A.A., Hu Z.-Y., Lee J.-Y., Mansour S.R., Rockel H., Rumi M., Thayumanavan S., Wu X.-L. *Nonlin. Opt.*, **21**, 225 (1999).
- Cassano T., Tommasi R., Ferrara M., Babudri F., Farinola G.M., Naso F. *Nonlin. Opt.*, **27**, 489 (2001).
- He G.S., Weden Ch., Smith P., Prasad P.N. *JEEE J. Quantum Electron.*, **34** (12), 2279 (1998).
- Tutt L.W., Boggess T.F. *Progr. Quantum Electron.*, **17** (4), 299 (1993).
- Kost A., Futt L., Klein M.B., Dougherty T.K., Elias W.E. *Opt. Lett.*, **18** (5), 334 (1993).
- Couris S., Koundoumas E., Ruth A.A., Leach S. *J. Phys.*, **8**, 4537 (1995).
- Белоусов В.П., Белоусова И.М., Бустов В.П., Данилов В.В., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Мак А.А. *Оптич. ж.*, **64** (12), 3 (1997).
- Lin F., Zhai J., Jiaang M., Wu Z., Xie Y., Qian Q., Zeng H. *J. Appl. Opt.*, **74** (3), 2140 (1993).
- Zingle J.R., Pong R.G.S., Bartoli F.J., Kafafi Z.H. *Phys. Rev. B*, **48** (13), 9447 (1993).
- McEvan K., Hollins R. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2229**, 122 (1994).
- Prasad P.N., Chung S.-J., Kim K.-S., Lin T.-C., Swiatkiewicz J., Maciel G.S., He G.S. *Nonlin. Opt.*, **27**, 133 (2001).
- Майер Г.В. *Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул* (Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 1992).
- Артюхов В.Я., Галеева А.И. *Изв. вузов. Сер. Физика*, № 11, 96 (1986).
- Плотников В.Г. *Природа электронно-возбужденных состояний и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. Докт. дисс.* (Москва, ВНИИ хим.-физ. им. Л.Я.Карпова, 1980).
- Майер Г.В., Данилова В.И. *Квантовая химия, строение и фотоника молекул* (Томск: изд-во Томского гос. ун-та, 1984).
- Базыль О.К., Грузинский В.В., Данилова В.И., Копылова Т.Н., Майер Г.В. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 262 (1980).
- Данилова В.И., Дегтяренко К.М., Грузинский В.В., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Тарасенко В.Ф. *Квантовая электроника*, **7**, 1103 (1980).
- Грузинский В.В., Данилова В.И., Копылова Т.Н., Майер Г.В. *ЖПС*, **33**, 931 (1980).
- Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И., Чайковский В.К. *ЖПС*, **35**, 259 (1981).
- Данилова В.И., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Масарновский Л.В., Солдатов А.Н., Суханов В.Б. *Изв. вузов. Сер. Физика*, № 10, 44 (1980).
- Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Светличный В.А., Тельминов Е.Н., Филинов Д.Н. *Оптика атмосферы и океана*, **14** (5), 367 (2001).
- Kuznetsova R., Kopylova T., Mayer G., Svetlichnyi V., Samsonova L., Tel'minov E., Sergeev A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3403**, 186 (1997).
- Степанов В.И., Рубинов А.И. *УФН*, **95**, 45 (1968).
- Bonner C.E., Jr., La Quieta Huey, Haliburton J.H., Sun S.S. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4106**, 272 (2000).