

Твердотельные активные среды на основе аминокумаринов

Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, **А.В.Резниченко**, Л.Г.Самсонова,
В.А.Светличный, С.М.Долотов, Е.П.Пономаренко, М.А.Тавризова

Исследованы генерационные свойства и фотостабильность 18 аминокумаринов в полиметилметакрилате, метилметакрилате и этаноле при возбуждении эксимерным ХеСI-лазером. Показано, что кумарины с фторированной метильной группой и заместителями в третьем положении молекулы могут быть перспективными активными средами в лазерах на полимерных матрицах, допированных красителем.

Ключевые слова: твердотельные активные среды на органических соединениях, кумарины, эффективность генерации, спектральные характеристики.

1. Введение

В последние годы значительные успехи достигнуты в разработке и создании твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров на основе органических соединений. Особенно это касается ближнего ИК диапазона спектра. Созданы лазерные красители (например, пиррометены), эффективно излучающие в матрицах различного типа (полиметилметакрилат, золь-гель матрицы, композиты на основе неорганических и органических материалов), обладающие высокой фотостабильностью и обеспечивающие высокий ресурс работы активных сред лазеров на их основе. В качестве источника накачки чаще всего используется вторая гармоника Nd-лазера. По энергетическим и ресурсным данным созданные твердотельные активные среды не уступают растворам [1–5], что открывает перспективу создания компактных твердотельных лазерных систем на их основе. Такие лазерные системы уже существуют и находят практическое применение, например в дистанционной диагностике вирусов в атмосфере [1].

Значительно меньшие успехи достигнуты в разработке и создании твердотельных активных сред, излучающих в сине-зеленом диапазоне спектра при УФ возбуждении. Актуальность таких исследований определяется технологической важностью этого диапазона спектра. Трудности связаны с необходимостью создания как матриц, прозрачных в УФ диапазоне спектра и обладающих высокой лучевой стойкостью, так и органических соединений, имеющих высокую фотостабильность. Работы в этой области ведутся несколькими группами ученых [2, 4–13]. Так, А. Costela с соавторами исследованы твердотельные активные среды на основе бензимидазолов, кумарина 153 (кумарин 540А), кумарина 503. В качестве ис-

точника накачки использовался N₂-лазер с энергией в импульсе 1–2 мДж. Для кумарина 503 в модифицированном полиметилметакрилате получена эффективная генерация ($\lambda = 473$ нм) с КПД 19 % и ресурсом работы 2600 импульсов на фиксированную поверхность образца [8]. Такой результат свидетельствует о перспективности использования красителей этого класса для создания твердотельных активных сред в сине-зеленом диапазоне спектра.

В работах [14, 15] мы представили данные о генерационных свойствах красителей, излучающих в синей и красной областях, а в настоящей работе – исследовали спектрально-люминесцентные и генерационные свойства 18 кумаринов различного строения (рис. 1) в растворах и в полиметилметакрилате (ПММА) с целью установления закономерностей изменения этих свойств в зависимости от строения молекул и межмолекулярных взаимодействий.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Исследованные производные кумарина, предоставленные фирмой «Альфа – Аконис», имели высокую степень чистоты и использовались без дополнительной очистки. Полимерные материалы, допированные кумаринами, были изготовлены там же. Из полимерных блоков вырезались образцы в форме параллелепипедов размером 10 × 15 × 5 мм, которые затем отшлифовывались и отполировывались вручную.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства красителей исследовались не только в полимерных матрицах, но и в растворах мономерного метилметакрилата (ММА) и этанола. ММА в качестве растворителя использовался с целью прогнозирования перспективности введения тех или иных кумаринов в матрицу ПММА, а также для установления влияния обработки твердотельных элементов на их лазерную эффективность. Этанол, как известно, является одним из растворителей, в которых кумарины генерируют лазерное излучение с высокой эффективностью, поэтому представляет интерес сравнение генерационных свойств этих соединений в ПММА, ММА и этаноле.

Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, Л.Г.Самсонова, В.А.Светличный. Сибирский физико-технический институт, Россия, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: kopylova@phys.tsu.ru
А.В.Резниченко, С.М.Долотов, Е.П.Пономаренко, М.А. Тавризова. ООО НПФ «Альфа – Аконис», Россия, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Лихачевский проезд, 5; e-mail: akonis@hotmail.com

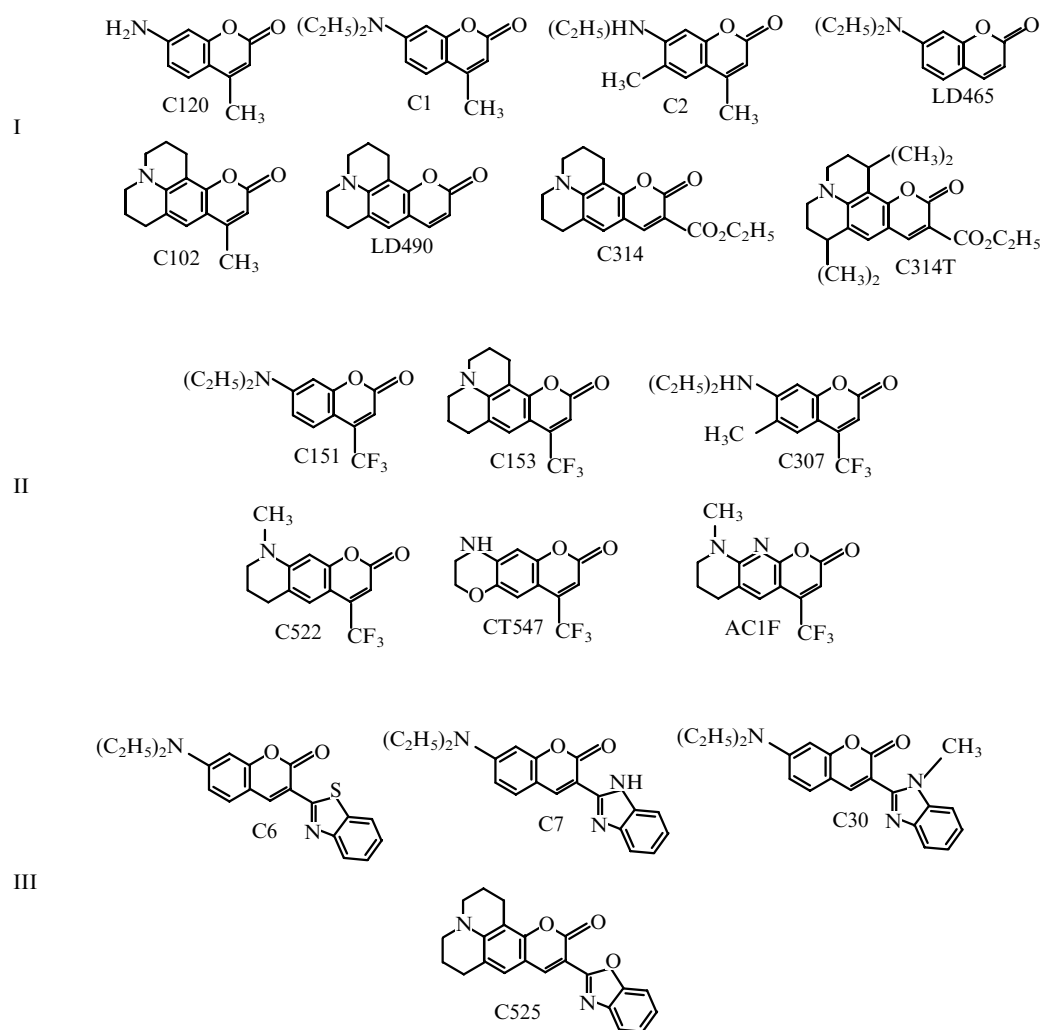


Рис. 1.

2.2. Экспериментальная установка

Генерационные свойства красителей исследовались при поперечной накачке излучением эксимерного XeCl-лазера. Излучение накачки ($\lambda = 308$ нм, $\tau = 15$ нс, $E_p \approx 30$ мДж) фокусировалось с помощью двух цилиндрических линз на поверхность кюветы или образца в пятно размером 8×1 мм. Резонатором служили одно глухое алюминиевое зеркало и грань кюветы или поверхность полимерного образца. База резонатора составляла 1.5 см.

Стационарные спектры поглощения и флуоресценции регистрировались спектрофотометром Spexord M40 и спектрофлуориметром Hitachi 850. Спектры генерации и лазерно-индуцированной флуоресценции записывались спектрометром фирмы «Реал», позволяющим регистрировать спектры излучения за один импульс возбуждения.

Эффективность генерации измерялась при возбуждении одиночными импульсами, а ресурс работы P лазерно-активной среды (ЛАС) – при частоте следования импульсов 1 Гц. Под ресурсом работы жидкой ЛАС понималось количество энергии, вложенной в единицу объема раствора, при котором КПД генерации падал в процессе генерации до условного уровня. Конечно, трудно сравнивать ресурс работы жидкой ЛАС и полимерного образца, поскольку в последнем случае нет перемешивания молекул в объеме, а оценка облучаемого объема довольно груба, т. к. рабочим является очень тонкий приповерхностный слой. В связи с этим ресурс работы полимерной

ЛАС оценивался количеством энергии, падающей на единицу поверхности образца, при котором эффективность генерации снижалась до условного уровня. Приведенные значения ресурса работы ЛАС, за исключением нескольких отдельных случаев, получены при довольно высоких интенсивностях накачки (~ 25 МВт/см²), поскольку эти интенсивности, как правило, являются оптимальными для получения эффективной генерации.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Генерационные свойства

Исследованные кумарины можно условно поделить на три группы. К группе I отнесем C1, C120, C102, C2, C480D, LD490, LD465, C314, C314T. В этих молекулах в четвертом положении находится метильная группа либо атом водорода. К группе II отнесем те кумарины, в которых метильная группа фторирована: C151, C153, C307, CT547, C522, AC1F, к группе III – 3-замещенные кумарины C525, C6, C7, C30. Генерационные свойства всех исследованных веществ представлены в табл. 1.

Кумарины группы I в ПММА проявляют слабую генерационную способность. При концентрации 10^{-3} моль/л наблюдается припороговая генерация (C480D, LD465). Хотя эта концентрация далека от оптимальной, тем не менее в ММА эффективность генерации составляет несколько процентов, а в этаноле она приближается к 20 %.

Табл.1. Генерационные характеристики кумаринов.

Номер группы	Соединение	C (ммоль/л)	λ_{las} (нм)			КПД (%)		
			Этанол	ММА	ПММА	Этанол	ММА	ПММА
I	C120	3	437	414	410	27	2.2	2.3
		10	–	–	410	–	–	3.5
	C1	3	457	424	420	34	5.7	< 1
	C2	5	455	440	418 + 450	32.7	11.5	5
	C102	3	474	455	457	26	16	1.6
		10	–	–	457	–	–	6.9
	LD480D	1	473	457	458	21	8.6	< 1
	LD490	5	480	458	460	28	21	9.2
	LD465	1	464	453	458	19	4.3	< 1
	C314	5.7	500	482	483	22	20.7	3.3
C314T	5.4	–	–	480	–	–	4.2	
II	C151	5	491	465	462	28	20	16
	C153	5	543	513	506	24.7	26	17.3
	C307	5	505	–	472	27.3	–	17.8
	C522	5	527	498	493	27	30	19.2
	CT547	1	–	–	491	–	–	< 1
		5	–	–	491	–	–	18.7
	AC1F	1	498	–	470	18	–	1.7
		10	–	–	475	34	–	14
III	C6	1	–	–	512	–	–	17.4
		5	–	527	521	–	14	17.4
	C7	1	–	–	514	–	–	8.5
		5	–	515	517	–	10	15
	C30	1	–	–	505	–	–	6.8
		5	496	506	507	23.3	14.5	15.5
	C525	2.5	–	–	535	–	–	15.7

Несколько лучше дело обстоит при более высоких концентрациях, равных $(3 - 5) \times 10^{-3}$ моль/л: максимальный КПД получен для LD490 (9.2 %), для остальных соединений этой группы он ниже. В ММА эффективность генерации, как правило, выше, чем в ПММА. Эффективность генерации кумаринов в этаноле при этих концентрациях значительно выше – порядка 30 %. Следует отметить, что генерация кумаринов группы I в ПММА не только энергетически слабая, но и нестабильная. Она исчезает в течение нескольких импульсов генерации.

Для молекул группы I наблюдается зеленое послесвечение длительностью 1–3 с, усиливающееся в процессе облучения образца. В основном это излучение фиксировалось визуально, а для C1, C120 и C102 с помощью спектрометра были зарегистрированы широкие полосы излучения с максимумом в области 550, 500 и 510 нм соответственно.

Фторирование метильной группы сопровождается значительным улучшением генерационных свойств кумаринов как в ММА, так и в ПММА. Разница в эффективности генерации кумаринов в этих средах и в этаноле значительно сокращается – КПД генерации таких кумаринов, как C547, C522, C307, C153, в ПММА приближается к 20 %. Эти красители генерируют с практически одинаковой интенсивностью и в ММА и в этаноле.

Высокая эффективность генерации в ПММА наблюдается и для 3-замещенных кумаринов (15 % – 17 %). Интересно отметить, что для этой группы красителей КПД генерации в ПММА даже выше, чем в ММА. В этаноле эти красители растворяются плохо.

3.2. Фотостабильность

В табл.2 приведены результаты исследования фотостабильности (ресурса работы P и числа генерируемых импульсов N_p) кумаринов в жидких и полимерных средах. Индекс у буквы P соответствует уровню падения КПД генерации, по которому сравниваются фотостабильности ЛАС. Выше уже упоминалось, что эти данные получены при довольно жестких условиях – интенсивностях накачки 20–30 МВт/см². Исключение составляют случаи (помечены звездочкой), которые соответствуют снижению интенсивности возбуждения в десять раз.

Кумарины группы I имеют в ПММА очень низкую фотостабильность – они перестают генерировать спустя несколько импульсов. Видно, что и в ММА ресурс работы некоторых кумаринов (например, C1) примерно в шесть раз меньше, чем в этаноле. Послесвечение этих кумаринов, обнаруженное в РММА в процессе облучения, по-видимому, связано с деструкцией молекул, в результате которой возможно образование долгоживущих радикалов. Этот эффект обусловлен присутствием красителя в матрице, поскольку облучение чистой полимерной матрицы не приводит к появлению послесвечения.

Известно, что фторирование аминокумаринов приводит к увеличению ресурса работы этанольных растворов ЛАС [16, 17]. Из табл.2 видно, что этот эффект наблюдается и в ММА и в ПММА. Если сравнивать фотостабильность кумаринов группы II в этаноле и в ММА, то видно, что эта разница не столь велика, как для типичного представителя кумаринов группы I; C522 в ММА оказался даже более фотостабильным, чем в этаноле.

Табл.2. Генерационная фотостабильность кумаринов.

Номер группы	Соединение	Концентрация (ммоль/л)	Фотостабильность ЛАС в ПММА		Фотостабильность ЛАС в растворе (Дж/см ³)	
			$P_{0.5}$ (Дж/см ²)	N_p	Этанол	ММА
I	C1	3	1.5	3	–	–
	C1	5	–	–	$P_{0.5} = 175$	$P_{0.5} = 27$
	102	3	1.5	3	–	–
	C2	5	2	4	–	–
II	CT547	5	2.4	10	–	–
	CT547	5	19*	105*	–	–
	C153	5	3.6	10	$P_{0.75} = 150$	$P_{0.75} = 65$
	C151	5	3.7	14	$P_{0.75} = 40$	$P_{0.75} = 50$
	C522	5	5	16	$P_{0.75} = 115$	$P_{0.75} = 165$
III	C525	2.5	11	32	–	–
	C6	5	13	38	–	–
	C6	5	29*	350*	–	–
	C7	5	6.2	18	–	–
	C30	5	9.7	31	$P_{0.87} = 120$	$P_{0.87} = 120$

*Исследовано при снижении интенсивности накачки в десять раз.

Что касается полимерных матриц, то видно, что срок службы ЛАС увеличивается со снижением интенсивности накачки (помечено звездочкой для CT547). Для данного конкретного случая снижение интенсивности накачки не приводило к значительному падению КПД генерации.

Наиболее фотостабильны 3-замещенные кумарины как в жидких средах, так и в ПММА. В ММА и в этаноле ресурс работы практически одинаков. На примере C6 показано, что снижение интенсивности накачки с 25 до 2.5 МВт/см² значительно увеличивает ресурс работы ЛАС.

4. Спектральные свойства

В табл.3 представлены спектрально-люминесцентные характеристики исследованных кумаринов в этаноле и в ММА. Видно, что спектры поглощения и флуоресценции в ММА сдвигаются в коротковолновую область по отношению к этанольным растворам вследствие гораздо

меньшей полярности молекул ММА (синий сдвиг $\Delta\lambda$ в поглощении составляет 9–11 нм, а сдвиг флуоресценции равен 20–30 нм). Гораздо меньшее влияние на положение спектров при смене растворителя наблюдается для кумаринов группы III. Так, для C30 спектры поглощения сдвинуты на 6 нм, а флуоресценции – всего лишь на 5 нм. Следует отметить, что стоксов сдвиг для кумаринов этой группы (60–65 нм) значительно меньше, чем для остальных кумаринов (75–90 нм).

Исследована излучательная способность молекул при переходе от этанола к ММА. В последнем столбце табл.3 приведены отношения квантового выхода флуоресценции растворов в ММА к таковому в этанольных растворах. Замечено, что соединения первой группы, особенно кумарины с незакрепленной аминогруппой, в ММА подвергаются обесцвечиванию. Приведенные данные соответствуют флуоресценции, зарегистрированной через два часа после приготовления растворов. Со временем происходит дальнейшее исчезновение длинновол-

Табл.3. Спектрально-люминесцентные характеристики кумаринов в этаноле и ММА.

Номер группы	Соединение	Поглощение (нм)		Флуоресценция (нм)		$\varphi_{\text{MMA}}/\varphi_{\text{eth}}$
		Этанол	ММА	Этанол	ММА	
I	C1	377	367	450	420	0.03
	C466	379	373	460	430	0.08
	C2	367	358	440	415	0.04
	C120	357	345	430	405	0.03
	C102	392	353	468	430	0.34
	LD490	395	384	475	445	0.24
	LD480D	392	379	468	435	0.43
	C314	440	429	483	465	0.59
II	C151	380	370	480	455	0.80
	C153	427	415	528	495	1.33
	C307	394	385	495	465	0.88
	C522	413	403	515	485	0.93
III	C6	438 + 467	444 + 459	505	493 + 515	0.9
	C7	440 + 454	475 + 450	493	482 + 505	0.87
	C525			508	498	0.8
	C30	416	410	480	475	0.93

новой полосы поглощения этих соединений и, как следствие, снижение интенсивности флуоресценции. Этот эффект хорошо заметен при низких концентрациях соединений ($\sim 5 \times 10^{-5}$ моль/л) и в меньшей степени – при высоких концентрациях. Но, возможно, именно этим фактом объясняется довольно низкий КПД генерации кумаринов группы I (особенно соединений с незакрепленной аминогруппой) в ММА и ПММА.

Для фторированных и замещенных в третьем положении кумаринов (группа III) обесцвечивания растворов в ММА не обнаружено, и отношение $\varphi_{\text{ММА}}/\varphi_{\text{eth}}$ соответствует действительному соотношению квантовых выходов флуоресценции. Видно, что излучательные способности красителей в этаноле и в ММА различаются незначительно, что отражается на более высоких значениях КПД генерации этих кумаринов в полимерных матрицах.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что из широкого класса кумаринов, являющихся хорошими лазерными средами в этанольных растворах, далеко не все могут служить активными средами в ПММА. При этом прослеживается явная связь со строением молекул. Фторирование метильной группы в четвертом положении молекулы, а также использование сложных заместителей, таких как бензтиазолил-, бензоксазолил-, бензимидазолил-, в третьем положении делают более перспективным использование этих молекул в лазерах на твердотельных активных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-02-16901-а, № 02-02-08104инно).

1. Hermes R.E., Allik T.H., Chandra S., Hutchinson J.A. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 877 (1993).
2. Duarte F.J. *Appl. Opt.*, **33**, 3857 (1994).
3. Maslyukov A., Sokolov S., Kailova M., Nyholm K., Popov S. *Appl. Opt.*, **34**, 1516 (1995).
4. Costela A., Florido F., Garcia-Moreno J., Duchowicz R., Amat-Guerri F., Fiquera J.M., Sastre R. *Appl. Phys. B.*, **60**, 383 (1995).
5. Costela A., Garsia-Moreno A., Giquera J.M., Amat-Guerri F., Sastre R. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 593 (1996).
6. Costela A., Garsia-Moreno A., Fiquera J.M., Sastre R. *Proc. Intern. Conf. «Laser's 95»* (McLean, VA: STS Press, 1996, p. 351).
7. Costela A. *Proc. Intern. Conf. «Laser's 94»* (McLean, VA: STS Press, 1995, p. 151).
8. Costela A., Garsia-Moreno A., Borroso J., Sastre R. *Appl. Phys. B.*, **67**, 167 (1998).
9. Knobbe E.T., Dunn B., Fuqua F.D., Nishida F. *Appl. Opt.*, **29**, 2729 (1990).
10. Zink J.I., Dunn B., Kaner R.B., Knobbe E.T., McKiernan J. *Mat. Nonlinear Opt. ACS Symposium (Ser. 455)* (Washington: Am. Chem. Soc., 1991, p. 541).
11. Lo D., Parris J.E., Lawless J.L. *Appl. Phys. B*, **55**, 365 (1992).
12. Lo D., Parris J.E., Lawless J.L. *Appl. Phys. B*, **56**, 385 (1993).
13. Ye G., Lam K.S., Chik K.P., Lo D., Wong K.H. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3800 (1996).
14. Kopylova T.N., Mayer G.V., Reznichenko A.V., et. al. *Appl. Phys. B*, **73**, 25 (2001).
15. Kopylova T.N., Sukhanov V.B., Mayer G.V., et. al. *Appl. Phys. B*, **74**, 545 (2002).
16. Shimitchek E.J., Trias J.A., Hammond P.R. *Opt. Commun.*, **22**, 352 (1974).
17. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т. и др. *Квантовая электроника*, **18**, 198 (1991).