

В.А. Светличный

Сечение двухфотонного поглощения производных DCM в растворах и полиметилметакрилате

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете, г. Томск

Поступила в редакцию 9.12.2004 г.

Методом двухквантового эталона определены эффективность двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции и сечение двухфотонного поглощения эффективных лазерных красителей красной области спектра — производных (дицианометилен)-пирана в растворах и полиметилметакрилате при возбуждении излучением Nd-YAG-лазера (1064 нм) наносекундной длительности. Наибольшее сечение двухфотонного поглощения имеет дицианометилен (DCM-684) в этилацетате — 15,7 ГМ. Прослежено влияние строения замещенных пирана и растворителя на изменение сечения двухфотонного поглощения и эффективности двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции.

Введение

В последние годы значительно возрос интерес к изучению органических материалов с большим сечением двухфотонного поглощения (ДФП). Это связано с возможностью их практического использования в лимитерах оптического излучения, в лазерной спектроскопии, дистанционном зондировании атмосферы, 3D-оптической памяти и 3D-дисплеях, стереолитографии, флуоресцентной микроскопии, двухфотонно-возбуждаемых лазерах [1]. В связи с этим актуален поиск новых органических молекул с большим сечением ДФП и хорошими излучательными свойствами.

В настоящей статье впервые рассмотрены излучательные характеристики ряда эффективных лазерных красителей — замещенных (дицианометилен)-пирана (рис. 1) в растворах и полиметилметакрилатах (ПММА) при двухфотонном возбуждении излучением Nd-YAG-лазера с длиной волны 1064 нм наносекундной длительности. Основа ряда — молекула (дицианометилен)-пирана (DCM) 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-p-[(dimethyl-amino) styryl]-4H-pyran была синтезирована в 70-е гг. XX в. [2] и первоначально предназначалась для активных сред перестраиваемых лазеров на красителях. DCM и другие соединения ряда (дицианометилен)-пирана обладают рядом уникальных свойств, которые нашли широкое применение в квантовой электронике.

Лазерно-активные среды на основе замещенных пирана эффективно генерируют в красной области спектра в растворах и твердых матрицах [3, 4]. Кроме хорошей эффективности и фотостабильности, эти соединения отличает широкая полоса перестройки лазерного излучения, так как ширина полос флуоресценции молекул достигает 100–120 нм. Поскольку замещенные пирана имеют большой стоксов сдвиг (до 6000 см⁻¹), их спектры поглощения и флуоресценции практически не перекрываются,

что позволяет получать эффективную генерацию в продольной и поперечной схемах возбуждения с минимальными потерями на реабсорбцию даже при больших концентрациях.

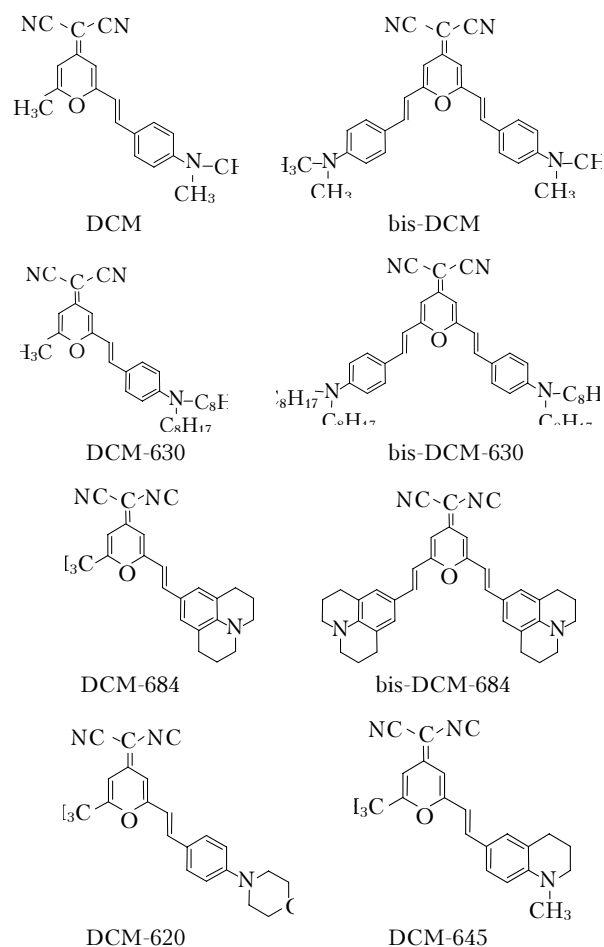


Рис. 1. Структурные формулы производных DCM

В [5] было показано, что DCM – эффективный флуорофор в электролюминесцентных устройствах, излучающий в спектральном диапазоне от оранжевого до красного (570–620 нм). С 1989 г. фирма «Кодак» начала синтез соединений класса DCM для электролюминесцентных устройств (OLEDов).

Замещенные пирана обладают уникальными нелинейными свойствами [6, 7], в том числе высоким сечением двухфотонного поглощения [8]. В [9] получена генерация вынужденного излучения DCM в полимерном оптоволокне при двухфотонном возбуждении.

Эксперимент

Сечение ДФП оценивалось по вторичному процессу – флуоресценции методом двухквантового эталона [10] по формуле

$$\sigma_{2x} = \frac{\sigma_{2\text{эт}} \eta_{\text{эт}} C_{\text{эт}} I_x^{\text{ДФВФ}}}{\eta_x C_x I_{\text{эт}}^{\text{ДФВФ}}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{2\text{эт}}$ – сечение ДФП эталона; $\eta_{\text{эт}}$, η_x – квантовый выход флуоресценции эталона и исследуемого вещества соответственно; $C_{\text{эт}}$, C_x – концентрация эталона и исследуемого вещества соответственно; $I_{\text{эт}}^{\text{ДФВФ}}$, $I_x^{\text{ДФВФ}}$ – интенсивность двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДФВФ) эталона и исследуемого вещества соответственно.

Другой мерой эффективности двухфотонного возбуждения может служить эффективность ДФВФ, равная

$$\sigma_{2x} \eta_x = \frac{\sigma_{2\text{эт}} \eta_{\text{эт}} C_{\text{эт}} I_x^{\text{ДФВФ}}}{C_x I_{\text{эт}}^{\text{ДФВФ}}}. \quad (2)$$

Эта характеристика важна в том случае, когда кроме большого сечения ДФП требуются и хорошие излучательные свойства, например в двухфотонной флуоресцентной микроскопии, двухфотонном возбуждении аэрозолей с флуоресцентными метками или двухфотонно-возбуждаемых лазерах.

Экспериментальная установка для регистрации ДФВФ изображена на рис. 2. В качестве эталона

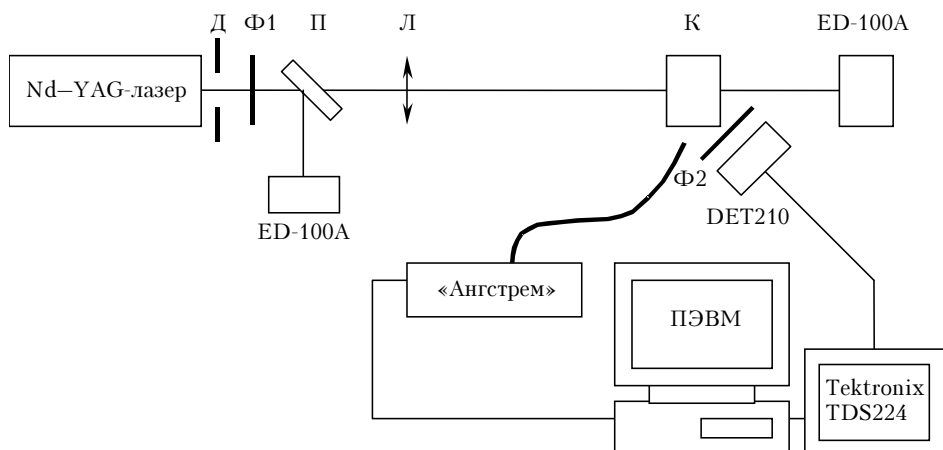


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования ДФВФ: Д – диафрагма; Ф1, Ф2 – светофильтры; Л – сферическая линза; П – делительная пластина; К – исследуемый образец; ED-100A – пироэлектрические приемники; DET210 – фотодиод; «Ангстрем» – спектрометр; Tektronix TDS224 – осциллограф

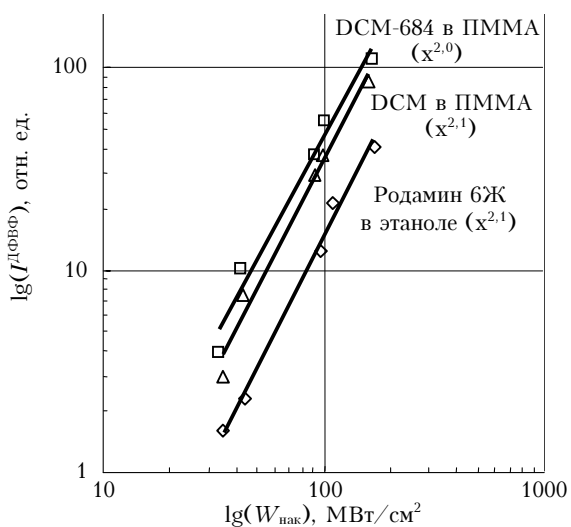


Рис. 3. Зависимость интенсивности ДФВФ от интенсивности возбуждающего излучения

использовался этанольный раствор родамина 6Ж при концентрации 10^{-4} М с известным сечением ДФП: $\sigma_2 = 12$ ГМ (1 ГМ (Гешперг-Майер) = 10^{-50} см⁴ · с × фот⁻¹ · мол⁻¹) [11]. Импульс излучения возбуждающего лазера имел следующие характеристики излучения: $\lambda_{\text{ген}} = 1064$ нм; $t_{1/2} = 6$ нс; $E_{\text{имп}} = 4$ мДж; $W_{\text{нак}} = 100 \div 150$ МВт/см².

Использовать данную методику измерения сечения ДФП возможно в случае линейности двухфотонного процесса, т.е. когда зависимость интенсивности ДФП от интенсивности возбуждения $I^{\text{ДФВФ}}(W_{\text{нак}})$ квадратичная или близка к ней. При больших интенсивностях возбуждения (десятки и сотни МВт/см²) такая зависимость может нарушаться [12], поэтому мы постоянно контролировали зависимость $I^{\text{ДФВФ}}(W_{\text{нак}})$. Для всех исследованных молекул зависимость $I^{\text{ДФВФ}}(W_{\text{нак}})$ была близка к квадратичной. На рис. 3 приведены зависимости $I^{\text{ДФВФ}}(W_{\text{нак}})$ для эталонного раствора родамина 6Ж в этаноле, DCM и DCM-684 в ПММА.

Результаты

Спектрально-люминесцентные характеристики и результаты измерения сечения ДФП и эффективности ДФВФ для (дицианометилен)-пиранов в сравнении с эталоном – родамином 6Ж при возбуждении основной гармоникой Nd–YAG-лазера (1064 нм) представлены в таблице.

Замещенные DCM поглощают в более короткой спектральной области по сравнению с родамином 6Ж и возбуждение Nd–YAG-лазером не оптимально для двухфотонного поглощения этих молекул. Оптимальная длина волны для двухфотонного возбуждения этих молекул будет лежать в области короче 1000 нм. Для самого коротковолнового из исследуемых соединений DCM-620 в этилацетате (максимум поглощения 435 нм) при возбуждении ДФВФ излучением с длиной волны 1064 нм не обнаружено. Спектр поглощения этого же красителя в диметилсульфоксиде (ДМСО) сдвигается в длинноволновую область (455 нм), и мы наблюдаем слабую флуоресценцию при двухфотонном возбуждении. Такая же закономерность прослеживается и для DCM и DCM-630 – небольшой сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область при смене растворителя вызывает увеличение сечения ДФП на длине волны 1064 нм.

Иначе ведут себя DCM-645 и особенно DCM-684 – несмотря на длинноволновый сдвиг в полярном ДМСО, сечение ДФП не увеличивается, а у DCM-684 значительно меньше, чем в этилацетате. Это может быть связано с тем, что эти две молекулы имеют несколько иную структуру энергетических уровней по сравнению с DCM [13]. Расчеты показывают, что для DCM-684 и DCM-645 в энергетической схеме уровней появляется второй, близко лежащий к $S_{1пл}$ уровню, триплет $T_{1пл}$, что

может приводить к росту константы скорости интеркомбинационной конверсии и падению квантового выхода флуоресценции. При такой схеме энергетических уровней молекулы возможно сильное влияние сольватной оболочки молекулы (растворителя) на эффективность ее флуоресценции.

Наличие такого триплетного состояния не может прямо влиять на сечение ДФП молекулы, но может сказаться на ее флуоресцентных свойствах, информация о которых важна во флуоресцентных методах измерения сечений ДФП. Несомненно, что обнаруженная зависимость сечения ДФП от растворителя требует дальнейшего изучения фотопроцессов в замещенных пирана методами квантовой химии.

Анализ данных по сечению двухфотонного поглощения и эффективности ДФВФ для пар DCM – bis-DCM, DCM-630 – bis-DCM-630 и DCM-684 – bis-DCM-684 показал, что сечение ДФП в парах практически не изменяется, а увеличение эффективности ДФВФ для молекулы bis-DCM по сравнению с DCM в ПММА может быть объяснено возможным увеличением квантового выхода флуоресценции красителя в полимерной матрице.

Данные таблицы показывают, что для всех изученных молекул эффективность ДФВФ в полимерной матрице выше, чем в растворах. Если для DCM-684 и bis-DCM можно предположить, что это увеличение связано с увеличением квантового выхода флуоресценции молекул, который в ПММА не измерялся, так как в нашем распоряжении были образцы с высокой концентрацией, то для DCM и DCM-630 значительное увеличение эффективности ДФВФ нельзя объяснить только изменением квантового выхода флуоресценции. Анализ литературных данных показал, что обычно в твердой матрице сечение ДФП ниже, чем в растворах [11, 14].

Спектрально-люминесцентные характеристики, сечение ДФП и эффективность ДФВФ красителей

Соединение	Раствор/ матрица	$\lambda_{полг.}$, нм	$\lambda_{фл.}$, нм	Стоксов сдвиг $\Delta\lambda$, нм	$\eta_{фл.}$	σ_2 , ГМ	$\sigma_2\eta_{фл.}$, ГМ
Родамин 6Ж	этанол	532	560	28	0,95	13 [11]	12,4
	ПММА	535	565	30	0,95	13,5	12,9
DCM	этилац.	455	585	80	0,5	4,0	2,0
	ПММА	455	585	80	–	–	6,8
	ДМСО	476	647	171	0,5	9,2	4,6
bis-DCM	этилац.	476	625	49	0,22	10	2,2
	ПММА	475	625	50	–	–	17,6
	ДМСО	488	650	162	0,01	–	–
DCM-630	этилац.	476	595	119	0,5	8,2	4,1
	ПММА	476	590	114	–	–	15,0
	ДМСО	493	650	157	0,6	9,2	5,5
bis-DCM-630	ПММА	490	636	146	–	–	17,6
DCM-684	этилац.	490	615	125	0,75	15,7	11,8
	ПММА	500	625	125	–	–	28,2
	ДМСО	515	650	145	0,7	4,1	2,9
bis-DCM-684	ПММА	500	630	130	–	–	36,0
DCM-620	этилац.	435	580	145	0,4	–	–
	ПММА	435	580	145	0,5	–	0,9
	ДМСО	455	630	175	0,6	2,2	1,3
DCM-645	этилац.	500	605	105	0,5	11,2	5,6
	ПММА	495	580	85	0,5	–	14,0
	ДМСО	510	650	140	0,5	8,2	4,1

Обратную зависимость мы ранее наблюдали только для феналемина 512 [15]. Таким образом, (дицианометилен)-пираны – уникальный класс органических молекул, которые можно использовать для двухфотонных применений в твердых полимерных матрицах.

Стоит отметить, что для замещенных (дицианометилен)-пирана практически не наблюдается агрегатизации и концентрационного тушения флуоресценции по крайней мере до 10^{-2} М. Большой стоксов сдвиг в этих молекулах (до 6000 см^{-1} , как отмечалось выше) приводит к тому, что спектры их поглощения и флуоресценции не перекрываются и реабсорбция не наблюдается даже при больших концентрациях. Это позволит использовать производные DCM для двухфотонного возбуждения в аэрозолях и в качестве активных сред двухфотонно-возбуждаемых лазеров.

Заключение

Методом двухквантового эталона были определены сечение ДФП и эффективность ДФВФ восьми красителей ряда (дицианометилен)-пирана в различных растворителях и полимерных матрицах при возбуждении наносекундным излучением Nd-YAG-лазера (1064 нм). Исследовано влияние строения молекул в ряду и растворителя на эффективность двухфотонного возбуждения.

Показано, что лучшими красителями для двухфотонного возбуждения из исследованного ряда являются DCM-684 и его bis-аналог. Высокая по сравнению с растворами эффективность ДФВФ замещенных дицианометила в полиметилметакрилате делает их перспективными для создания твердотельных двухфотонных материалов для квантовой электроники.

Автор выражает благодарность О.В. Пономаревой за предоставленные (дицианометилен)-пираны и Е.Н.Приходько за помощь при проведении эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16515), Российско-Американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE) (проект Y2-P-16-01) и Министерства образования и науки РФ (проекты № 15459 и 4175).

1. *Bhawalkar J.D., He G.S., Prasad P.N.* Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials // Repts. Progr. Phys. 1996. V. 59. P. 1041–1071.

V.A. Svetlichnyi. Two-photon absorption cross-section of DCM derivatives in solutions and PMMA.

By two-quantum standard method a efficiency of two-photon pumped fluorescence (TPPF) and two-photon absorption (TPA) cross-section of high-efficient red laser dyes – dicyanomethylene-pyran derivatives in solutions and polymeric matrices is determined. The most TPA cross-section under an excitation by a Nd-YAG laser radiation (1064 nm) is observed for DCM-684 ethylacetate solution – 15.7 GM. The influence of pyran derivatives structure and solvents on a change of TPA cross-section and efficiency of TPPF is discussed.

2. *Webster F.G., McColgin W.C.* US Patent 3 852 683, 1974.
3. *Копылова Т.Н., Светличный В.А., Самсонова Л.Г., Светличная Н.Н., Резниченко А.В., Пономарева О.В.* Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных пирана // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 9. С. 807–810.
4. *Hu W., Ye H., Li Ch., Jiang Zh., Zhou F.* All-solid-state tunable DCM dye laser pumped by a diode-pumped Nd-YAG laser Pure-Red Dye for Organic Electroluminescent Devices: Bis-Condensed DCM Derivatives // Appl. Opt. 1997. V. 36. N 3. P. 579–583.
5. *Jung B.-J., Yoon Ch.-B., Shim H.-K., Do L.-M., Zyung T.* // Advanced Functional Materials. 2001. V. 11. N 6. P. 430–434.
6. *Liu Yo., Liu Yi., Zhang D., Hu H., Liu Ch.* Theoretical investigation on second-order nonlinear optical properties of (dicyanomethylene)-pyran derivatives // J. Mol. Struct. 2001. V. 570. P. 43–51.
7. *Maciejewski A., Naskrecki R., Lorenc M., Ziolek M., Karolczak J., Kubicki J., Matysiak M., Szymanski M.* Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution // J. Mol. Struct. 2000. V. 555. P. 1–13.
8. *Zhou Yu., Liu Yo., Zhao X., Jiang M.* Theoretical investigation on two-photon absorption properties of (dicyanomethylene)-pyran derivatives // J. Mol. Struct. Theochem. 2001. V. 545. P. 61–65.
9. *Mukherjee A.* Two-photon-pumped upconverted lasing in dye-doped polymer waveguide // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 3423–3425.
10. *Мешалкин Ю.П., Алфимов Е.Е., Васильев Н.Е., Денисов А.Н., Макуха В.К., Огиренко А.П.* Двухфотонное возбуждение фталоцианинов алюминия // Квант. электрон. 1999. Т. 29. № 3. С. 227–229.
11. *Canva M., Roger G., Cassagne F., Levy Y., Brun A., Chaput F., Boilot J.-P., Rapaport A., Heerd C., Bass M.* Dye-doped sol-gel materials for two-photon absorption induced fluorescence // Opt. Mater. 2002. V. 18. P. 391–396.
12. *Тихонов Е.А., Шпак М.Т.* Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев: Наук. думка, 1979. 384 с.
13. *Помогаев В.А., Светличный В.А., Помогаева А.В., Светличная Н.Н., Копылова Т.Н.* Теоретическое и экспериментальное исследование фото процессов в замещенных пирана. I. Несимметричные (дицианометилен)-пираны // Химия высок. энергий. 2005 (в печати).
14. *Mukherjee N., Mukherjee A., Reinhardt B.A.* Measurement of two-photon absorption cross sections of dye molecules doped in thin films of polymethylmethacrylate // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. P. 1524–1526.
15. *Светличный В.А., Копылова Т.Н.* Двухфотонно-возбуждаемая генерация феналемина 512 в растворах, полимерных матрицах и каплях // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 10. С. 952–957.