

В.А. Светличный<sup>1</sup>, Е.А. Вайтулевич<sup>1</sup>, А.П. Луговский<sup>2</sup>,  
М.П. Самцов<sup>2</sup>, Ю.П. Мешалкин<sup>3</sup>

## Оптические свойства красителя DCM и его производных при двухфотонном возбуждении

<sup>1</sup> ОСП «Сибирский физико-технический институт

Томского государственного университета», г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладных физических проблем им. Севченко

при Белорусском государственном университете, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, Россия

Поступила в редакцию 28.02.2007 г.

Изучены оптические свойства четырех красителей ряда (дицианометилен)-пирана при двухфотонном возбуждении наносекундным излучением Nd-YAG-лазера (12 нс, 1064 нм). Методом двухквантового эталона определено сечение двухфотонного поглощения (ДФП) в растворах и полиметилметакрилате, исследованы нелинейное пропускание и генерация вынужденного излучения растворов (дицианометилен)-пиранов при двухфотонном поглощении. Обсуждено различие в сечениях ДФП, определяемых флуоресцентным методом и методом прямого нелинейного пропускания. Получено ослабление мощности лазерного излучения до 36% от падающей энергии, рассмотрена возможность использования изученных красителей в лимитерах лазерного излучения. Получена двухфотонно-возбуждаемая генерация в спектральной области 648–663 нм для трех исследуемых соединений и изучены ее характеристики, достигнут кпд преобразования более 1%.

### Введение

В настоящее время интенсивно исследуется двухфотонное поглощение (ДФП) в органических молекулах и молекулярных системах на их основе при импульсном лазерном воздействии [1]. Это связано как с интересными фундаментальными задачами (установление влияния структуры молекул и влияния межмолекулярных взаимодействий на нелинейные свойства органических соединений различных классов, исследования изменения поглощательных свойств различных молекул при различных правилах отбора для одно- и двухфотонных переходов), так и с возможными практическими приложениями. Двухфотонное возбуждение уже эффективно используется в ряде лазерных технологий, например флуоресцентной спектроскопии [2], конфокальной флуоресцентной микроскопии биологических объектов [3–5], фотодинамической терапии и диагностике [6–8], 3D-микропроизводстве (многофотонная фотополимеризация) [9–11]. В ряде областей практического использования двухфотонного (многофотонного) поглощения ведутся интенсивные исследования — создание лазеров с многофотонной накачкой [12–15], ограничение мощности лазерного излучения (оптическое лимитирование) [12, 16, 17], разработка устройств 3D-оптической памяти [18–20] и т.д.

Для успешного использования органических молекул и молекулярных композиций на их основе требуется всестороннее исследование их оптических характеристик. Кроме высокого сечения ДФП, в зависимости от потенциальной области применения, к данным системам предъявляется еще ряд требо-

ваний, например высокая (или, наоборот, низкая) излучательная способность, определенный спектральный диапазон, хорошая растворимость в определенных жидкостях, совместимость с биологическими объектами и т.д. Поэтому продолжается поиск соединений с большим сечением двухфотонного поглощения, удовлетворяющих еще ряду требований, важных для возможных применений [21]. Остается актуальной проблема корректного определения сечения ДФП, поскольку одновременно с ДФП в среде при мощном лазерном возбуждении могут протекать несколько нелинейных процессов и разделить их — сложная задача, каждый раз решаемая отдельно для различных соединений (классов соединений).

Одним из перспективных для двухфотонных технологий классов органических молекул считаются замещенные (дицианометилен)-пирана [22–25]. В настоящей статье исследованы оптические свойства молекулярного ряда замещенных (дицианометилен)-пирана, состоящего из молекулы DCM (4-дицианометилен-2-метил-6-(*n*-диметиламиностирил)-4 (H)-пиран) — известного лазерного красителя, и трех ее производных при двухфотонном возбуждении излучением Nd-YAG-лазера наносекундной длительности (1064 нм).

### Экспериментальная техника, методики и объекты исследования

#### Объекты исследования

Для исследования выбран ряд из четырех соединений (в основе ряда — хорошо известный лазерный краситель DCM):

1 — 4-дицианометилен-2-метил-6-(*n*-диметиламиностирил)-4(Н)-пиран (DCM),

2 — 4-дицианометилен-2-метил-6-(*p*-диоктил-аминостирил)-4(Н)-пиран,

3 — 4-дицианометилен-2-третбутил-6-(*n*-диметиламиностирил)-4(Н)-пиран,

4 — 4-дицианометилен-2-фенил-6-(*n*-диметиламиностирил)-4(Н)-пиран.

Структурные формулы исследованных молекул приведены на рис. 1.

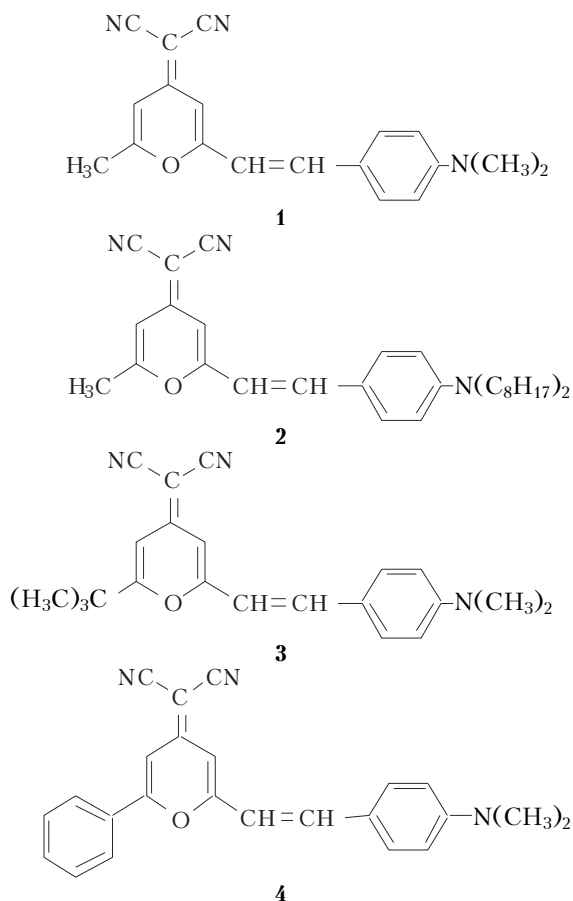


Рис. 1. Структурные формулы исследованных молекул

Красители исследовались в трех растворителях [этилацетат, этанол, 1-метил-2-пирролидон (МП)] и полимерных матрицах. Этилацетат и МП марки «ОСЧ» использовались без дополнительной очистки, этанол дополнительно чистился по стандартным методикам [26]. Концентрация красителей составляла от  $10^{-5}$  М (при исследовании линейных спектрально-люминесцентных свойств до  $5 \cdot 10^{-2}$  М при исследовании нелинейного пропускания при двухфотонном возбуждении).

В качестве материала полимерной матрицы был выбран полиметилметакрилат (ПММА), так как он имеет хорошие оптические характеристики, отработанную технологию получения и удовлетворительные эксплуатационные свойства. В исходном мономере — метилметакрилате (ММА), очищенном от стабилизатора [27], растворялись краситель и инициатор полимеризации, затем растворы фильтрова-

ли и отверждали путем блочной радикальной полимеризации [28]. В качестве термоинициатора использовали динитрил азобисизомаляной кислоты. Для того чтобы избежать ингибирующего действия воздуха, растворы заливали в стеклянные формы и продували аргоном, после чего формы тщательно закрывали. Полимеризацию проводили в темноте в термостате. В результате получали прозрачные однородные блоки, которые затем подвергались ручной обработке.

Кроме образцов ПММА с исследуемыми красителями были изготовлены полимерные образцы на основе ПММА, модифицированного низкомолекулярной добавкой — 10% МП. В этом случае краситель предварительно растворялся в МП, затем МП смешивался с ММА. Дальнейший технологический процесс изготовления образцов соответствовал процессу, описанному выше для немодифицированного ПММА.

Из полимерных образцов вырезались прямоугольные блоки сечением  $10 \times 10$  мм и высотой 20 мм. Поверхности блоков шлифовались и полировались вручную.

### Экспериментальная техника

Линейные спектры поглощения и флуоресценции красителей исследовались на спектрофлуориметре СМ2203 (Солар, Минск). Для двухфотонного возбуждения использовалось излучение основной гармоники Nd-YAG-лазера с модуляцией добротности: 1064 нм, 12 нс,  $1 \pm 100$  мДж. Ослабление интенсивности лазерного импульса осуществлялось калиброванными нейтральными светофильтрами. Интенсивность, спектры и временные характеристики двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции и генерации регистрировались спектрометром S100-1024 (Solar LS) с оптоволоконным вводом и скоростными PIN-фотодиодами DET210 (Thorlabs) с осциллографом Tektronix TDC224 (100 МГц). Энергия лазерного излучения определялась при помощи калориметра ИМО-2Н, микрокалориметра КТП-2 и пирозлектрического приемника ED100-A-uv (Gentec).

### Определение сечения двухфотонного поглощения

Для определения сечения ДФП исследуемых красителей использовался флуоресцентный метод двухквантового эталона, основанный на сравнении интенсивности двухфотонно возбуждаемой флуоресценции (ДФВФ) эталона с известным сечением ДФП и исследуемого объекта при одинаковых условиях возбуждения и регистрации ДФВФ [29]. Сечение ДФП в этом случае определяется следующим образом:

$$\delta_x = \frac{\delta_{эт} \eta_{эт} C_{эт} I_{эт}^{ДФВФ}}{\eta_x C_x I_{эт}^{ДФВФ}}, \quad (1)$$

где  $\delta_{эт}$  — сечение ДФП эталона;  $\eta_{эт}$ ,  $\eta_x$  — квантовый выход флуоресценции эталона и исследуемого

вещества соответственно;  $C_{эт}$ ,  $C_x$  — концентрация эталона и исследуемого вещества соответственно;  $I_{ДФВФ_{эт}}$ ,  $I_{ДФВФ_x}$  — интенсивность ДФВФ эталона и исследуемого вещества соответственно.

В качестве эталона использовался этанольный раствор известного лазерного красителя родамина 6Ж [30, 31]. Концентрации растворов и твердотельных полимерных образцов с исследуемыми красителями и эталоном составляли  $2 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$  М. Излучение лазера накачки фокусировалось длиннофокусной линзой ( $F = 350$  мм). Кювета с исследуемым раствором или твердотельный образец с длиной оптического пути 10 мм помещались в сходящийся пучок на расстоянии  $300 \div 320$  мм от линзы. Схема регистрации спектров и интенсивности ДФВФ показана на рис. 2, а.

Для корректного определения сечения ДФП данным методом особое внимание уделялось наблюдению квадратичной зависимости интенсивности ДФВФ от интенсивности возбуждения, во избежание влияния других нелинейных процессов на измеряемое сечение [32]. Большинство измерений сечения ДФП проводилось при плотности мощности возбуждения, не превышающей  $50$  МВт/см<sup>2</sup>.

### Исследование нелинейного пропускания

Нелинейное пропускание растворов красителей исследовалось на той же установке, что и ДФВФ. Концентрация красителей в этом случае составляла

$2 \cdot 10^{-2}$  М, длина оптического пути в кювете  $20$  мм. Площадь сечения пучка на длине образца изменялась не более чем на  $10\%$ . Изменение интенсивности возбуждающего излучения осуществлялось калиброванными нейтральными светофильтрами.

Используя метод прямого нелинейного пропускания (direct nonlinear transition) (НЛП-метод), по зависимости пропускания от интенсивности возбуждающего излучения можно определить сечения двухфотонного поглощения [17]. В предположении, что изменение пропускания исследуемой среды вызвано только двухфотонным поглощением, сечение ДФП можно определить по формуле

$$\delta = \frac{h\nu\beta}{CN_A}, \quad (2)$$

где  $h\nu$  — энергия кванта возбуждающего излучения;  $C$  — молярная концентрация исследуемого красителя;  $N_A$  — число Авогадро;  $\beta$  — коэффициент двухфотонного поглощения, связанный с нелинейным пропусканием соотношением [17]:

$$T(I_0) = \frac{I(L)}{I_0} = \frac{\ln(1 + I_0L\beta)}{I_0L\beta}, \quad (3)$$

где  $I_0$  — интенсивность возбуждающего излучения;  $L$  — эффективная длина среды (в случае отсутствия линейного поглощения — длина оптического пути в среде).

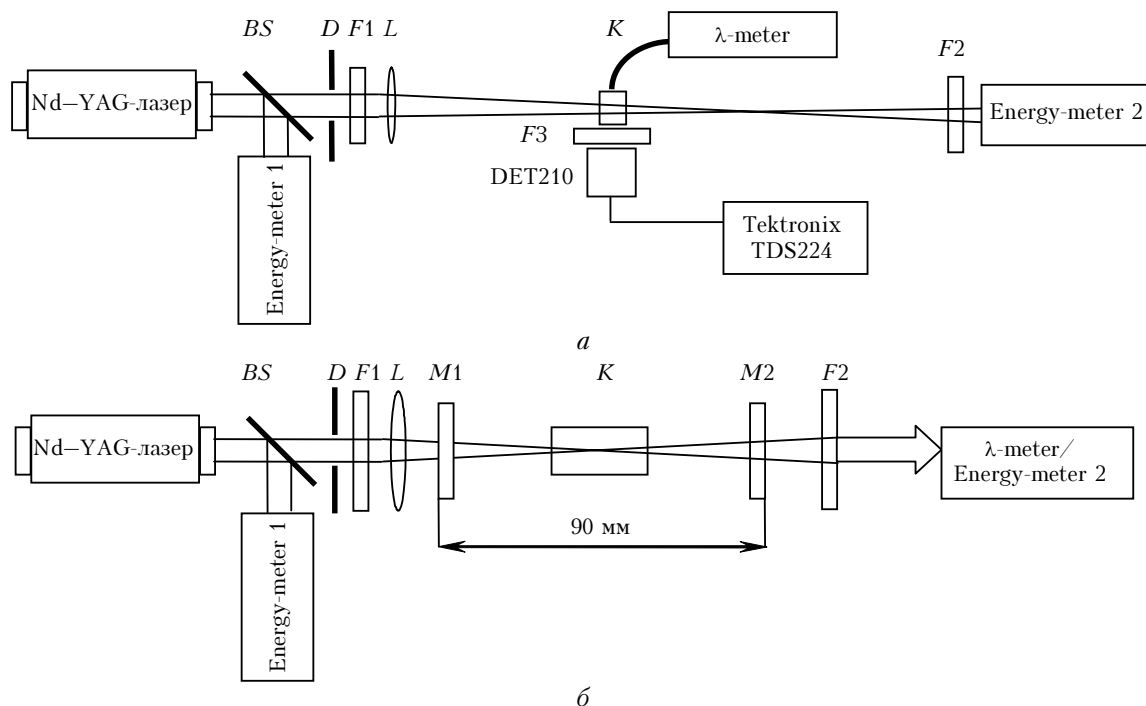


Рис. 2. Схемы экспериментальных установок для исследования спектров и интенсивности ДФВФ и нелинейного пропускания (а), генерационных характеристик (б) органических красителей при двухфотонном возбуждении: BS — светоделительная пластинка; D — диафрагма; F1 — калиброванные нейтральные светофильтры для ослабления излучения с длиной волны 1064 нм; F2, F3 — селективные светофильтры, отсекающие излучение с длиной волны 1064 нм; L — сферическая линза  $F = 120$  мм (а) и  $350$  мм (б); M1 — глухое зеркало  $R = 99\%$  для длин волн  $600\text{--}700$  нм и  $T = 98\%$  для длины волны 1064 нм; M2 — выходное зеркало  $R = 70\%$  для длин волн  $600\text{--}700$  нм и  $T = 90\%$  для длины волны 1064 нм; Energy-meter 1, 2 — пирозлектрические измерители энергии ED100A-uv; λ-meter — спектрометр с оптоволоконным вводом; DET210 — скоростные PIN-фотодиоды; TDS224 — осциллограф

## Исследование генерационных характеристик при двухфотонном возбуждении

Поскольку сечение ДФП даже при плотностях мощности десятки МВт/см<sup>2</sup> гораздо меньше по сравнению с линейным поглощением органических красителей, основная проблема получения вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении заключается в достижении инверсии населенности и требуемого усиления [33]. Для этого обычно используются большие плотности мощности возбуждения, продольная схема возбуждения, более добротный резонатор и большие концентрации красителя (по сравнению с однофотонным возбуждением) [34].

Генерация вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении исследовалась при продольном возбуждении в двух вариантах:

1. Без резонатора — кювета с раствором исследуемого красителя длиной 10 мм помещалась в фокусе линзы  $F = 45$  мм. В одном случае грани кюветы были закошены по отношению к оптической оси, чтобы предотвратить положительную обратную связь. Тогда реализовывалась однопроходная схема усиления — суперлюминесценция. В другом случае кювета с активной средой устанавливалась строго перпендикулярно оси резонатора и грани кюветы (отражение около 4%), что обеспечивало обратную связь.

2. С резонатором, образованным двумя плоскопараллельными дихроичными зеркалами. Схема для исследования генерации вынужденного излучения в резонаторе при двухфотонном возбуждении изображена на рис. 2, б. Аналогичная схема использовалась Прасадом с соавт. [34] и нами [35]. Излучение лазера накачки фокусировалось сферической линзой  $F = 120$  мм, кювета заполнялась активной средой. Концентрация красителей составляла  $2 \cdot 10^{-2}$  М, длина кюветы с активной средой 10, 20 и 50 мм.

Накачка осуществлялась через зеркало  $M1$  — 98% пропускания на длине волны накачки (1064 нм) и 99% отражения в спектральном диапазоне генерации исследуемых красителей (600–700 нм). Длина резонатора определялась лучевой стойкостью диэлектрического покрытия зеркал и составляла 90 мм (уменьшение базы резонатора путем приближения зеркал к фокальной плоскости фокусирующей линзы приводило к разрушению покрытия). Прошедшее через среду и зеркала резонатора излучение накачки фильтровалось селективным светофильтром  $F2$ . Юстировка резонатора осуществлялась при помощи гелий-неонового лазера.

## Результаты исследования и их обсуждение

### Сечение ДФП

Результаты измерения сечения ДФП исследуемых красителей методом эталона приведены в табл. 1. Для красителей 1–3 при увеличении полярности

растворителя (этилацетат — МП) наблюдается значительное увеличение сечения ДФП, что можно объяснить батохромным сдвигом полосы поглощения красителей и, соответственно, более эффективным их возбуждением, поскольку удвоенная частота излучения основной гармоники Nd–YAG-лазера приходится на длинноволновый край полосы поглощения.

Таблица 1  
Спектрально-люминесцентные свойства и сечения ДФП исследуемых молекул

Краситель	Матрица/растворитель	$\lambda_{obs}$ , нм	$\lambda_{fl}$ , нм	$\Phi_{fl}^*$	$\delta$ , ГМ
1 (DCM)	этилацетат	452	585	0,45	$3 \pm 1$
	ПММА	458	575	0,74	$7 \pm 1$
	ПММА:МП(9:1)	466	594	0,95	$9,1 \pm 1,2$
	МП	478	630	0,87	$12 \pm 1,5$ (1500)**
2	этилацетат	476	595	0,56	$8 \pm 2$
	ПММА	476	590	0,78	$18 \pm 2$
	МП	494	630	0,95	$20 \pm 3$ (5400)**
3	этилацетат	454	585	0,45	$3 \pm 1$
	ПММА	462	575	0,76	$7,4 \pm 1,1$
	ПММА:МП(9:1)	470	594	0,97	$9,5 \pm 1,5$
	МП	480	630	0,87	$15 \pm 2$ (2300)**
4	этилацетат	478	630	0,41	$8,0 \pm 1,5$
	ПММА	482	600	0,82	$21 \pm 3$
	ПММА:МП(9:1)	485	630	0,87	$14 \pm 2$
	МП	500	700	0,02	$10 \pm 5$ (700)**

\* Измерено относительно родамина 6Ж и родамина С, погрешность определения квантового выхода флуоресценции 10%.

\*\* Измерено НЛП-методом.

Для красителя 4 такого увеличения не наблюдается: сечения ДФП в этилацетате и МП близки, что может быть связано со значительным падением излучательной способности красителя 4 в полярных растворителях. Возможные причины такого падения квантового выхода флуоресценции для ряда замещенных (дицианометил)-пирана обсуждены в [36, 37].

Все исследуемые красители имеют достаточно высокое сечение ДФП в полимерной матрице (ПММА) по сравнению с этилацетатом, который по своему строению и свойствам близок к ММА. Линейные спектрально-люминесцентные характеристики красителей 1–4 в этих средах близки. Нами было определено сечение ДФП соединения 1 и в ММА до полимеризации, которое составило 3 ГМ, что соответствует данным в этилацетате (см. табл. 1). Увеличение сечения ДФП исследуемых красителей в ПММА может быть связано как с изменением свойств красителя в жесткой, по сравнению с раствором, матрице или существованием в ПММА конформеров красителя [38] с различным сечением ДФП, так и с эффективным участием колебательных состояний полимерной матрицы в процессе двухфотонного поглощения [39].

Отметим, что при возбуждении (дицианометил)-пиранов более коротковолновыми источниками

(~800 нм) сечение ДФП, измеренное флуоресцентным методом, возрастает более чем на порядок и составляет в зависимости от строения от нескольких сотен ГМ для несимметрично замещенных (дицианометилен)-пиранов [25, 37, 40] до нескольких тысяч для симметричных [25].

Кроме измерений, выполненных методом двухквантового эталона, сечение ДФП для молекул 1–4 в МП было определено по методу НЛП из кривых пропускания от плотности мощности возбуждения по описанной выше методике [выражение (2)]. Результаты измерения сечения ДФП показали, что для одних и тех же объектов полученные экспериментальные значения сечений ДФП различаются более чем на порядок. Так, если сечения ДФП, измеренные флуоресцентным методом, составляют  $10 \div 20$  ГМ, то соответствующие сечения ДФП этих красителей, определенные НЛП-методом, составляют 700–5400 ГМ (см. табл. 1). Аналогичные результаты были получены нами ранее для (дицианометилен)-пиранов при возбуждении фемтосекундным излучением с длиной волны 790 нм: сечение ДФП, определенное флуоресцентным методом эталона, было более чем на порядок меньше, чем значение, полученное методом  $z$ -сканирования [40].

Разница в сечениях ДФП, определенных различными методами, характерна не только для (дицианометилен)-пиранов. При этом один и тот же метод может дать для различных красителей и параметров возбуждающего излучения как завышенные, так и заниженные значения сечения ДФП. Особенно осторожно следует использовать прямые методы определения сечения ДФП, основанные на непосредственном измерении поглощения (пропускания).

Основная причина получения разных экспериментальных значений сечения ДФП заключается в том, что при мощном лазерном возбуждении в среде возможно одновременное протекание различных нелинейных процессов (поглощение из возбужденных состояний, тушение флуоресценции в сильном световом поле, вынужденное излучение на длине волны накачки, нелинейное поглощение растворителя и др.), которые по-разному влияют на результаты измерений сечения ДФП, выполненных различными методами.

На результаты измерения может также накладываться и то, что не всегда возможно повторить экспериментальные условия при различных методах определения сечений. Например, концентрация  $C$  молекул в исследуемых средах разная — от  $10^{-5} \div 10^{-4}$  М при флуоресцентных методах до  $5 \cdot 10^{-2}$  М при прямых методах измерения. Различие в концентрации связано с разной чувствительностью методов. Большая концентрация молекул в среде может, например, приводить к образованию комплексов и агрегатов, обладающих совсем другими нелинейными свойствами в отличие от одиночной молекулы.

Несмотря на существующую проблему, имеются лишь единичные исследования, посвященные сравнению и анализу результатов измерения сечений ДФП различными методами [41, 42]. С одной стороны, это связано с экспериментальными труд-

ностями, возникающими при таких измерениях, поскольку требуется не только современное оборудование, позволяющее провести исследования, но и подбор близких условий возбуждения, параметров активной среды, что можно выполнить не для всех органических соединений. С другой стороны, для получения реальных значений сечения ДВП молекулы зачастую требуется разработка соответствующей теоретической модели, описывающей весь комплекс фотопроцессов, протекающих в среде при мощном лазерном возбуждении и дающих свой вклад в измеряемые величины.

При возбуждении (дицианометилен)-пиранов излучением основной гармоники Nd-YAG-лазера причиной больших значений сечений ДФП, полученных при измерении НЛП-методом, вероятно, является поглощение из возбужденных состояний. Экспериментально показано, что у молекулы DCM наблюдается интенсивное синглет-синглетное [43, 44] и триплет-триплетное поглощение [43]. Причем  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение имеет узкий пик, в спектральной области 460–480 нм и накладывается на спектр  $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощения [44]. В красной области спектра  $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение не проявляется [43]. Триплет-триплетное поглощение наблюдается практически во всем видимом диапазоне спектра (один из максимумов лежит в области 520 нм) и его интенсивность увеличивается в ближней ИК-области спектра. На длине волны 790 нм молярный коэффициент экстинкции  $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощения DCM в метаноле составляет около  $20000 \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при квантовом выходе триплетов  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  [43].

Таким образом, при фемтосекундном возбуждении длиной волны 790 нм и частотой следования импульсов 80 МГц, которое было реализовано нами для замещенных (дицианометилен)-пиранов в [40], в общем нелинейное поглощение среды кроме ДФП должно вносить значительный вклад  $T_1 \rightarrow T_n$ -поглощение. Причем при мегагерцовой частоте следования импульсов возбуждения, когда интервал между импульсами составляет всего несколько наносекунд, поскольку молекулы не успевают релаксировать из  $T_1$ -состояния, происходит их дополнительное накопление в триплетах до установления квазистационарного равновесия.

Результаты экспериментального исследования наведенного поглощения [40] и квантово-химических расчетов [36] показывают, что у (дицианометилен)-пиранов возможно интенсивное наведенное поглощение и на длине волны 1064 нм. На это указывают и проведенные нами предварительные исследования нелинейного поглощения соединений 1–4 в МП на установке наносекундного импульсного флеш-фотолиза [45]. Возбуждение раствора осуществлялось излучением второй гармоники Nd-YAG-лазера (532 нм), зондирующим сигналом служило ослабленное излучение основной гармоники этого же лазера (1064 нм).

Таким образом, можно утверждать, что при измерении сечения ДФП (дицианометилен)-пиранов в ближней ИК-области спектра прямыми методами (НЛП-метод и  $z$ -метод сканирования) получают

завышенные значения вследствие значительного влияния наведенного триплет-триплетного поглощения. При этом отметим, что на результаты измерения сеченияДФП флуоресцентными методами триплет-триплетное поглощение практически не влияет, поскольку доля возбужденных молекул при используемых плотностях мощности не превышает долей процента, а выход триплетов мал. Численные оценки интенсивности наведенного поглощения на длине волны излучения Nd-YAG (1064 нм) и Ti:Sapphire-лазера (790 нм) и его влияния на общее нелинейное поглощение (дицианометилен)-пиранов при ИК-возбуждении планируется в дальнейшем.

Кроме наведенного триплет-триплетного поглощения для молекулы **2**, дополнительное влияние на результаты измерения сеченияДФП НЛП-методом может оказывать агрегатизация молекул при используемых в экспериментах больших концентрациях, что косвенно подтверждается значительным падением излучательной способности концентрированных растворов **2** по сравнению с растворами **1** и **3** [46].

### Генерационные характеристики

Для исследования вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении было выбрано три красителя с лучшими излучательными характеристиками в МП – соединения **1–3**. Соединение **4** в МП флуоресцирует очень слабо ( $\phi_{fl} = 0,02$ ), поэтому достичь порога генерации для этой молекулы при двухфотонном возбуждении не удается. Концентрация молекул красителей в растворе при исследовании генерационных свойств составляла  $2 \cdot 10^{-2}$  М. Результаты исследования генерационных характеристик представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Характеристики ДФВГ (дицианометилен)-пиранов					
Соединение	$L$ , см	$\lambda_{las}$ , нм	$\Delta\lambda_{las}$ , нм	$E_{пор}$ , мДж	КПД $_{las}$ , %
<b>1</b> (DCM)	1*	645*	31*	не достигается	–
	1	648	6	4,6	0,39
	2	652	6	2,7	0,69
	5	660	6	2,7	1,00
<b>2</b>	1*	657*	2*	17,6*	0,04*
	1	658	5	3,8	0,27
<b>3</b>	1*	649*	4*	17,6*	0,05*
	1	650	6	3,8	0,47
	2	651	6	2,4	0,72
	5	658	6	2,7	0,97

\* Схема без резонатора.

Возбуждение выбранных красителей в безрезонаторной схеме (длина кюветы 10 мм) показало, что если положительная обратная связь отсутствует, вынужденное излучение практически не формируется. Наблюдалось лишь незначительное сужение

полосы флуоресценции красителей до 45–50 нм. Если кювета юстировалась при помощи гелий-неонового лазера, чтобы ее передняя грань была перпендикулярна оптической оси излучения накачки (в этом случае грани кюветы являлись зеркалами низкодобротного резонатора с коэффициентом отражения ~ 4%), то наблюдались дополнительное сужение линии излучения для двух из исследованных красителей (соединения **2** и **3**) до 2–4 нм и появление направленного излучения вдоль оптической оси.

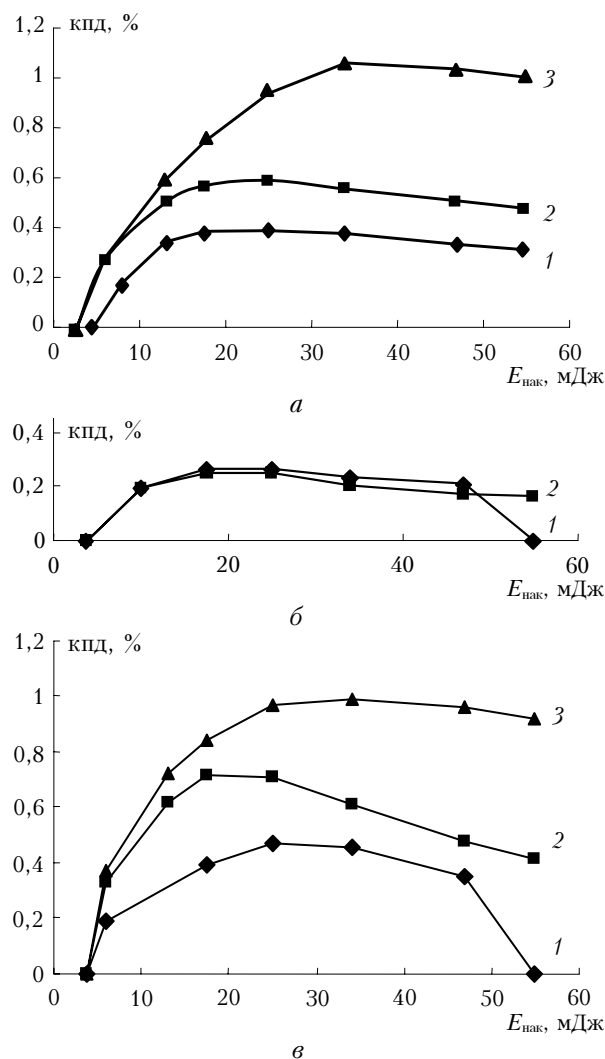


Рис. 3. Зависимость кпд ДФВГ растворов (дицианометилен)-пиранов **1** (а), **2** (б), **3** (в) в МП ( $C = 2 \cdot 10^{-2}$  М) от энергии возбуждающего импульса. Длина активной среды  $l$ : 10 мм (1), 20 (2), 50 (3)

Длина волны суперлюминесценции составила 645–649 нм для соединений **1** и **3** и 657 нм для соединения **2**. Коэффициент полезного действия преобразования (регистрировалось излучение только по направлению «вперед» [32]) в безрезонаторной схеме составил всего  $0,04 \pm 0,05\%$  (см. табл. 2).

Затем исследование вынужденного излучения при двухфотонном возбуждении было проведено с использованием двухзеркального плоскопараллельного резонатора. Длина волны генерации  $\lambda_{las}$  активной

среды в резонаторе на несколько нанометров больше, чем длина волны активной среды в схеме без резонатора. Спектральная ширина линии генерации  $\Delta\lambda_{las}$  составляла 5–6 нм. Порог генерации  $E_{пор}$  при длине активной среды  $L = 10$  мм в зависимости от красителя составлял 3,8÷4,6 мДж. При увеличении  $L$  до 20 мм порог понижался до 2,4÷2,7 мДж. Дальнейшее увеличение длины активной среды не приводило к понижению порога генерации.

На рис. 3 представлены зависимости кпд генерации от энергии накачки для соединений **1–3** при различной длине волны активной среды. В зависимости от красителя и длины волны генерации активной среды максимальная эффективность генерации достигается в диапазоне энергий возбуждающего импульса 18 ÷ 35 мДж. При дальнейшем увеличении энергии накачки наблюдается уменьшение кпд генерации, а для красителей **2** и **3** при длине волны активной среды 10 мм – срыв генерации. По-видимому, это связано с дефокусировкой излучения в среде при мощном возбуждении и формировании линзы, приводящей к нарушению оптической однородности среды и, как следствие, срыву генерации. Для красителя **2** ситуация усугубляется падением излучательной способности при большой концентрации [45], при этом поглощение среды с этим веществом наибольшее из всех исследуемых (см. рис. 3). Поэтому для соединения **2**, несмотря на наибольшее значение сечения ДФП из всех исследованных молекул – 20 ГМ (см. табл. 1), получен наименьший кпд – всего 0,3%, в то время как для соединений **1** и **3** он достигал 1%.

### Оптическое лимитирование

На рис. 4 приведены зависимости пропускания растворов исследуемых соединений от плотности мощности возбуждающего излучения (относительно кюветы с растворителем – МП). Видно, что при малоинтенсивном (линейном) возбуждении растворы прозрачны, при больших плотностях наблюдается уменьшение пропускания и при плотности мощности 400 МВт/см<sup>2</sup> пропускание уменьшается от 90% для соединения **4** до 36% для соединения **2**.

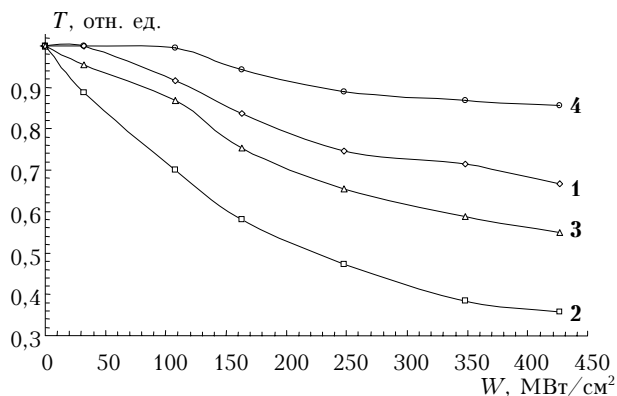


Рис. 4. Зависимость пропускания растворов исследуемых красителей **1–4** в МП ( $C = 2 \cdot 10^{-2}$  М) от плотности мощности возбуждающего излучения

Если оценить нелинейное поглощение в исследуемых средах, вызванное только двухфотонными переходами по формулам (2) и (3), используя значения сечений ДФП, полученные флуоресцентным методом, то даже при плотности мощности возбуждения 400 МВт/см<sup>2</sup> его величина много меньше 1%. Выше мы показали, что у исследуемых красителей в ближней ИК-области существует интенсивное триплет-триплетное поглощение. Таким образом, в процессе ограничения оптической мощности возбуждающего излучения участвуют два механизма:

1. Первичный механизм – двухфотонное поглощение, которое создает некоторую населенность возбужденного состояния.

2. Вторичный – поглощение из возбужденных состояний (триплет-триплетное поглощение), вероятность которого при используемых плотностях мощности возбуждения на много порядков больше вероятности двухфотонного поглощения из основного состояния.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что соединение **2** перспективно при создании многокомпонентных лимитеров мощности лазерного излучения в качестве активной среды в комбинации, например, с красителем, работающим только по механизму обратимого насыщенного поглощения, например в канале синглетных состояний.

### Заключение

В результате проведенных исследований нелинейных оптических свойств четырех замещенных (дицианометилен)-пирана при возбуждении излучением Nd–YAG-лазера (1064 нм) наносекундной длительности получены следующие результаты:

1. Флуоресцентным методом двухквантового эталона определено сечение ДФП в растворах и полимерных матрицах. Обнаружено увеличение сечения ДФП (дицианометилен)-пиранов в полимерных матрицах, обсуждены возможные причины такого увеличения.

2. Проведено сравнение значений сечений ДФП, полученных флуоресцентным и НЛП-методами. Показано, что на результаты измерения сечений ДФП замещенных (дицианометилен)-пирана большое влияние оказывает наведенное поглощение в канале триплетных состояний, вследствие чего получаются завышенные значения сечений. Анализ собственных экспериментальных результатов и литературных данных позволяет сделать вывод, что для правильного определения сечения ДФП в зависимости от особенностей протекания фото процессов в молекуле при мощном лазерном возбуждении требуется специальный подбор методов определения сечения ДФП и математической модели к ним. Для различных молекулярных классов и условий возбуждения без учета указанных выше особенностей можно получить как завышенные, так и заниженные значения сечения ДФП.

3. Исследованы характеристики вынужденного излучения растворов (дицианометилен)-пиранов при

двухфотонном возбуждении в режиме суперфлуоресценции и генерации в двухзеркальном резонаторе. Проведена оптимизация условий возбуждения и генерации. Достигнут кпд преобразования при наносекундном возбуждении до 1% от энергии накачки.

4. Исследовано нелинейное поглощение излучения Nd-YAG-лазера концентрированными растворами (дицианометилен)-пиранов. В процессе ослабления мощности лазерного излучения исследуемыми средами участвуют два механизма: первичный – двухфотонное поглощение, и вторичный – поглощение в канале триплетных состояний. Таким образом, перспективными лимитерами интенсивности лазерного излучения могут быть материалы, не только обладающие большим сечением ДФП, но и имеющие интенсивное наведенное поглощение на длине возбуждающего излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (программа «Развитие научного потенциала высшей школы 2006–2008 гг.», проект РНП.2.1.1.2534), Российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE, проект Y2-P-16-01), гранта РФФИ № 07-02-00155-а.

1. *Lin T.-Ch., Chung S.-J., Kim K.-S., Wang X., He G.S., Swiatkiewicz J., Pudavar H.E., Prasad P.N.* Organics and Polymers with High Two-Photon Activities and their Applications // *Adv. Polymer Sci.* 2002. V. 161. «Polymers for Photonics Applications II (Non-linear Optical, Photorefractive and Two-Photon Absorption Polymers)» P. 157–193.
2. *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. V. 5 / «Nonlinear and two-photon-induced fluorescence». Ed. J. Lakowicz. New York: Plenum Press, 1997. 544 p.
3. *Denk W., Strickler J.H., Webb W.W.* Two-photon fluorescence scanning microscopy // *Science*. 1990. V. 248. N 4951. P. 73–76.
4. *Deguil N., Mottay E., Salin F., Legros Ph., Choquet D.* Novel Diode-Pumped Infrared Tunable Laser System for Multi-Photon Microscopy // *Microsc. Res. and Technol.* 2004. V. 63. N 1. P. 23–26.
5. *Liu L., Qu J., Lin Z., Wang L., Fu Z., Guo B., Niu H.* Simultaneous time- and spectrum-resolved multifocal multiphoton microscopy // *Appl. Phys. B*. 2006. V. 84. N 3. P. 379–383.
6. *Ogawa K., Hasegawa H., Inaba Y., Kobuke Y., Inouye H., Kanemitsu Y., Kohno E., Hirano T., Ogura Sh., Okura I.* Water-Soluble Bis(imidazolylporphyrin) Self-Assemblies with Large Two-Photon Absorption Cross Sections as Potential Agents for Photodynamic Therapy // *J. Med. Chem.* 2006. V. 49. N 7. P. 2276–2283.
7. *Mao F.-l., Xing Q.-r., Wang K., Lang L.-y., Wang Z., Chai L., Wang Q.-y.* Optical trapping of red blood cells and two-photon excitation-based photodynamic study using a femtosecond laser // *Opt. Commun.* 2005. V. 256. N 4–6. P. 358–363.
8. *Wang X., Krebs L.J., Al-Nuri M., Pudavar H.E., Ghosal S., Liebow Ch., Nagy A.A., Schally A.V., Prasad P.N.* A chemically labeled cytotoxic agent: Two-photon fluorophore for optical tracking of cellular pathway in chemotherapy // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Chemistry*. 1999. V. 96. N 20. P. 11081–11084.
9. *Maruo S., Kawata S.* Two-Photon-Absorbed Near-Infrared Photopolymerization for Three-Dimensional Microfabrication // *J. Microelectromechan. Systems*. 1998. V. 7 N 4. P. 411–415.
10. *Zhou W., Kuebler S.M., Braun K.L., Yu T., Cammack J.K., Ober Ch.K., Perry J.W., Marder S.R.* An Efficient Two-Photon-Generated Photoacid Applied to Positive-Tone 3D Microfabrication // *Science*. 2002. V. 296. N 5570. P. 1106–1109.
11. *Schafer K.J., Hales J.M., Balu M., Belfield K.D., Van Stryland E.W., Hagan D.J.* Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators // *J. Photochem. and Photobiol. A*. 2004. V. 162. N 2–3. P. 497–502.
12. *Zhou G., Wang X., Wang D., Wang C., Zhao X., Shao Z., Jiang M.* Two-photon induced optical-power limiting and upconverted superradiance properties of a new organic dye HEASPI // *Opt. and Laser Technol.* 2001. V. 33. N 7. P. 209–212.
13. *Zheng Q., He G.S., Lin T.-C., Prasad P.N.* Synthesis and properties of substituted (*p*-aminostyryl)-1-(3-sulfooxypropyl)pyridinium inner salts as a new class of two-photon pumped lasing dyes // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. N 10. P. 2499–2504.
14. *He G.S., Lin T.-C., Chung S.-J., Zheng Q., Lu C., Cui Y., Prasad P.N.* Two-, three-, and four-photon-pumped stimulated cavityless lasing properties of ten stilbazolium-dyes solutions // *J. Opt. Soc. Amer. B*. 2005. V. 22. N 10. P. 2219–2228.
15. *Xu G., Xu X., Zhao X., Hu D., Shao Z., Liu H., Tian Y.* Two-photon excitation properties of a class of novel organic dye chloride // *Opt. Commun.* 2006. V. 260. N 1. P. 292–297.
16. *Kiran A.J., Chandrasekharan K., Nooji S.R., Shashikala H.D., Umesh G., Kalluraya B.*  $\chi^{(3)}$  measurements and optical limiting in dibenzylideneacetone and its derivatives // *Chem. Phys.* 2006. V. 324. N 2–3. P. 699–704.
17. *Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., Hu Z.-Y., Röckel H., Marder S.R., Perry J.W.* Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes // *Opt. Lett.* 1997. V. 22. N 24. P. 1843–1845.
18. *Dvornikov A.S., Rentzepis P.M.* Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices // *Opt. Commun.* 1997. V. 136. N 1–2. P. 1–6.
19. *Cullum B.M., Mobley J., Bogard J.S., Moscovitch M., Phillips G.W., Vo-Dinh T.* Three-Dimensional Optical Random Access Memory Materials for Use as Radiation Dosimeters // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. N 22. P. 5612–5617.
20. *Dvornikov A.S., Liang Y., Cruse C.S., Rentzepis P.M.* Spectroscopy and Kinetics of a Molecular Memory with Nondestructive Readout for Use in 2D and 3D Storage Systems // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. N 25. P. 8652–8658.
21. *Reinhardt B.A., Brott L.L., Clarson S.J., Dillard A.G., Bhatt J.C., Kannan R., Yuan L., He G.S., Prasad P.N.* Highly active two-photon dyes: Design, synthesis, and characterization toward application // *Chem. of Mater.* 1998. V. 10. N 7. P. 1863–1874.
22. *Mukherjee A.* Two-photon-pumped upconverted lasing in dye-doped polymer waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. N 26. P. 3423–3425.
23. *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.
24. *Светличный В.А.* Сечение двухфотонного поглощения производных DCM в растворах и ПММА //



- Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 4. С. 321–324.
25. *Shao P., Huang Zh., Li Ju., Chen Sh., Luo Ji., Qin Ji., Liu B.* Two-photon absorption properties of two (dicyanomethylene)-pyran derivatives // *Opt. Mater.* 2006. V. 29. N 2–3. P. 337–341.
  26. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
  27. *Практикум по химии и физике полимеров* / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1995. 257 с.
  28. *Garsia O., Sastre R., del Agua D., Costela A., Garcia-Moreno I.* New Fluorinated Polymers Doped with BODIPY Chromophore as Highly Efficient and Photo-stable Optical Materials // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. N 3. P. 601–602.
  29. *Алфимов Е.Е., Грошев Д.Е., Макуха В.К., Мешалкин Ю.П.* Метод двухквантового эталона для измерения сечения двухфотонного поглощения сложных органических молекул // *Оптика и спектроскопия.* 1995. Т. 78. № 3. С. 400–402.
  30. *Hermann J.P., Duding J.* Dispersion of the two-photon excitation cross-section in rhodamine dyes // *Opt. Commun.* 1972. V. 6. N 2. P. 101–105.
  31. *Canva M., Roger G., Cassagne F., Levy Y., Brun A., Chaput F., Boilot J.-P., Rapaport A., Heerdt C., Bass M.* Dye-doped sol-gel materials for two-photon absorption induced fluorescence // *Opt. Mater.* 2002. V. 18. N 4. P. 391–396.
  32. *Тихонов Е.А., Шпак М.Т.* Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев: Наук. думка, 1979. 384 с.
  33. *Прохоренко В.И., Тихонов Е.А., Шпак М.Т.* Суперфлуоресцентный лазер на растворах красителей с двухфотонной пикосекундной оптической накачкой // *Квант. электрон.* 1980. Т. 8. № 1. С. 229–231.
  34. *He G.S., Bhawalkar J.D., Zhao C.F., Prasad P.N.* Properties of two-photon pumped cavity lasing in a novel dye doped solid materials // *IEEE J. Quantum. Electron.* 1996. V. 32. N 5. P. 749–755.
  35. *Светличный В.А., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П., Приходько Е.Н.* Двухфотонное возбуждение феналемина 512 излучением Nd:YAG-лазера наносекундной длительности // *Квант. электрон.* 2004. Т. 34. № 8. С. 722–725.
  36. *Помогаев В.А., Светличный В.А., Помогаева А.В., Светличная Н.Н., Копылова Т.Н.* Теоретическое и экспериментальное исследование фотопроцессов в замещенных (дицианометилена)-пирана // *Химия высок. энергии.* 2005. Т. 39. № 6. С. 462–467.
  37. *Мешалкин Ю.П., Светличный В.А., Чунослова С.С., Копылова Т.Н.* Двухфотонная флуоресценция и электронная структура замещенных дицианометилена-пирана в растворах при фемтосекундном возбуждении // *Изв. вузов. Физ.* 2005. Т. 48. № 11. С. 69–73.
  38. *Бондарев С.Л., Кнюкито В.Н., Стенуро В.И., Ступак А.П., Турбан А.А.* Флуоресценция и лазерная структура лазерного красителя DCM в растворах и полиметилметакрилате // *Ж. прикл. спектроскопии.* 2004. Т. 71. № 2. С. 179–186.
  39. *Luo Yi, Norman P., Macak P., Agren H.* Solvent-Induced Two-Photon Absorption of a Push-Pull Molecule // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. N 20. P. 4718–4722.
  40. *Чунослова С.С., Светличный В.А., Мешалкин Ю.П.* Определение сечения двухфотонного поглощения дицианометилена-пиранов методом z-сканирования // *Квант. электрон.* 2005. Т. 35. № 5. С. 415–418.
  41. *Oulianov D.A., Tomov I.V., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M.* Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section // *Opt. Commun.* 2001. V. 191. N 3–6. P. 235–243.
  42. *Yang W.Ju., Kim Ch.H., Jeong M.-Yu., Lee S.K., Piao M.Ju., Jeon S.-J., Cho B.R.* Synthesis and Two-Photon Absorption Properties of 9,10-Bis(arylethynyl)-anthracene Derivatives // *Chem. Mater.* 2004. Т. 16. N 14. P. 2783–2789.
  43. *Meyer M., Mialocq J.-C., Perly B.* Photoinduced intramolecular charge transfer and trans-cis isomerization of DCM styrene dye. Picosecond and nanosecond laser spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and nuclear magnetic resonance studies // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. N 1. P. 98–104.
  44. *Maciejewski A., Naskrecki R., Lorenc M., Ziolek M., Karolczak J., Kubicki J., Matysiak M., Szymanski M.* Transient absorption experimental set-up with femto-second time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 555. N 1–3. P. 1–13.
  45. *Светличный В.А., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Латин И.Н.* Наведенное поглощение органических молекул при мощном лазерном возбуждении // *Изв. вузов. Физ.* 2005. Т. 48. № 9. С. 12–16.
  46. *Светличный В.А., Копылова Т.Н.* Генерация замещенных DCM при двухфотонном возбуждении излучением Nd-YAG-лазера наносекундной длительности // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19. № 2–3. С. 130–133.

*V.A. Svetlichnyi, E.A. Vaitulevich, A.P. Lugovskii, M.P. Samtsov, Yu.P. Meshalkin.* **Optical properties of DCM dye and its substitutes under two-photon excitation.**

Optical properties of four (dicyanomethylene)-pyran derivatives were investigated at two-photon excitation by nanosecond Nd-YAG laser radiation (12 ns, 1064 nm). The two-photon absorption (TPA) cross-section of dyes in solutions and polymeric matrix were determined by fluorescence method of the two-quantum standard. Nonlinear limiting and lasing of dye solutions at two-photon excitation were investigated. Distinction of TPA cross-sections determined by a fluorescent method and a direct nonlinear transmission (NLT) method were discussed. The reduce of laser radiation power up to 36% from initial pulse energy was received. The opportunity of use of the investigated dyes for limiting of laser radiation power is considered. Two-photon pumped lasing (TPPL) in spectral area of 648–663 nm for three researched dyes was received and a characteristics of TPPL were investigated. Lasing efficiency more than 1% was achieved.