

В.А. Светличный, Н.Н. Светличная, Е.И. Синченко,  
Е.А. Вайтулевич, И.Н. Лапин

## Оптическое лимитирование наносекундного лазерного излучения полиметиновыми красителями

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

Поступила в редакцию 5.05.2003 г.

Экспериментально исследовано нелинейное поглощение четырех полиметиновых красителей при возбуждении сфокусированным излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера. Продемонстрирован хороший лимитирующий эффект в растворах и полимерной матрице. Получены спектры наведенного поглощения в наносекундном временном диапазоне (pump-probe-эксперимент). Проведено сравнение экспериментальных данных по наведенному поглощению с результатами теоретических квантово-химических расчетов ( $S_1 \rightarrow S_n$  и  $T_1 \rightarrow T_n$  поглощения).

### Введение

Исследование явления оптического лимитирования в различных материалах открывает новые возможности для их применения в качестве ограничителей лазерного излучения для защиты оптических сенсоров, глаз человека и т.д. Среди ряда нелинейных оптических явлений, приводящих к эффективному лимитированию, широко исследуется механизм обратимого насыщаемого поглощения (RSA – reverse saturable absorption). В лимитерах, работающих на RSA, достигаются быстродействие  $< 10^{-9}$  с и высокие коэффициенты ослабления.

По этому механизму лазерное излучение ограничивает целый ряд органических соединений. Наиболее широко исследованы фуллерены, порфирины, фталоцианины [1–6]. Хорошие лимитирующие свойства проявляют и полиметиновые красители [7, 8]. Красители этого обширного класса, используемые для лимитирования, отличаются высокой прозрачностью в видимой области спектра и присутствием сильного наведенного поглощения в широком спектральном диапазоне.

Мы представляем результаты по исследованию лимитирующих свойств четырех полиметиновых красителей в различных растворителях и полимерной матрице. Для объяснения лимитирующего эффекта привлечены результаты экспериментальных спектроскопических исследований, в том числе наведенного поглощения и квантово-химических расчетов.

### 1. Материалы, экспериментальные и теоретические методы исследования

Исследованные полиметиновые красители (рис. 1) были предоставлены НПФ «Альфа-Аконис» (г. Долгопрудный), имели высокую степень чистоты и использовались без дополнительной очистки. Соединения ПЗ и П4, имеющие одинаковые структурные формулы, отличаются способом синтеза.

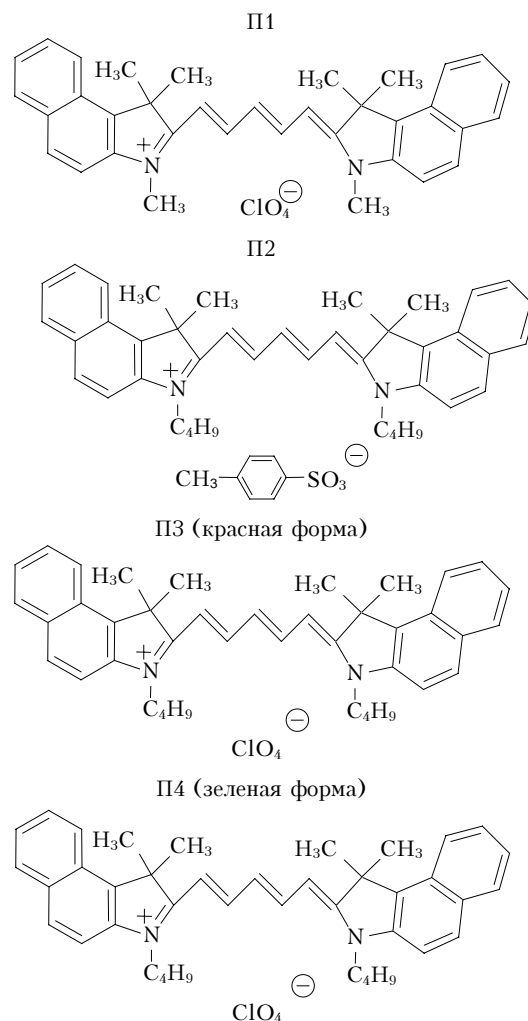


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых молекул

В качестве растворителей применялись пропиленгликолькарбонат (ПГК) фирмы «Aldrich Chemical Co.»

и этиловый спирт (этанол) спектроскопического качества.

Полимерные образцы (полиметилметакрилат (ПММА), допированный красителем) изготавливались на основе метилметакрилата (ММА) фирмы «Merck» по технологии, описанной в [9]. Готовые образцы подвергались ручной шлифовке и полировке.

Концентрация полиметиновых красителей изменялась в пределах  $5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Спектрально-люминесцентные характеристики исследовались по стандартным методикам с использованием спектрофотометра Specord M-40 и спектрофлуориметра Hitachi-850.

Нелинейное пропускание исследовалось на установке, приведенной на рис. 2. Излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм,  $E_{\text{имп}} = 6$  мДж,  $\tau_{1/2} = 6$  нс,  $f = 1$  Гц) фокусировалось длиннофокусной сферической линзой  $F = 350$  мм на кварцевую кювету или полимерный образец толщиной  $L = 5$  мм. Диаметр поперечного сечения пучка накачки на длине кюветы составил 0,5 мм. Плотность мощности возбуждающего излучения изменялась в пределах  $1 \div 400$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\approx 6$  мДж/см<sup>2</sup>  $\div 2,5$  Дж/см<sup>2</sup>), ослабление излучения осуществлялось нейтральными светофильтрами. Энергия прошедшего и падающего на образец излучения измерялась микрокалориметрами КТП-2, калиброванными по калориметру ИМО 2Н. Апертура измерителей превышала размеры сечения падающего на них пучка лазерного излучения на порядок.

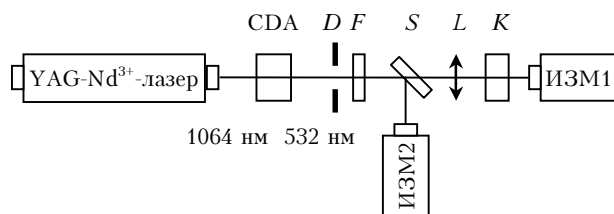


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного поглощения органических молекул: CDA – нелинейный кристалл для генерации 2-й гармоники; D – диафрагма; F – нейтральный светофильтр; S – светоделительная пластина; L – сферическая линза; K – кювета с исследуемым раствором или твердотельный образец; ИЗМ1, ИЗМ2 – микрокалориметры КТП-2

При расчете коэффициента ослабления учитывались отражение от стенок кюветы (поверхности полимерного образца), а также поглощение и рассеяние возбуждающего излучения молекулами растворителя (полимера). Таким образом, за коэффициент ослабления  $KO_W$  принималась величина

$$KO_W = T_0 / T_W,$$

где  $T_0$  – начальное линейное пропускание исследуемого объекта на длине волны возбуждающего излучения (532 нм), измеренное на двухлучевом спектрофотометре (с учетом отражения от поверхности образца и поглощения растворителя);  $T_W$  – нелинейное пропускание образца при плотности

мощности возбуждающего излучения  $W$  с учетом нелинейного поглощения растворителя при этой плотности мощности и отражения от поверхности образца.

Исследования наведенного поглощения осуществлялись на установке лазерного флеш-фотолиза. Растворы полиметиновых красителей возбуждались сфокусированным при помощи цилиндрических линз импульсным излучением эксимерного XeCl-лазера ( $\lambda_r = 308$  нм,  $t_{1/2} = 12$  нс,  $E_{\text{имп}} = 40$  мДж) с плотностью мощности  $20$  МВт/см<sup>2</sup>, что позволяло эффективно заселять возбужденные состояния исследуемых молекул. В качестве зондирующего (пробного излучения) использовалась флуоресценция растворов ряда органических флуорофоров. Возбуждение флуоресценции осуществлялось тем же эксимерным XeCl-лазером. Таким образом, отпала необходимость в синхронизации возбуждающего и пробного пучков. Оптическая линия задержки (1–20 нс) позволяла разделять короткоживущее (существующее только во время действия импульса накачки)  $S_1 \rightarrow S_n$  и долгоживущее (например,  $T_1 \rightarrow T_n$ ) поглощение. Плотность энергии импульса зондирующего излучения не превышала  $1$  мкДж/см<sup>2</sup>. Регистрация спектров осуществлялась при помощи спектрометра фирмы «Реал» (г. Новосибирск) на основе ПЗС-линейки, сопряженного с персональным компьютером. Установка позволяла исследовать наведенное поглощение в спектральном диапазоне 350–650 нм.

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

$$D(\lambda) = \lg[I_{\text{невозб}}(\lambda) / I_{\text{возб}}(\lambda)],$$

где  $I_{\text{невозб}}(\lambda)$  и  $I_{\text{возб}}(\lambda)$  – интенсивность зондирующего излучения с длиной волны  $\lambda$ , прошедшего через невозбужденный и возбужденный образцы.

Квантово-химический расчет красителя П1 проводился по методу ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) со спектроскопической параметризацией [10]. В рамках используемого метода рассчитывались электронные спектры  $S_0 \rightarrow S_n^-$ ,  $S_1 \rightarrow S_n^-$  и  $T_1 \rightarrow T_n^-$  поглощения, а также силы осцилляторов и константы скоростей электронных переходов.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей

Спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых молекул были изучены в двух растворителях – этаноле и ПГК, а также в полимерной матрице ПММА. Стоит отметить, что спектры поглощения и флуоресценции в исследуемых растворителях (матрице) изменяются незначительно. В табл. 1 приведены длины волн поглощения и флуоресценции, а также молярный коэффициент экстинкции и квантовый выход флуоресценции полиметиновых соединений в этаноле.

Таблица 1

## Спектрально-люминесцентные характеристики полиметиновых красителей в этаноле

Соединение	$\lambda_{abs}$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-5}$ , л · М <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	$\lambda_{fl}$ , нм	$\eta_{fl}$ , отн. ед.
П1	678	2,0	727	0,14
П2	680	1,8	760	0,16
П3	683	1,8	753	0,17
П4	683	1,8	743	0,15

Из таблицы видно, что спектральные характеристики всех четырех исследованных молекул близки. Стоит также отметить высокий молярный коэффициент экстинкции [ $\epsilon = (1,8 - 2,0) \cdot 10^5$  л · М<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>] полиметиновых молекул. На рис. 3 показаны экспериментальный спектр поглощения соединения П1 в этаноле (кривая 1) и расчетные максимумы электронных переходов из основного состояния (вертикальные линии), полученные для изолированной молекулы.

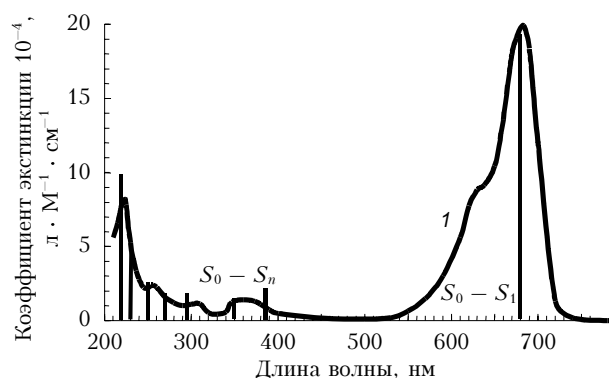


Рис. 3. Спектр поглощения полиметинового красителя П1

Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Максимум длинноволновой полосы поглощения лежит в дальней красной области спектра – 678 нм. Во всей видимой области спектра  $\lambda > 400$  нм поглощение незначительно, невысок и квантовый выход флуоресценции  $\eta_{fl} < 0,2$ , что делает перспективным создание на основе таких соединений лимитеров видимого диапазона спектра.

## 2.2. Наведенное поглощение

На рис. 4 приведена наведенная в течение возбуждающего импульса оптическая плотность для красителей П1 и П3 в спектральной области 360–580 нм. В спектральном диапазоне короче 360 и длиннее 580 нм имеется интенсивное поглощение из основного состояния, что не позволяет регистрировать наведенное поглощение. Видно, что интенсивное наведенное поглощение лежит в интервале длин волн 400–570 нм (кривые 1, 2). Можно выделить два максимума в области 420 и 540 нм. Аналогичные спектры наблюдаются и для соединений П2, П4.

При исследовании наведенного поглощения с использованием линии задержки (15 нс) было обнаружено, что после окончания действия возбу-

ждающего излучения наведенная оптическая плотность  $D$  значительно уменьшается (кривая 3).

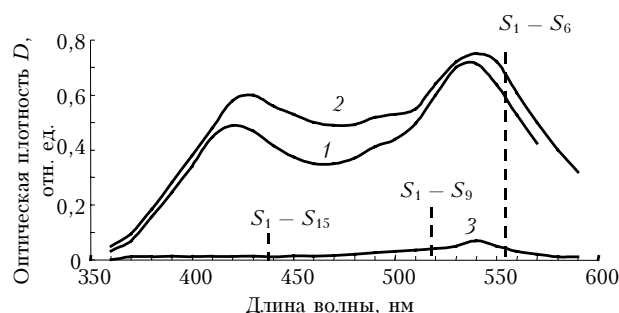


Рис. 4. Наведенное поглощение полиметиновых красителей: вертикальные штриховые линии – расчетные максимумы  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения соединения П1; сплошные кривые – оптическая плотность  $D$ , наведенная излучением ХеСl-лазера в этанольных растворах соединений П1 (1) и П3 (2, 3), измеренная без временной задержки (1, 2) и с задержкой 15 нс (3)

Таким образом, наведенное поглощение, вероятно, возникает в канале синглетных состояний. На это указывают и данные квантово-химических расчетов. Основным каналом дезактивации  $S_1$ -состояния является внутренняя конверсия (константа скорости  $k_{ic} = 6 \cdot 10^8$ ). Вероятности синглет-триплетной конверсии и радиационного перехода  $S_1 \rightarrow S_n$  ниже ( $k_{st} \approx k_r = 2 \cdot 10^8$ ). Кроме того, в исследуемой спектральной области 350–580 нм по данным расчетов отсутствуют интенсивные  $T_1 \rightarrow T_n$ -переходы. Наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных спектров наведенного поглощения. Исследования наведенного поглощения показали, что полиметиновые красители должны обладать хорошими лимитирующими свойствами в спектральной области длиннее 350 нм.

## 2.3. Ограничение оптического ограничения

Для исследования лимитирующих свойств полиметиновых красителей было использовано излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера наносекундной длительности, длина волны которого (532 нм) лежит вблизи максимума наведенного поглощения молекул (540 нм). Линейное пропускание образцов на длине волны возбуждающего излучения составило  $T = (70 \pm 5)\%$ . Установлено, что нелинейное поглощение исследованных соединений начинается при плотностях мощности  $W \ll 1$  МВт/см<sup>2</sup> и к 10 МВт/см<sup>2</sup> коэффициент ослабления достигает 2 и более. В табл. 2 приведены результаты ослабления лазерного излучения в различных растворителях и ПММА при плотности мощности возбуждения 100 и 400 МВт/см<sup>2</sup>. Соединения П1 и П2 подверглись значительному обесцвечиванию в процессе полимеризации, поэтому в табл. 2 отсутствуют данные по лимитирующим свойствам этих молекул в ПММА.

Таблица 2

Ослабление излучения 2-й гармоники YAG-Nd<sup>3+</sup>-лазера (532 нм) полиметиновыми красителями. Линейное пропускание образцов 70%, КО<sub>100</sub>, КО<sub>400</sub> – коэффициенты ослабления при W = 100 и 400 МВт/см<sup>2</sup> соответственно

Соединение	Растворитель (матрица)					
	этанол		ПГК		ПММА	
	КО <sub>100</sub>	КО <sub>400</sub>	КО <sub>100</sub>	КО <sub>400</sub>	КО <sub>100</sub>	КО <sub>400</sub>
П1	7,0	11	5,5	8,0	-	-
П2	7,2	13	7,0	12	-	-
П3	8,1	14	10	14	7,2	14
П4	7,7	14	7,6	12	6,1	10

Наибольший коэффициент ослабления был получен в этанольных растворах. Лучше всех ограничивает лазерное излучение соединение П3 (КО<sub>400</sub> = 14), причем эффективность ограничения практически не зависит от растворителя. Высокий коэффициент ослабления получен для соединения П3 и в ПММА, что очень важно, так как это представляет наибольший интерес с точки зрения создания лимитеров оптического излучения.

Исследована фотостабильность соединения П3 в полимере. При возбуждении излучением с длиной волны 532 нм молекулярная фотостабильность исследуемых соединений составляет  $\approx 10^{-5}$  молекул/фотон. Полимерный образец с красителем П3 был облучен 100 импульсами в частоте 1 Гц с плотностью мощности  $W = 200$  МВт/см<sup>2</sup>, при этом лимитирующие свойства (КО<sub>W</sub>) образца не изменились. Дальнейшее облучение в частоте 1 Гц приводило к образованию микроповреждений на поверхности образца. Дальнейшие исследования были проведены с короткофокусной линзой  $F = 60$  мм. Фокус линзы находился в 5 мм за задней поверхностью образца. Плотность мощности падающего на переднюю поверхность излучения составляла  $W = 100$  МВт/см<sup>2</sup>, а коэффициент ослабления в такой схеме составил КО = 22. При этом разрушения образца не наблюдалось при облучении 500 импульсами в частоте 1 Гц.

### Заключение

Результаты исследования нелинейного поглощения полиметиновых красителей в растворах и ПММА показали, что ограничение лазерного излучения происходит по механизму RSA в канале синглетных состояний. Наибольший коэффициент ослабления излучения с длиной волны 532 нм в схеме с длиннофокусной линзой КО = 14 получен для соединения П3. Высокие значения коэффициента ослабления, слабое линейное и интенсивное наведенное поглощение в диапазоне 400–560 нм исследуемых молекул в растворах и ПММА (соединения П3, П4) делают перспективным их использование для создания широкополосных лимитеров оптического излучения видимого диапазона.

Предполагается провести дальнейшие исследования нелинейных свойств красителей П3 и П4 в растворах и ПММА методами z-скан, а также изучить влияние длины волны возбуждающего излучения на КО.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-02-16901, 02-02-08104 и гранта Президента РФ МК-416.203.02.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-02-16901, 02-02-08104 и гранта Президента РФ МК-416.203.02.

1. Yu. Chen, Song Yinglin, Qu Shiliang, Puoyuan Wang P. Novel metallo-phthalocyanine with high performances for ns optical limiting in solution // Opt. Mater. 2001. V. 18. P. 219–223.
2. Hanack M., Schneider T., Barthe M., Shirk J.S., Flom S.R., Pong R.G.S. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting // Coordinat. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 235–258.
3. Dou K., Sun X., Wang X., Parkhill R., Guo Y., Knobbe E.T. Optical limiting and upconverted luminescence in metalloporphyrin-doped sol-gels // Solid State Commun. 1998. V. 107. № 3. P. 101–106.
4. Qureshi F.M., Martin S.J., Long X., Bradley D.D.C., Henary F.Z., Blau W.J., Smith E.S., Wang C.H., Kar A.K., Anderson H.L. Optical limiting properties of a zinc porphyrin polymer and its dimmer and monomer model compounds // Chem. Phys. 1998. V. 231. P. 87–94.
5. Innocenzi P., Brusatin G., Guglielmi M., Signorini R., Meneghetti M., Bozio R., Maggini M., Scorrano G., Prato M. Optical limiting devices based on C<sub>60</sub> derivatives in sol-gel hybrid organic-inorganic materials // J. of Sol-Gel Scien. and Technol. 2000. V. 19. P. 263–266.
6. Белоусова И.М., Миронова Н.Г., Юрьев М.С. Теоретическое исследование зависимости ослабления импульсного лазерного излучения фуллеренсодержащими растворами от длительности импульса // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91. № 5. С. 874–879.
7. Lim J.H., Przhonska O.V., Khodja S., Yang S., Ross T.S., Hagan P.J., Van Stryland E.W., Bondar M.V., Slominsky Y.L. Polymethine and squarylium molecules with large excited-state absorption // Chem. Phys. 1999. V. 245. P. 79–97.
8. Oulianov D.A., Dvornikov A.S., Rentzepis P.M. Optical limiting and picosecond relaxation of carbocyanines upper electronic states // Opt. Commun. 2002. V. 205. P. 427–436.
9. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Barroso J., Sastre R. Solid-State dye laser based on Coumarin 540A-doped polymeric matrices // Opt. Commun. 1996. V. 130. P. 44–50.
10. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. 265 с.

V.A. Svetlichnyi, N.N. Svetlichnaya, E.I. Sinchenko, E.A. Vaytulevich, I.N. Lapin. **Optical limiting of nanosecond laser emission by polymethine dyes.**

Nonlinear absorption by four polymethine dyes under the excitation focused emission of second harmonic of Nd:YAG laser ( $\lambda = 532$  nm) has been investigated experimentally. Good limiting effect in solution and polymer matrix has been demonstrated. Spectra of reverse saturable absorption in ns temporal range were recorded (pump-probe experiment). Comparison of the experimental data on reverse saturable absorption with the results of theoretical quantum chemical investigation was carried out ( $S_1 \rightarrow S_n$  and  $T_1 \rightarrow T_n$  absorption).